

ΤΟΜΟΣ 35ος

ΜΑΪΟΣ - ΙΟΥΝΙΟΣ - ΙΟΥΛΙΟΣ

ΑΡΙΘΜΟΣ 5-6-7

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΙΣ

VOLUME 35th

MAY - JUNE - JULY 1970

NUMBER 5-6-7

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΟΡΓΑΝΟΝ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Χημικά Χρονικά

Chimika Chronika

ΕΠΙΣΗΜΟΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΝ ὈΡΓΑΝΟΝ
ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ
REVIEW PUBLISHED BY THE ASSOCIATION
OF THE GREEK CHEMISTS

ΔΙΟΙΚΟΥΣΑ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Διευθυντὴς Συντάξεως

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΚΩΝΣΤΑΣ

Μέλη

ΜΙΛΤΙΑΔΗΣ ΒΑΡΝΑΒΑΣ
ΠΑΥΛΟΣ ΔΗΜΟΤΑΚΗΣ
ΠΑΣΧΑΛΗΣ ΜΟΣΧΟΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΟΡΟΣ
ΕΡΝΕΣΤΟΣ ΤΟΥΛΑ

Ἐκ τοῦ Διοικητικοῦ Συμβουλίου

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Γεν. Γραμματεὺς
ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΜΠΟΥΡΑΣ, Ταμίας



ΓΡΑΦΕΙΑ

ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

Ὁδὸς Κάνιγγος 27 (δρόφος 6ος)

Τηλ. 621-524 καὶ 629-266

ΕΤΗΣΙΑΙ ΣΥΝΔΡΟΜΑΙ

I. α) Βιομηχανία, Ὀργανισμοί, Ἐπιχειρήσεις Δρχ.	500
β) Τράπεζαι »	500
γ) Ἰδιώται »	200
δ) Φοιτῆται »	100
II. Ἐξωτερικοῦ \$	12

SUBSCRIPTION

For 1 year \$	12
Single copy \$	1

Correspondence regarding any subject
should be addressed to: «Chimika Chronika»,
27, Kaningos Street, Athens (147), Greece.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ



Σελ.

- ◊ Κ. ΜΠΕΡΚΟΥ, Γ. ΧΑΡΔΑ καὶ Δ.
ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ - ΓΙΑΝΝΑΚΑ-
ΚΗ: Προκαταρκτικὴ μελέτη τῆς
ὕφισταμένης καταστάσεως θρέψεως
τῆς Μηλέας περιοχῶν Ἀρκαδίας
καὶ Λαρίσης 57
- ◊ Δ. Σ. ΙΘΑΚΗΣΙΟΥ καὶ Μ. Π. ΤΣΟΥ-
ΚΑΤΟΥ: Ραδιονουκλεΐδια καὶ ἐπι-
σημασμένοι ἐνώσεις χρησιμοποιού-
μεναι εἰς τὴν πυρηνικὴν ἰατρικὴν. . 66
- ◊ ΓΕΩΡΓΙΑΣ ΜΑΡΓΩΜΕΝΟΥ - ΛΕΩ-
ΝΙΔΟΠΟΥΛΟΥ: Ἡλεκτρονικὸς πα-
ραμαγνητικὸς συντονισμὸς καὶ ὠρι-
σμένοι ἐφαρμογαὶ αὐτοῦ 76



CONTENTS

- ◊ C. BERCOS, G. CARDAS, D. HATJI-
GEORGIOU - GIANNAKAKI: A nutri-
tional survey on apple orchards p. 64
- ◊ G. MARGOMENOU - LEONIDOPOU-
LOU: Principle of electron spin reso-
nance, the basic features of spectro-
meter and some of its applications . . . p. 86

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ ΘΡΕΨΕΩΣ ΤΗΣ ΜΗΛΕΑΣ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΑΡΚΑΔΙΑΣ ΚΑΙ ΛΑΡΙΣΗΣ

Υπό

Κ. ΜΠΕΡΚΟΥ *

Χημικού

Γ. ΧΑΡΔΑ *

Γεωπόνου

Δ. ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ - ΓΙΑΝΝΑΚΑΚΗ *

Χημικού

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐμελετήθη ἡ θρέψις τῆς Μηλέας τῶν περιοχῶν Ἀρκαδίας καὶ Λαρίσης. Ὡς μέθοδος ἐργασίας ἐπροτιμήθη ἡ ἐξέτασις τῆς ὑφισταμένης καταστάσεως θρέψεως γνωστῆς διεθνῶς ὡς Nutritional Survey. Ἡ ἐργασία ἐγένετο ἐπὶ 62 ὄπωρῶνων. Οἱ μηλεῶνες διεχωρίσθησαν εἰς τρεῖς κατηγορίας ἀναλόγως τῆς παραγωγῆς των. Διεπιστώθη σαφῆς διαφορὰ περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς ἄζωτον εἰς τὰς διαφόρους κατηγορίας παραγωγικότητος. Οἱ Μέσοι ὄροι εἰς ἄζωτον τῶν τριῶν κατηγοριῶν ἀνεξαρτήτως τῶν ἐφαρμοζομένων λιπάνσεων εἶναι :

- A) 2,500 γρ. % ξηρᾶς οὐσίας
- B) 2,331 » » » » καὶ
- Γ) 2,687 » » » »

Ἐξ ἄλλου ἡ ἐμφάνισις εἰς μεγάλην κλίμακα εἰς τοὺς ὄπωρῶνας τῶν ἐν λόγῳ περιοχῶν τροφοπενίας Ψευδαργύρου, μὲ τὰς δυσμενεῖς ἐπιπτώσεις ἐπὶ τῆς παραγωγῆς τῶν μῆλων, μᾶς ὠδήγησεν εἰς τὴν ταυτόχρονον διερεύνησιν τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς Ψευδάργυρον.

Οὕτω εὐρέθη, ὅτι ἡ μέση περιεκτικότης τῶν φύλλων εἰς τοὺς μηλεῶνας τῆς Γ' κατηγορίας (15,03 p.p.m.) διαφέρει τῶν ἀντιστοίχων τιμῶν τῆς Α' (19,15 p.p.m.) ὡς καὶ τῆς Β' κατηγορίας (20,26 p.p.m.).

Δὲν εὐρέθη διαφορὰ εἰς τὴν περιεκτικότητα τῶν φύλλων ὡς πρὸς τὰ ἄλλα θρεπτικά στοιχεῖα (P, K, Ca, Mg) μεταξὺ τῶν διαφόρων κατηγοριῶν.

Ἡ λίπανσις τῆς μηλέας, ἔχουσα ὡς σκοπὸν τὴν αὐξήσιν τῆς παραγωγικότητος τῶν δένδρων, ἀπετέλεσεν ἀντικείμενον μελέτης τοῦ Ἰνστιτούτου Ἐδαφολογίας.

Ἐξ ἄλλου ἡ ἐμφάνισις τροφοπενίας ψευδαργύρου μὲ τὰς δυσμενεῖς ἐπιπτώσεις ἐπὶ τῆς παραγωγῆς τῶν μῆλων, μᾶς ἔδωκε τὴν δυνατότητα συγχρόνου μελέτης τῆς ἐν λόγῳ τροφοπενίας. Ἐπιλεγεῖσαι περιοχαὶ διὰ τὴν ἡμετέραν ἔρευναν ἦσαν οἱ Νομοὶ Ἀρκαδίας καὶ Λαρίσης.

Θεωροῦμεν ὑποχρέωσίν μας, ὅπως εὐχαριστήσωμεν τοὺς Διευθυντὰς καὶ Γεωπόνους τῶν Διευθύνσεων Γεωργίας Ἀρκαδίας καὶ Λαρίσης διὰ τὴν συνδρομὴν των εἰς τὰς ἐργασίας ὑπαίθρου.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ὡς μέθοδον ἐργασίας ἐπροτιμήσαμεν τὴν μελέτην τῆς ὑφισταμένης καταστάσεως θρέψεως τῆς μηλέας, γνωστῆς διεθνῶς ὡς Nutritional Survey.¹

* Διευθυνσις : Ἰνστιτούτον Ἐδαφολογίας - Λιπασματολογίας καὶ Κλιματολογίας. Λυκόβρυσις Ἀττικῆς.

Οὕτω κατὰ τὸ 2ον 15νθήμερον Ἰουλίου 1968 ἐπεσκέφθημεν τὰς περιοχὰς Ἀρκαδίας καὶ Λαρίσης καὶ μετὰ τῶν τοπικῶν γεωπόνων προέβημεν εἰς δειγματοληψίαν ἐδάφους καὶ φύλλων ἐκ διαφόρων μηλεῶνων ποικιλίας Delicious. Τὸ αὐτὸ ἐπανελήφθη τὸ 1969 διὰ τὴν περιοχὴν Ἀρκαδίας.

Συγχρόνως ἐλήφθη τὸ ἱστορικὸν ἐκάστου ὄπωρῶνος, ἦτοι αἱ λιπάνσεις τῶν τελευταίων ἐτῶν, αἱ ἀποδόσεις, ἡ ἐμφάνισις τροφοπενιῶν κλπ.

Ἡ φυλλοληψία ἐγένετο ἐκ μὴ καρποφόρων βλαστῶν τῆς περιφέρειας, περὶ τὸ μέσον τῆς κόμης τοῦ δένδρου. Ἐξ ἐκάστου ὄπωρῶνος ἐλήφθησαν δύο σύνθετα ἀντιπροσωπευτικὰ δείγματα. Ἐκαστὸν σύνθετον δεῖγμα ἐσχηματίζετο διὰ φυλλοληψίας ἀπὸ εἴκοσι συνεχόμενα δένδρα τῆς αὐτῆς ἡλικίας, ἐμφάνισεως καὶ καταστάσεως παραγωγῆς. Συγχρόνως ἐγένετο καὶ ἡ δειγματοληψία ἐδάφους^{2,3}.

Οἱ ὑπὸ μελέτην ὄπωρῶνες, ἡλικίας 10 - 16 ἐτῶν, κατετάγησαν εἰς τρεῖς κατηγορίας παραγωγικότητος.

Α' Κατηγορία, ὅταν ἡ ἡρτημένη παραγωγή καθῶς καὶ τοῦ προηγουμένου ἔτους ἐκτιμᾶται ὡς πλησιάζουσα τὴν μείστην δυνατὴν ἀπόδοσιν.

Β' Κατηγορία, όταν ή ηρτημένη παραγωγή καθώς και του προηγούμενου έτους εκτιμάται ως πλησιάζουσα την μέσην απόδοσιν.

Γ' Κατηγορία, όταν ή ηρτημένη παραγωγή καθώς και του προηγούμενου έτους εκτιμάται ως λίαν χαμηλής απόδοσεως (< 50% τής μεγίστης).

Έξυπακούεται, ότι ή εκλογή των δενδροκομείων έγινετο, ώστε αί διαφορετικάί απόδόσεις των να μη όφείλωνται εις φυτοπαθολογικά αίτια ή τοιαύτα άρδεύσεως.

Τά ληφθέντα φύλλα μετεφέρθησαν εις τό έργαστήριον, όπου έπλύθησαν, άπετεφρώθησαν κλπ. συμφώνως πρός τεχνικήν περιγραφείσαν εις προηγούμενην έργασίαν μας⁴. Τό πρώτον έτος έλήφθησαν 31 δείγματα (πίναξ Ι), και τό δεύτερον 59 (πίναξ ΙΙ).

ΠΙΝΑΞ Ι

NUTRITIONAL SURVEY εις την Μηλέαν

1ον έτος πειραματισμού 1968.

Περιεκτικότης φύλλων εις N, P, K, Ca, Mg και Zn

A.A. Δείγματος	Γραμμ. εις 100 γραμ. ξηρών φύλλων					p.p.m. επί ξηράς βάσεως Zn
	N	P	K	Ca	Mg	
Μηλεώνες Α' Κατηγορίας						
1	2,370	0,181	1,622	1,708	0,474	13,6
2	2,425	0,155	1,174	1,568	0,480	13,8
3	2,325	0,170	—	1,252	0,242	15,0
4	2,350	0,146	2,268	1,822	0,295	15,8
5	2,275	0,139	1,916	1,324	0,452	16,4
6	2,525	0,180	2,034	1,580	0,317	16,9
7	2,550	0,224	1,134	2,150	0,456	17,6
8	2,300	0,158	1,720	1,394	0,322	32,8
9	2,425	0,200	2,462	0,918	0,462	14,9
10	2,350	0,240	1,408	2,136	0,450	13,4
11	2,400	0,192	1,876	1,535	0,736	13,1
12	2,425	0,170	1,604	1,560	0,666	11,0
13	2,990	0,166	2,032	2,024	0,306	180*
Μηλεώνες Β' Κατηγορίας						
1	2,200	0,231	2,462	2,528	0,467	9,6
2	2,200	0,161	1,564	1,444	0,389	10,6
3	2,230	0,184	1,956	1,286	0,636	10,6
4	2,130	0,145	1,564	2,040	0,355	14,9
5	2,375	0,164	1,994	1,238	0,350	16,0
6	2,350	0,210	1,564	1,782	0,452	16,8
7	2,255	0,150	1,036	1,870	0,224	17,2
8	2,255	0,187	1,720	2,130	0,314	20,2
9	2,230	0,170	1,056	1,905	0,503	22,0
10	2,230	0,166	1,670	1,870	0,230	48,0
11	2,275	0,204	2,268	1,670	0,434	24,3
Μηλεώνες Γ' Κατηγορίας						
1	1,875	0,181	1,838	1,320	0,328	11,6
2	2,160	0,181	1,838	1,444	0,389	16,2
3	1,905	—	1,564	2,426	0,362	18,2
4	1,930	0,175	1,446	1,438	0,617	23,6
5	1,790	0,246	1,956	1,670	0,398	15,4
6	2,115	0,200	1,876	1,830	0,602	9,1
7	2,075	0,181	1,622	1,790	0,432	9,1

* Δενδροκομείον ψεκασθέν διά $Zn_3SO_7 \cdot 7H_2O$. Δέν έλήφθη ύπ' όσιν διά τόν ύπολογισμόν του μέσου όρου.

ΠΙΝΑΞ ΙΙ

NUTRITIONAL SURVEY εις την Μηλέαν.

2ον έτος πειραματισμού 1969

Περιεκτικότητες εις N, P, K, Ca, Mg και Zn

A.A. Δείγματος	Γραμμ. εις 100 γραμ. ξηρών φύλλων					p.p.m. επί ξηράς βάσεως Zn
	N	P	K	Ca	Mg	
Μηλεώνες Α' Κατηγορίας						
1	2,790	0,209	1,681	1,258	0,347	22,0
2	2,720	0,196	2,170	1,292	0,300	83,2*
3	2,765	0,185	1,769	1,240	0,354	83,2*
4	2,625	0,185	1,730	1,080	0,380	18,8
5	2,530	0,192	1,730	1,026	0,390	28,6
6	2,275	0,192	2,028	1,488	0,324	20,0
7	2,115	0,189	1,642	0,968	0,337	20,4
8	2,720	0,209	1,393	1,202	0,398	37,2
9	2,765	0,204	1,422	1,182	0,378	22,8
10	2,580	0,199	1,681	1,004	0,360	22,0
11	2,670	0,177	1,642	1,008	0,364	17,0
12	2,510	0,194	1,779	1,236	0,343	20,0
13	2,650	0,200	1,681	1,052	0,337	17,2
14	2,135	0,171	1,339	0,976	0,428	19,6
15	2,510	0,175	1,369	1,004	0,394	16,0
16	2,550	0,200	1,774	0,910	0,341	40,0
17	2,650	0,156	1,535	0,828	0,254	23,2
18	2,530	0,174	1,906	0,990	0,360	18,0
19	2,650	0,180	1,975	1,278	0,359	38,0
20	2,860	0,196	1,965	—	—	49,3
21	2,230	0,156	1,281	1,074	0,233	10,0
22	2,255	0,180	1,735	0,858	0,521	11,8
23	2,950	0,186	1,623	1,002	0,348	17,8
24	2,345	0,216	2,114	1,036	0,367	16,2
25	2,905	0,216	1,975	1,036	0,366	15,4
26	2,485	0,191	2,346	1,134	0,361	17,5
27	2,370	0,216	2,297	—	—	14,0
Μηλεώνες Β' Κατηγορίας						
1	2,255	0,204	1,955	1,482	0,326	36,4
2	2,370	0,175	2,053	0,804	0,340	31,2
3	2,510	0,169	2,053	0,964	0,350	39,0
4	2,205	0,174	0,997	1,020	0,366	25,8
5	2,205	0,173	1,105	1,101	0,428	21,2
6	2,555	0,196	2,444	0,974	0,322	12,8
7	2,530	0,190	2,502	0,896	0,192	13,6
8	2,370	0,190	2,043	1,072	0,339	18,0
9	2,510	0,200	1,564	0,944	0,402	17,0
10	2,555	0,210	1,681	1,210	0,394	11,4
11	2,670	0,234	2,116	0,896	0,306	7,0
12	2,720	0,228	1,975	1,276	0,394	76,8*
13	2,090	0,163	1,202	0,893	0,389	43,9
14	2,115	0,151	1,173	0,946	0,374	15,1
15	2,510	0,157	1,515	0,918	0,311	13,9
16	2,440	0,162	1,476	0,674	0,337	15,8
Μηλεώνες Γ' Κατηγορίας						
1	2,090	0,185	1,955	1,396	0,395	54
2	2,040	0,199	2,028	1,530	0,410	59,2*
3	2,670	0,174	1,808	1,064	0,422	21,2
4	2,230	0,180	1,417	0,904	0,337	26,4
5	2,300	0,180	1,417	1,258	0,398	12,4
6	2,275	0,185	1,417	1,024	0,383	12,4
7	2,115	0,190	1,320	1,402	0,416	13,2
8	2,370	0,190	1,447	0,978	0,356	14,0
9	2,255	0,174	1,232	0,786	0,312	12,4
10	2,205	0,156	0,934	0,796	0,279	15,6
11	2,230	0,180	2,346	0,842	0,312	13,2
12	2,000	0,191	2,063	1,334	0,349	10,0
13	1,950	0,191	2,190	0,980	0,352	16,0
14	1,950	0,174	1,838	1,146	0,328	17,0
15	2,530	0,200	1,862	1,048	0,416	16,3
16	1,930	0,216	1,349	1,106	0,206	14,6

Είς την πρώτην κατηγορίαν κατετάγησαν συνολικώς 26 μηλεῶνες, ἐνῶ εἰς τὴν δευτέραν καὶ τρίτην 21 καὶ 15 ἀντιστοιχῶς.

Ἡ ἀνάλυσις τοῦ ἄζωτου εἰς τὰ φύλλα ἐγένετο κατὰ Kjeldahl, ὁ δὲ προσδιορισμὸς φωσφόρου καὶ καλίου διὰ ξηρᾶς καύσεως. Κατόπιν ἐκχυλίσεως τῆς λαμβανομένης τέφρας προσδιορίζετο ὁ φωσφόρος διὰ βαναδικοῦ ἀμμωνίου χρωματομετρικῶς εἰς Beckman B Spectrofotometer, τὸ δὲ κάλι φλογοφωτομετρικῶς.⁵ Εἰς τὸ αὐτὸ ὠσαύτως ἐκχύλισμα προσδιορίζετο τὸ ἀσβέστιον καὶ μαγνήσιον μετὰ Titriplex III (Versenate),⁶ ὁ δὲ ψευδάργυρος διὰ διθειζόνης. Διὰ τὰς ἀναλύσεις ἐδαφῶν ἐχρησιμοποιήθησαν αἱ συνήθεις ἀναλυτικαὶ μέθοδοι.^{8,9,10}

Ἰδιαιτέρως ἀναφέρομεν, διὰ τὸν ἐκχυλιζόμενον κατὰ Olsen φωσφόρον, ὅτι ἐχρησιμοποιήθη ἡ μέθοδος τοῦ μολυβδαϊνικοῦ ἀμμωνίου μετὰ ἀναγωγικὸν τὸ ἀσκορβικὸν ὀξύ.¹¹

ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τὰ ἐδάφη, ὅπου καλλιεργοῦνται οἱ ὑπὸ μελέτην μηλεῶνες, εἶναι ἀλλοῦβια κυρίως πηλώδη καὶ ἀμμοπηλώδη, καθὼς καὶ τινὰ ἀργιλοπηλώδη καὶ ἀμμοαργιλοπηλώδη. Ἔχουν ἴχνη ἢ στεροῦνται τελείως CaCO₃. Ἡ εἰς ὀργανικὴν οὐσίαν περιεκτικότης εἰς τὸν πρῶτον ἐδαφικὸν ὀρίζοντα εἶναι συνήθως 1,5%, ἐνῶ εἰς τὸν δευτέρον ὀρίζοντα 1%, ἥτοι εὐρίσκονται ἐντὸς τῶν συνήθων ὀρίων τῶν γεωργικῶν μας ἐδαφῶν. Τὸ pH κυμαίνεται ἀπὸ 4,9 ἕως 8,1 (πίνακες IV, V, VI).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΑΝΑΛΥΣΕΩΣ ΤΩΝ ΦΥΛΛΩΝ

Ἐκ τῆς γενομένης στατιστικῆς ἐπεξεργασίας (P = 5%) μεταξὺ τῶν τριῶν κατηγοριῶν δένδρων Α, Β καὶ Γ προέκυψε σημαντικὴ διαφορὰ περιε-

κτικότητος τῶν φύλλων εἰς ἄζωτον, ὡς ἐμφαίνεται¹ εἰς τὸν πίνακα III καὶ τὰ σχεδιαγράμματα.¹²

Τὸ δεύτερον ἔτος αἱ τιμαὶ τῆς περιεκτικότητος τῶν φύλλων εἰς Ν ἐμφανίζονται ὑψηλότεραι. Ὅμοίως εὐρέθη ὅτι ἡ μέση περιεκτικότης τῶν φύλλων εἰς Ζn εἰς τὴν Γ' κατηγορίαν διαφέρει τῆς περιεκτικότητος τῶν Α καὶ Β. Αἱ διαφοραὶ αὗται δὲν εὐρέθησαν στατιστικῶς σημαντικαί. Δέον νὰ σημειωθῇ, ὅτι ἡ μέση περιεκτικότης εἰς Ζn τῶν φύλλων τῆς Γ' κατηγορίας εὐρίσκεται εἰς τὸ ὄριον, ὅπου συνήθως ἐκδηλοῦται ἡ τροφοπενία (15,4 p.p.m., Χημικὰ Χρονικὰ, Νοέμβρ. - Δεκέμβρ. 1969)⁴.

Ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων εἰς Ρ, Κ καὶ Μg δὲν διαφέρει οὐσιωδῶς εἰς τὰς διαφόρους κατηγορίας τῶν δένδρων καὶ μεταξὺ τῶν δύο ἐτῶν.

Ἀντιθέτως ἡ περιεκτικότης εἰς ἀσβέστιον παρουσιάζει διαφορὰς μεταξὺ τῶν δύο ἐτῶν. Τοῦτο δύναται νὰ συσχετισθῇ μετὰ τὰς ὑπερβολικὰς βροχοπτώσεις εἰς τοὺς μηλεῶνας τὸν χειμῶνα τοῦ 1969.

ΣΥΓΚΡΙΣΙΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΚ ΤΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ (ΠΙΝΑΞ ΙΧ)

1) Ἄζωτον. Ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων μηλέας εἰς ἄζωτον διὰ σκοποῦς φυλλοδιαγνωστικῆς, ἀναφέρεται ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν.

Ὁ Kenworthy (1961) τοποθετεῖ τὸ Optimum εἰς τὸ ὕψος 2,33%, ὁ Blasberg (1957) 1,8% ἕως 2,2%, τὰ δὲ ὄρια διὰ τὰς πλείστας ποικιλίας περιλαμβάνονται μεταξὺ 2,00 καὶ 2,2%.¹ Ἡμεῖς διαπιστοῦμεν ὅτι εἰς τὴν ποικιλίαν Delicious τῶν ὑπὸ μελέτην περιοχῶν, ἡ περιεκτικότης τῶν φύλλων εἰς Ν τῆς Γ' Κατηγορίας εἶναι ἀνεπαρκής. Οὕτω δέον ὅπως αὐξηθῇ ἡ ἄζωτοῦχος λίπανσις, ὥστε ἡ περιεκτικότης τοῦ στοιχείου νὰ ἀνέλθῃ τοῦλάχιστον εἰς 2,4% (Πίναξ III).

Π Ι Ν Α Ξ Ι Ι Ι

Μέσοι ὄροι τῶν περιεκτικότητων τῶν φύλλων εἰς Ν, Ρ, Κ, Ca, Μg, Ζn κατὰ κατηγορίαν καὶ τυπικὰ σφάλματα αὐτῶν

Κατηγορία	Γ ρ α μ . % ἐ π ἰ ξ η ρ ᾶ ς β ἄ σ ε ω ς										p.p.m. ἐπὶ ξηρᾶς βάσεως	
	Ἄζωτον		Φωσφόρος		Κάλιον		Ἀσβέστιον		Μαγνήσιον		Ψευδάργυρος	
	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου	Μέσος ὄρος	Τυπικὸν σφάλμα μέσου ὄρου
ΕΤΟΣ 1958												
A	2,440	0,051	0,179	0,008	1,771	0,118	1,613	0,099	0,435	0,040	16,19	1,60
B	2,248	0,021	0,179	0,008	1,714	0,134	1,797	0,115	0,396	0,036	19,10	3,22
Γ	1,978	0,052	0,194	0,011	1,734	0,072	1,703	0,141	0,447	0,044	14,74	1,99
ΕΤΟΣ 1969												
A	2,561	0,044	0,183	0,014	1,762	0,054	1,086	0,031	0,358	0,039	22,11	1,89
B	2,413	0,048	0,186	0,006	1,859	0,118	1,005	0,048	0,348	0,013	21,47	2,89
Γ	2,196	0,053	1,185	0,011	1,664	0,099	1,084	0,059	0,354	0,016	15,33	1,12

ΠΙΝΑΞ IV

Αναλυτικά δεδομένα δειγμάτων εδαφών όπωρώνων Ν.Σ. Μηλέας

Α' Κατηγορία όπωρώνων

A/A	Αριθμός Μητρώου δειγματος εδάφους	Βάθος εις cm.	Χαρακτηρισμός εκ μηχ. αναλ.	CaCO ₃ %	pH 1:2,5	Χοῦμος %	Αφομοιώσιμος P. κατά Olsen p.p.m.
1	71957	0 - 30	L	ίχνη	6,1	1,55	5,8
		30 - 60	SCL	»	6,5	1,26	3,8
2	71981	0 - 30	SL	0	5,4	1,38	28,2
		30 - 60	SL	0	6,0	0,70	2
3	72012	0 - 30	SL	0	7,0	1,10	23,6
		30 - 60	SL	ίχνη	7,8	0,56	3,8
4	71954	0 - 30	L	ίχνη	6,5	0,98	12,4
		30 - 60	CL	»	6,3	0,28	4
5	72027	0 - 30	L	ίχνη	7,8	0,96	14
		30 - 60	CL	0	6,2	0,56	4
6	72015	0 - 30	L	0	5,8	1,79	36
		30 - 60	CL	0	6,4	0,70	4
7	71974	0 - 30	SL	0	5,6	2,33	80
		30 - 60	SL	ίχνη	6,5	0,70	56,8
8	72006	0 - 30	L	ίχνη	7,6	1,38	42,4
		30 - 60	SL	»	8,1	0,56	4
9	71988	0 - 30	SL	0	4,9	1,10	60,8
		30 - 60	L	0	5,2	0,70	12,8
10	71966	0 - 30	L	ίχνη	6,1	1,68	50,8
		30 - 60	L	0	6,7	1,40	24,8
11	72000	0 - 30	SL	0	5,3	1,38	56,8
		30 - 60	SCL	ίχνη	7,1	0,56	16
12	67021	0 - 30	SL	0	7,3	1,38	—
13	67431	0 - 30	L	0	6,5	2,52	52
14	65830	0 - 30	SL	0	7,6	1,93	29
15	63015	0 - 30	SL	0	6,7	2,00	23,4
16	65803	0 - 30	L	0	7,3	1,79	38,8
17	65815	0 - 30	SL	0	7,6	1,93	23,6
18	67432	0 - 30	L	0	7,0	4,94	36,6
19	65802	0 - 30	CL	0	7,3	1,26	10,0
20	71969	0 - 30	L	ίχνη	6,4	1,68	22,4
		30 - 60	L	0	6,5	1,56	5,0
21	72024	0 - 30	L	0	6,0	2,33	60
		30 - 60	L	0	6,5	0,96	4
22	65823	0 - 30	SL	ίχνη	6,5	2,24	40
23	65817	0 - 30	L	ίχνη	6,5	1,93	31,4
24	65834	0 - 30	L	ίχνη	6,3	2,52	27,2
25	63021	0 - 30	L	ίχνη	7,1	1,68	40
26	65804	0 - 30	L	0	6,3	2,21	40

Εκ του παρατιθεμένου πίνακος λιπάνσεων διαπιστώνται ή μεγαλύτερα χρήσις άζωτούχων λιπασμάτων εις τὰ δενδροκομεία τής Α' και Β' Κατηγορίας. (Πίναξ VII).

2) Κάλιον και Μαγνήσιον. Η περιεκτικότης των εις τὰ φύλλα δέν μεταβάλλεται οδισωδώς από του ένός έτους εις τὸ άλλο, ως και μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών παραγωγής τής μηλέας.

Συγκρίνοντας τās εύρεθείσας τιμάς πρὸς τās του πίνακος XI συμπεραίνομεν, ότι παρουσιάζουν χαμηλήν περιεκτικότητα εις Κάλιον και Μαγνήσιον μόνον εις ποσοστά 8% και 7% αντίστοιχως.

3) Άσβέστιον. Εκ τής αναλύσεως των φύλλων συγκριτικῶς πρὸς τās τιμάς του πίνακος IX προκύπτει ότι τὰ 26% των δειγμάτων παρουσιάζουν τιμάς περιεκτικότητος του άσβεστιου μικρότερας του 1% ήτοι χαμηλοτέρας τής αναφερομένης εις τήν διεθνή βιβλιογραφίαν.¹

Ο προσδιορισμός του pH (1:2,5) του αντίστοιχου επιφανειακού στρώματος εδάφους δίδει τιμάς 4,9 έως 8,1. Τὸ CaCO₃ έλλείπει, ένίοτε δέ γίνεται χρήσις θεϊκής άμμωνίας. Εις τās περιπτώσεις ταύτας περιλαμβάνονται και τина δενδροκομεία εμφανίζοντα τοξικότητα μαγγανίου.¹³

4) Φωσφόρος. Η περιεκτικότης του εις τὰ φύλλα δέν παρουσιάζει διαφοράς εις τās διαφόρους κατηγορίας των δένδρων, επί πλέον δέ εύρίσκεται εις ποσότητας θεωρουμένης υπό τής διεθνούς βιβλιογραφίας ως ίκανοποιητικας.^{1,14,15} Τούτο παρατηρείται άσχετῶς τής προστεθείσης ποσότητος φωσφόρου κατά τὰ δύο τελευταία έτη, δύναται δέ νά αποδοθῆ εις τὸς κάτωθι λόγους.

α) Έχει προστεθῆ υπερβολική ποσότης φωσφορικών λιπασμάτων κατά τὰ προηγούμενα έτη, μέρος τής όποιας παρέμεινε άφομοιώσιμον υπό των δένδρων.

Π Ι Ν Α Ξ V

*Αναλυτικά δεδομένα δειγμάτων εδαφών όπωρώνων Ν.Σ. Μηλέας

Β' Κατηγορία όπωρώνων

A/A	Αριθμός Μητρώου δείγματος εδάφους	Βάθος εις cm.	Χαρακτηρισμός έκ μηχ. αναλ.	CaCO ₃ %	pH 1 : 2,5	Χούμος %	*Αφομοιώσιμος P κατά Olsen p.p.m.
1	71963	0 - 30	L	0	5,8	1,96	72
		30 - 60	CL	0	6,8	1,40	20,2
2	72009	0 - 30	SCL	ίχνη	6,2	2,21	8
		30 - 60	SCL	»	6,4	1,38	1,6
3	72018	0 - 30	SL	0	5,3	0,84	16
		30 - 60	SCL	0	5,5	0,56	< 4
4	72003	0 - 30	L	0	6,2	2,33	60
		30 - 60	CL	0	6,6	0,70	10
5	71972	0 - 30	SL	0	6,3	1,54	28,4
6	71997	0 - 30	L	0	6,1	1,93	>80
		30 - 60	L	0	7,0	0,70	30
7	71987	0 - 30	L	ίχνη	5,5	1,93	73,6
8	63829	0 - 30	CL	6,7	8,1	1,12	55,4
9	63028	0 - 30	SL	0	7,5	0,63	40
10	65811	0 - 30	L	0	4,6	1,65	16
11	63020	0 - 30	CL	0	6,7	3,85	42,6
12	67428	0 - 30	L	0	5,8	4,08	24
13	67029	0 - 30	SL	0	7,7	1,65	39,6
14	67434	0 - 30	L	0	7,1	2,0	29
15	65837	0 - 30	SL	ίχνη	6,8	0,98	31,4
16	63019	0 - 30	L	ίχνη	6,0	1,45	12,6
17	72030	0 - 30	L	0	6,4	1,30	< 4
18	63031	0 - 30	L	0	6,3	1,26	46
19	71973	0 - 30	L	ίχνη	5,7	2,21	23,8
20	67032	0 - 32	L	0	7,8	1,79	—
21	—	—	—	—	—	—	—

Π Ι Ν Α Ξ VI

*Αναλυτικά δεδομένα δειγμάτων εδαφών όπωρώνων Ν.Σ. Μηλέας

Γ' Κατηγορίας όπωρώνων

A/A	Αριθμός Μητρώου δείγματος εδάφους	Βάθος εις cm.	Χαρακτηρισμός έκ μηχ. αναλ.	CaCO ₃ %	pH 1 : 2,5	Χούμος %	*Αφομοιώσιμος P κατά Olsen p.p.m.
1	71960	0 - 30	CL	ίχνη	6,4	1,68	13,3
		30 - 60	CL	0	6,5	1,26	3,8
2	71977	0 - 30	SL	ίχνη	7,7	1,38	27,0
		30 - 60	SCL	»	7,7	0,70	3,8
3	71984	0 - 30	SCL	ίχνη	7,3	1,38	57,6
		30 - 60	SCL	9,4	7,8	0,84	5
4	71976	0 - 30	SL	0,8	7,8	1,24	80,6
5	71994	0 - 30	L	0	7,2	1,93	19,0
		30 - 60	CL	0	6,9	0,70	6,6
6	72031	0 - 30	L	0	5,4	1,38	<4
7	65826	0 - 30	L	6,2	8,0	1,68	12,6
8	67031	0 - 30	L	0	7,8	1,79	8
9	67027	0 - 30	L	0	7,4	2,32	33,4
10	67022	0 - 30	SC	4	8,1	1,52	29
11	67028	0 - 30	SL	0	7,9	0,84	>40
12	67030	0 - 30	L	0	7,6	1,38	26,7
13	71991	0 - 30	L - CL	0	6,8	1,65	6,4
		30 - 60	SCL	0	6,8	0,56	4
14	72023	0 - 30	L	0,4	8,1	1,10	10
15	—	—	—	—	—	—	—

ΠΙΝΑΞ VII

Παραγωγής και εφαρμοσθείσας λιπάνσεως κατά κατηγορίαν όπωρώνος

A/A	Αριθμός μητρώου δείγματος εδάφους	Εφαρμοσθείσα λιπάνσις εις λιπαντικές μονάδας/Δ. Έτη 1968 - 69	Παραγωγή χλ.γρ./Δ
Μηλεώνες Α' Κατηγορίας			
1	71957	1,4 - 0, 6 - 0	400
2	71981	0 - 0 - 0	385
3	72012	1 - 0, 75 - 0,75	150
4	71954	1,6 - 0, 90 - 0,90	200
5	72027	6,3 - 4,5 - 0	375
6	72015	1 - 0, 45 - 0,45	200
7	71974	2,2 - 2 - 0	400
8	72006	0,8 - 0, 8 - 1,25	300
9	71988	1,4 - 0, 2 - 1,25	300
10	71966	2,2 - 1, 2 - 1	250
11	72000	1,2 - 0,9 - 0,9	200
12	67021	0,7 - 0,6 - 0	350
13	67431	0,5 - 0,6 - 0	300
14	65830	0 - 0 - 5	150
15	63015	0,8 - 0,8 - 0,7	300
16	63803	2,3 - 2,0 - 0	400
17	65815	2,1 - 1,0 - 1	150
18	67432	0,8 - 0,5 - 0	230
19	65802	0,7 - 0,45 - 1	250
20	65823	0,5 - 0,5 - 0,6	200
21	65817	0,5 - 0,3 - 0	200
22	65834	0,5 - 0,1 - 0,1	200
23	63021	1,0 - 0,6 - 0	180
24	71969	0,7 - 0,45 - 1	250
25	72024	0,7 - 0,45 - 1	250
62	65804	1,0 - 0,6 - 0	400
Μηλεώνες Β' Κατηγορίας			
1	71963	2, 1 - 1 - 1	100
2	72009	1, 2 - 0, 8 - 0, 75	72
3	72018	1, 5 - 2, 15 - 3, 45	100
4	72003	1, 4 - 0, 8 - 1, 5	200
5	72027	0,5 - 1,2 - 0	100
6	71997	0, 8 - 0, 4 - 0, 35	30
7		0,8 - 0,6 - 0,6	260
8	71987	0,5 - 0,7 - 0	100
9	63829	1,0 - 0,5 - 0,1	180
10	67032	0,6 - 0,4 - 0	17
11	63028	0,5 - 1,2 - 0	10
12	65811	0,6 - 0,4 - 0	00
13	63020	1,1 - 0,7 - 0,7	150
14	67428	0,6 - 0,7 - 0,5	100
15	67029	0,5 - 0,6 - 0,5	100
16	67434	0,2 - 0,5 - 0,5	80
17	65837	0,8 - 0,8 - 0,4	180
18	63019	0,2 - 0,5 - 0	100
19	63031	1 - 1 - 1,2	120
20	72030	0,2 - 0,5 - 0	100
21	71973		
Μηλεώνες Γ' Κατηγορίας			
1	71960	0,5 - 0 - 0	30
2	71977	0 - 0 - 0	80
3	71984	0 - 0 - 0	80
4	71976	0 - 0 - 0	80
5	71994	0,6 - 0,6 - 1,5	50
6	72031	0 - 0 - 0	25
7		0 - 0 - 0	80
8	65806	0,3 - 0,6 - 0	100
9	67031	0,4 - 0,7 - 0	80
10	77027	0,2 - 0,5 - 0,5	80
11	67022	0,2 - 0,3 - 0,3	60
12	67028	0,15 - 0,3 - 0,2	75
13	67039	0,15 - 0,2 - 0,2	80
14	71991	0,6 - 0,6 - 1,5	80
15	72823	0 - 0 - 0	80

ΠΙΝΑΞ VIII

Σύγκρισις μεταξύ του εκχυλιζομένου εκ του εδάφους Ρ κατά Olsen και του Ζn του προσληφθέντος υπό των δένδρων. Όπωρώνες με εμφανή συμπτώματα τροφопενίας Ζn.

A/A	Περιεκτικότητα των φύλλων εις Ζn p.p.m. επί ξ.β.	Εκχυλιζόμενος Ρ κατά Olsen εκ του εδάφους p.p.m.
1	10,9	42,4
2	15,4	60,8
3	13,2	60,0
4	11,4	28,4
5	7,0	>80
6	15,1	23,8
7	12,4	57,6
8	13,2	>80
9	13,2	19
10	9,1	>40
11	9,1	26,7
12	9,6	>40
13	10,6	>40
14	11,6	40
15	11,6	12,6
16	13,6	10,2
17	13,8	>40
18	14,5	16
19	15,0	29
20	10	10
21	14	14

β) Η μηλέα ίσως έχει δυνατότητας χρησιμοποίησης μορφών φωσφόρου του εδάφους μη άφομοιωσίμους υπό άλλων φυτών.

5) Ψευδάργυρος. Η τροφопενία του ψευδαργύρου παρατηρείται κυρίως εις τα δένδρα της Γ' Κατηγορίας, όπου κατά μέσον όρον ή περιεκτικότης του στοιχείου τούτου είναι χαμηλή. Βεβαίως χαμηλή περιεκτικότης εις ψευδάργυρον των φύλλων εύρεθη και εις τους μηλεώνες της Α' και Β' Κατηγορίας, χωρίς να προκαλέση εισέτι την εμφάνισιν των τυπικών συμπτωμάτων και την μείωσιν της παραγωγής.

Στατιστική επεξεργασία έγινεντο όπως διαπιστωθή ή τυχόν αλληλεπίδρασις των διαφόρων θρεπτικών στοιχείων εις τα φύλλα μεμονωμένως ή καθ' ομάδας. Ουδέμια επί του προκειμένου σχέσις εύρεθη.

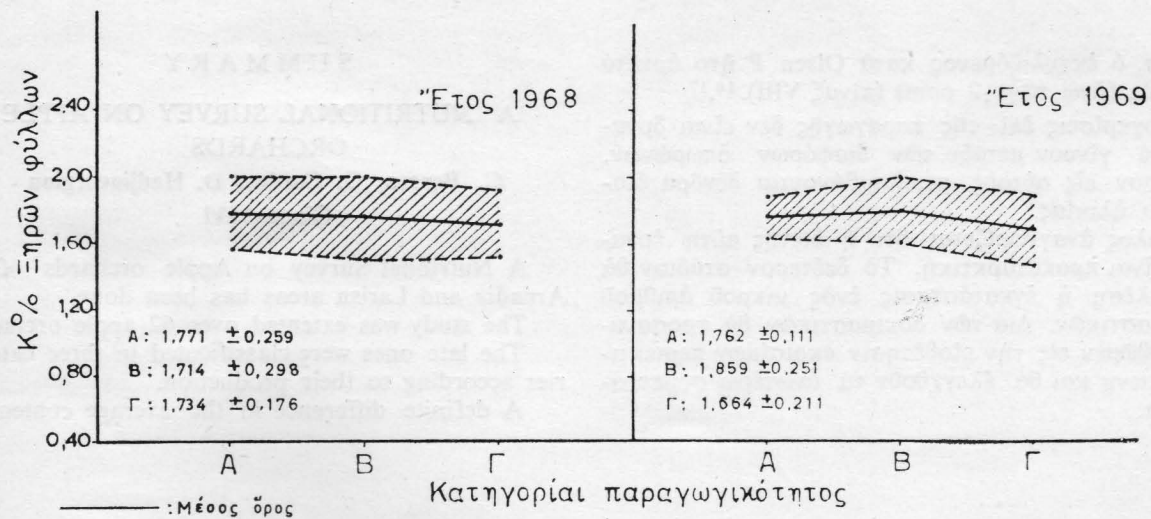
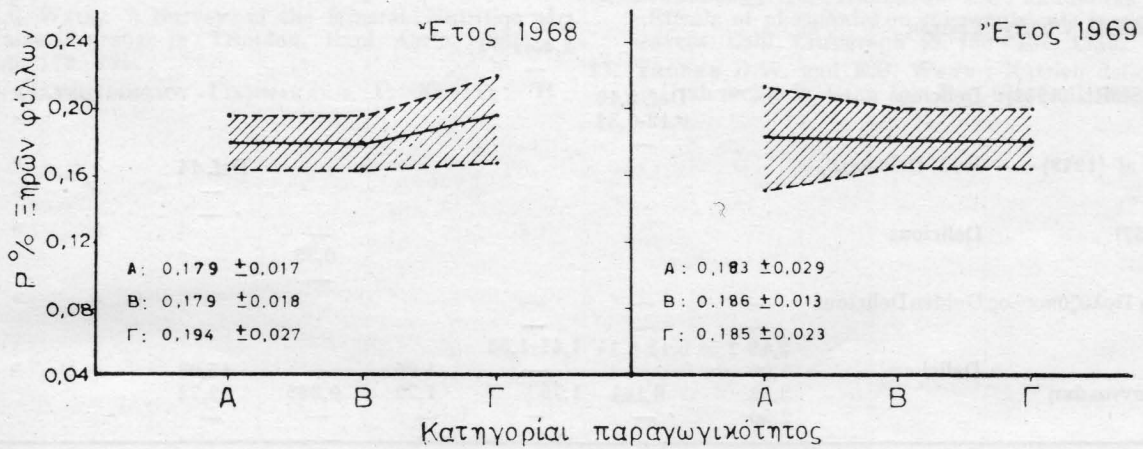
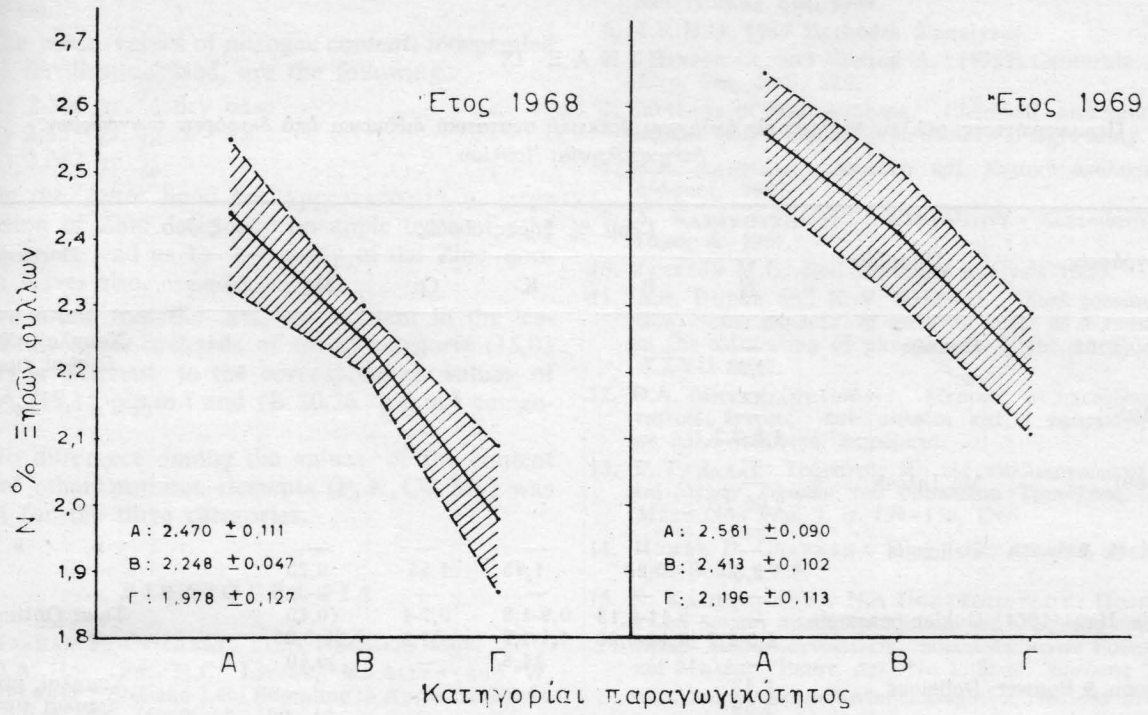
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΕΙΣ ΤΟ ΕΔΑΦΟΣ Ρ ΚΑΤΑ OLSEN

Τα επιφανειακά δείγματα των εδαφών των αντίστοιχων όπωρώνων ανέλύθησαν προς προσδιορισμόν του Ρ κατά Olsen.

Ός προκύπτει εκ των πινάκων αναλύσεων των εδαφών (πίνακες IV, V, VI) ή ποσότης του εκχυλιζομένου Ρ κατά Olsen ποικίλλει από 4 - 80 p.p.m.

Δέν παρατηρούνται διαφοραί εκχυλιζομένου εκ του εδάφους Ρ εις τας διαφόρους κατηγορίας παραγωγής της μηλέας. Εις τας περιπτώσεις, αί όποια παρουσιάζουν χαμηλήν συγκέντρωσιν Ζn εις τα

Διακύμανοις τῆς περιεκτικότητος τοῦ Ν, Ρ, Κ, εἰς τὰ φύλλα
κατὰ κατηγορίας παραγωγικότητος



— : Μέσος ὄρος
 - - - : Ὁρια ἐμπιστοσύνης διὰ P = 5 %

Π Ι Ν Α Ξ Ι Χ

Περιεκτικότητες φύλλων Μηλέας εις ανόργανα θρεπτικά συστατικά διδόμενα υπό διαφόρων συγγραφέων.
Δειγματοληψία Ιουλίου

Συγγραφέας	Ποικιλία	Γραμ. % ξηράς ουσίας					ἐπι ξ. βάσ.	Παρατηρήσεις
		N	P	K	Ca	Mg	Zη p.p.m.	
Kenworthy (1961)	Γενικῶς	— 2,33	—	—	—	—	—	Χαμηλαί, μέσαι και ὕψηλαί τιμαί
Blasberg (1957)	»	— 1,8-2,2	—	—	—	—	—	» » »
Oberly (1969)	Mc Intosh	— 2,00-2,2	—	—	—	—	—	» » »
Thomas, Mack & Smith (1953)	Delicious	— 2,3	— 0,28	— 1,85	— 1,44	— 0,25	—	» » »
Gruppe & de Haas (1961)	Golden pearmain	— 2,5-2,7	— 0,11-0,13 0,13-0,20	— 0,9-1,3 1,4-1,7 >1,8	— 0,7-1 >1,0	— <0,15 0,25-0,35 >0,40	—	Τιμαί Optimum
Van der Boon & Pouwer	Delicious	— 2,13 2,59	—	—	—	—	—	Χαμηλαί, μέσαι και ὕψηλαί τιμαί
D. Boynton-G.H. Oberly	Γενικῶς	—	—	Def. (1 1,25-1,50	—	—	—	» » »
Walrath & Smith (1952)	Delicious	—	Def. 0,10 0,12-0,39	—	—	—	—	» » »
Thomas et al (1949)	Red Delicious	—	—	—	—	—	Def. 14	» » »
Eggert (1957)	Delicious	—	—	—	—	— 0,35	—	» » »
Καπετανάκη Πολυζόπουλος	GoldenDelicious	— 2,49-2,58	— 0,13-0,14	— 1,41-1,53	—	—	—	» » »
Μπέρκος - Χάρδας - Γιαννακάκη	Delicious	— 2,09 2,33 2,50	— — 0,184	— — 1,75	— 1,06 1,70	— — 0,389	— 15,03 19,72	» » »

φύλλα, ὁ ἐκχυλιζόμενος κατὰ Olsen P ἦτο ἀρκετὰ ὕψηλός (ἄνω τῶν 10 ppm) (πίναξ VIII).^{16,17}

Συγκρίσεις ἐπὶ τῆς παραγωγῆς δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ γίνουσι μεταξὺ τῶν διαφόρων ὁπωρώνων, ἐφ' ὅσον εἰς αὐτοὺς περιλαμβάνονται δένδρα διαφόρου ἡλικίας.

Τέλος ἀναγνωρίζεται ὅτι ἡ διαιτηθὴ αὕτη ἐργασία εἶναι προκαταρκτικὴ. Τὸ δευτερον στάδιον θὰ ἀποτελέσῃ ἡ ἐγκατάστασις ἑνὸς μικροῦ ἀριθμοῦ δοκιμαστικῶν. Διὰ τῶν δοκιμαστικῶν θὰ προσανατολισθῶμεν εἰς τὴν υἰοθέτησιν «κρισίμων περιεκτικότητων» καὶ θὰ ἐλεγχθοῦν τὰ ἀνωτέρω συμπεράσματα.

SUMMARY

A NUTRITIONAL SURVEY ON APPLE ORCHARDS

C. Bercos, G. Cardas, D. Hadjigeorgiou - Giannakaki

A Nutritional Survey on Apple orchards of the Arcadia and Larisa areas has been done.

The study was extended over 62 apple orchards. The late ones were classified in three categories according to their production.

A definite difference in the average content of

nitrogen in the leaves among these three categories was found.

The mean values of nitrogen content, independent of the fertilisation used, are the following.

- A) 2,500 gr. % dry base
- B) 2,331 gr. % » »
- C) 2,087 gr. % » »

On the other hand the appearance in a large extension of Zinc deficiency on apple trees of the above areas lead us to the study of the Zinc content in leaves also.

We found that the average content in the leaves of the apple orchards of the C category (15,03 p.p.m) is different to the corresponding values of the A (19,15 p.p.m.) and (B 20,26 p.p.m.) categories.

No difference among the values of the content in the other nutrient elements (P, K, Ca, Mg) was found for the three categories.

BΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. NORMAN F. CHILDERS: Fruit Nutrition 1966.
2. D.A. HOLLAND, R.C. LITTLE, M. ALLEN and W. DELMOTT: Soil and Leaf Sampling in Apple Orchards. J. Hort. Sci. (1967) 42, 403 - 17.
3. C.C. WEIR: A Survey of the Mineral Nutrition of Valencia orange in Trinidad. Expl. Agric. (1965) I p.p. 179 - 184.
4. Δ. ΧΑΤΖΗΓΕΩΡΓΙΟΥ - ΓΙΑΝΝΑΚΑΚΗ, Γ. ΧΑΡΑΑΣ: 'Η

τροφοπενία Ζn εις την Μηλέαν. Χημ. Χρονικά Τόμ. 34ος Νοεμβρ. Δεκ. 1969.

5. I.R.H.O. 1967 Méthodes d'analyses.
6. JOHNSON CL. and ULRICH A.: (1959) California Agric. Exp. Sta. Bull. 766.
7. Methods of Soil Analysis. Chemical and microbiological properties. Americ. Society of Agronomy 1965.
8. Κ.Α. ΑΛΕΞΙΑΔΗ: Φυσική και Χημική ανάλυσις τοῦ ἔδαφους. 1967.
9. Δ. ΚΑΤΑΚΟΥΖΗΝΟΥ: 'Εδαφολογία - Λιπασματολογία, Τόμος Α' 1967.
10. JACKSON M.L.: Soil Chemical analysis 1958.
11. A.S. DURGE and K. V. PALIWAL: Short communication. Some aspects of ascorbic acid as a reductant in the estimation of phosphorus. Plant and Soil. Vol. XXVII 1967.
12. Θ.Α. ΜΗΤΑΚΙΑΝΗΣ (1963): Μερικὲς στοιχειώδεις στατιστικὲς ἔννοιες καὶ μέθοδοι καὶ ἡ ἐφαρμογὴ τους σὲ ἀπλᾶ γεωργικὰ πειράματα.
13. Γ. ΓΑΒΑΛΑΣ: Τοξικότης Μπ εις καλλιεργούμενα φυτὰ ἐπὶ ὀξίνων ἔδαφῶν τοῦ ὄροπεδίου Τριπόλεως. Χρον. Μπενακίου Τόμ. 7. σ. 139 - 150, 1966.
14. HOMER D. CHAPMAN: Diagnostic Criteria of Plants and Soils, 1966.
15. Κ. ΚΑΠΕΤΑΝΑΚΗ, Ν.Α. ΠΟΛΥΖΟΠΟΥΛΟΥ: Προκαταρκτικὴ δοκιμὴ προσανατολισμοῦ ὡς πρὸς τὰς «ὀριακὰς τιμὰς» φυλλοδιαγνωστικῆς ποικιλιῶν τινῶν Ροδακινέας καὶ Μηλέας. 'Επιστ. Δελ. No 1 Σταθ. 'Ερεῦνης 'Εδαφ. καὶ Λιπασμ. Θεσσαλονίκης. Περίοδος 1961 - 65 σ. 47-54.
16. LABANLUSKA C.K., EMBLETON T.W. and SONES W.W. «Effects of phosphates on micronutrients in avocado leaves». Calif. Citrograph 43, 133 - 134, 1958.
17. THORNE D.W. and F.B. WANN: Nutrien deficiencies in Utah orchards. Utah Agr. Exp. Sta. Bull. 338, 1950.

ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΕΪΔΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΣΗΜΑΣΜΕΝΑΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΜΕΝΑΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΠΥΡΗΝΙΚΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗΝ

Υπό

Δ. Σ. ΙΘΑΚΗΣΙΟΥ* και Μ. Π. ΤΣΟΥΚΑΤΟΥ**

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ ἀνακάλυψις καὶ ἡ δυνατότης εὐκόλου παραγωγῆς ραδιονουκλεϊδίων, ἐν συνδυασμῷ πρὸς τὴν ἀνάπτυξιν τῶν χρωματογραφικῶν μεθόδων καὶ τὴν βελτίωσιν τοῦ φασματογράφου μάζης, ἀνέτρεψαν τὰς μεθόδους ἐρεύνης πολλῶν συστημάτων καὶ ἔδωσαν μεγίστην ὄθησιν εἰς τὴν λύσιν πολλαπλῶν θεμάτων σχετικῶν μὲ τὴν Βιολογίαν, Φυσιολογίαν, Χημείαν, Φυσικὴν, Βιομηχανίαν κ.λ.π. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι, δι' αὐτῶν, ἐδόθη ἡ δυνατότης χρησιμοποίησεως, ἀνιχνεύσεως καὶ παρακολουθήσεως τῆς πορείας στοιχείων ἢ ἐνώσεων εἰς ποσότητος ἴχνους, διὰ μέσου ὀλοκλήρου σειρᾶς χημικῶν μεταβολῶν.

Ἡ χρῆσις τῶν ραδιονουκλεϊδίων διὰ βιολογικὰ πειράματα *in vivo* καὶ *in vitro* ἀπέδειξεν, ὅτι ταῦτα εἶναι ἄριστα μέσα βιολογικῆς ἐρεύνης καὶ ὅτι πολλὰ ἐξ αὐτῶν ἔχουν τὴν ἰκανότητα νὰ συγκεντροῦνται ἐκλεκτικῶς εἰς ὀρισμένα σημεῖα τοῦ ἀνθρώπινου σώματος, μὲ ἀποτέλεσμα τὴν δυνατότητα μελέτης ἢ ἠθελημένης ἀκτινοβολήσεως διαφόρων ὀργάνων. Οὕτω τὰ ραδιονουκλεΐδια εἰσήχθησαν εἰς τὴν Ἰατρικὴν διὰ διαγνωστικούς καὶ θεραπευτικούς σκοποὺς καὶ ἀνεπτύχθη ἡ νέα εἰδικότης, τῆς πυρηνικῆς ἰατρικῆς καὶ νέον εἶδος φαρμάκων, τὰ «Ρ α δ ι ο φ ἄ ρ μ α κ α», περιέχοντα ραδιονουκλεΐδια.

Γενικὰ περὶ Ραδιοφαρμάκων

Ἡ καταλληλότης ἑνὸς ραδιοφαρμάκου δι' ὀρισμένην διαγνωστικὴν ἢ θεραπευτικὴν χρῆσιν κρίνεται κυρίως βάσει :

Τῆς ταχείας καὶ οἰκονομικῆς μεθόδου παρασκευῆς.

Τῆς βιολογικῆς δράσεως.

Τοῦ φυσικοῦ καὶ τοῦ βιολογικοῦ χρόνου ἡμιζωῆς.

Τῆς φύσεως καὶ τῆς ἐνεργείας τῶν ἐκπεμπομένων ἀκτινοβολιῶν.

Τῆς τοξικότητος.

* Δρ. Ραδιοφαρμακοποιὸς Παν. Ἀθηνῶν, Ἐπιστήμων τοῦ Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος».

** Πυρηνικὸς Χημικός. Προϊστάμενος Ὑγειοφυσικῆς. Κ.Π.Ε. «Δημόκριτος», Μ. Sc. Παν. Iowa, Ph. D. Παν. Michigan.

Τῆς χημικῆς, ραδιοχημικῆς καὶ ραδιονουκλεϊδικῆς καθαρότητος.

Τῆς εἰδικῆς ραδιενεργείας.

Ἡ ἀναγκαιότης ἐκπληρώσεως πολλῶν προϋποθέσεων διὰ τὴν χρησιμοποίησιν ἑνὸς ραδιοφαρμάκου συνετέλεσεν, ὥστε ἐκ τῶν 1000 περίπου μέχρι σήμερον ἀνακαλυφθέντων ραδιονουκλεϊδίων ὀλίγα μόνον νὰ εἶναι δυνατόν νὰ χρησιμοποιηθοῦν εἰς θεραπευτικὰς ἢ διαγνωστικὰς ἐφαρμογὰς ὑπὸ στοιχειακὴν μορφήν ἢ ὑπὸ μορφήν ἐπισημασμένων ἐνώσεων.

Τὰ κυριώτερα ἐξ αὐτῶν εἶναι :

^3H , ^{14}C , ^{22}Na , ^{51}Cr , ^{85}Kr , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{125}I , ^{131}I , ^{132}I , ^{197}Hg , ^{203}Hg , $^{113\text{m}}\text{In}$ κλπ.

Σημαντικὴν ὄθησιν εἰς τὴν χρησιμοποίησιν βραχυβίων ραδιονουκλεϊδίων ἔδωσεν ἀναπτυχθεῖσα μέθοδος παραγωγῆς πολλῶν ἐξ αὐτῶν διὰ «γεννητριῶν». Αὗται εἶναι εἰδικαὶ στήλαι, τύπου χρωματογραφίας, εἰς τὰς ὁποίας συγκρατεῖται ὑπὸ εἰδικῆς συνθήκας πρώτη ὕλη ἀκτινοβοληθεῖσα καὶ μετατραπέῖσα εἰς σχετικῶς μακρόβιον ραδιονουκλεΐδιον. Ἐκ τῆς στήλης διὰ καταλλήλου ἐκλούσεως λαμβάνεται τὸ ἀντίστοιχον θυγατρικὸν βραχύβιον ραδιονουκλεΐδιον εἰς τὸν τόπον τῆς χρησιμοποίησεώς του καὶ κατὰ τὴν ἐπιθυμητὴν χρονικὴν στιγμήν.

Σήμερον χρησιμοποιοῦνται αἱ κάτωθι γεννήτριαι παραγωγῆς βραχυβίων ραδιονουκλεϊδίων :

$^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc} (^8) // ^{132}\text{Te} - ^{132}\text{I} (^9) // ^{113}\text{Sn} - ^{113\text{m}}\text{In} (^{10}) //$
 $^{87}\text{Y} - ^{87\text{m}}\text{Sr} (^9) // ^{137}\text{Cs} - ^{137}\text{Ba} (^{11}) // ^{68}\text{Ge} - ^{68}\text{Ga} (^9) //$
 $^{103}\text{Pd} - ^{103\text{m}}\text{Rh} (^{10}).$

Ἐξ ὀρισμοῦ τὰ ραδιοφάρμακα πρέπει νὰ παρουσιάζουν τοιαύτην βιολογικὴν δράσιν, ὥστε δι' αὐτῶν νὰ εἶναι δυνατὴ ἡ διάγνωσις καὶ ἡ θεραπεία. Ἡ διὰ τῶν ραδιοφαρμάκων θεραπεία στηρίζεται εἰς τὴν δι' ἀκτινοβολήσεως καταστροφὴν ἢ ἐλάττωσιν τοῦ ρυθμοῦ πολλαπλασιασμοῦ τῶν παθολογικῶν κυττάρων.

Ἡ διὰ τῶν ραδιοφαρμάκων διάγνωσις στηρίζεται α) εἰς τὴν ἀνιχνεύσιν καὶ ἀπεικόνισιν τῆς κατανομῆς *in vivo* τῆς ραδιενεργείας ραδιοφαρμάκου γ ἀκτινοβολίας, τῇ βοηθείᾳ εἰδικῶν ὀργάνων (σπινθηρογράφοι) β) εἰς τὴν μελέτην τῆς λειτουργ-

γικής καταστάσεως τών ὀργάνων καὶ τών ἰστών τοῦ σώματος διὰ παρατηρήσεων *in vivo* ἢ *in vitro* (ἐπὶ τοῦ αἵματος ἢ ἄλλων δειγμάτων) τοῦ τρόπου προσλήψεως, διανομῆς, ἀποβολῆς καὶ ἐκκρίσεως ραδιοφαρμάκων γ) εἰς τὸν ἔλεγχον *in vitro*, τῇ χρήσει ραδιονουκλεϊδίων, τῆς δομῆς βιολογικῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν.

Ἐκ τῆς χρήσεως τών ραδιοφαρμάκων καὶ τῆς μελέτης τῆς συμπεριφορᾶς τῶν προέκυψεν, ὅτι τὰ χρησιμοποιούμενα *in vivo* διὰ διαγνωστικούς σκοποὺς πρέπει νὰ περιέχουν ραδιονουκλεϊδία μικροῦ χρόνου ἡμιζωῆς ἐκπέμποντα ἀκτινοβολίας καταλλήλου φύσεως καὶ ἐνεργείας. Οὕτω μόνον αἱ ἀκτίνες γ καὶ X ὡς καὶ αἱ ἀκτίνες γ, αἱ ὁποῖαι προέρχονται ἐκ τῆς ἐξαυλώσεως τών ποζιτρονίων, εἶναι ὠφέλιμοι ἀκτινοβολοῦντες. Ἀντιθέτως αἱ ἀκτίνες β, τὰ ἠλεκτρῶνα μετατροπῆς (C.E.) καὶ τὰ φωτόνια χαμηλῆς ἐνεργείας ἀπορροφῶνται ἐντὸς τών ἰστών καὶ οὐδεμίαν πληροφορίαν παρέχουν ἀπὸ πλευρᾶς ἐξωτερικῆς ἀνίχνευσεως, ἐνῶ ἀντιθέτως δι' αὐτῶν αὐξάνεται ἢ εἰς τὸν ἀσθενῆ χορηγούμενη δόσις ραδιενεργείας.

Ὅμοιως κατὰ τὰς σπινθηρογραφήσεις ἔχει ἀποδειχθῆ ὅτι τὰ χαμηλῆς ἐνεργείας γ ραδιονουκλεϊδία (π.χ. ^{125}I , 0,027 MeV) πλεονεκτοῦν ἔναντι τών ὑψηλῆς ἐνεργείας τοιούτων (π.χ. ^{131}I , 0,364 MeV). Τοῦτο συμβαίνει, διότι λόγω καλύτερας γεωμετρικῆς ἀναλύσεως καθίσταται δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις ἀκόμη καὶ μικρῶν ἀνωμαλιῶν τών ὀργάνων, καὶ διότι ἐπιτυγχάνεται καλύτερα ἀνίχνευσις ἐπιφανειακῶν ἀνωμαλιῶν, λόγω μεγαλύτερας ἀπορροφῆσεως, ὅτε ἀποφεύγεται ἡ ἐπικάλυψις τῆς ἀνωμαλίας τών ὀργάνων ὑπὸ ἀκτινοβολίας προερχομένης ἐκ τῆς ὀπισθίας πλευρᾶς τούτων.

Διὰ τοῦ ὄρου φυσικὸς χρόνος ἡμιζωῆς ἢ ὑποδιπλασιασμοῦ ($T_{1/2}$) ραδιοφαρμάκου καθορίζεται τὸ χρονικὸν διάστημα ἐντὸς τοῦ ὁποίου διασπᾶται τὸ 50 % τών ραδιενεργῶν πυρήνων. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω προκύπτει ὅτι ὁ ^{197}Hg ($T_{1/2}$ 65 ὄραι, E.C., γ 0,077 MeV) πλεονεκτεῖ ἔναντι τοῦ ^{203}Hg ($T_{1/2}$ 47 ἡμ., β⁰ 2,21 MeV καὶ γ 0,279 MeV). Διὰ τὰ βιολογικῶς χρησιμοποιούμενα ραδιονουκλεϊδία ὑφίστανται οἱ ὄροι βιολογικὸς χρόνος ἡμιζωῆς, διὰ τοῦ ὁποίου καθορίζεται τὸ ἥμισυ τοῦ χρόνου παραμονῆς ραδιονουκλεϊδίου ἢ ἐπισημασμένης ἐνώσεως ἐντὸς τοῦ ὄργανισμοῦ καὶ ἀποτελεσματικὸς χρόνος ἡμιζωῆς, ὁ ὁποῖος συνδυάζει τὸν φυσικὸν καὶ βιολογικὸν χρόνον ἡμιζωῆς. Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καθίσταται φανερόν ὅτι δὲν ἀποτελεῖ πάντοτε μειονέκτημα ὁ μέγιστος χρόνος ἡμιζωῆς ἐνός ραδιονουκλεϊδίου, ἐφ' ὅσον τοῦτο δύναται νὰ χρησιμοποιηθῆ εἰς ἐπισημασμένας ἐνώσεις, ἐχούσας σύντομον βιολογικὴν τοιαύτην.

Γενικὰ περὶ Παρασκευῆς καὶ Χρήσεως Ἐπισημασμένων Ἐνώσεων

Τὰ διάφορα ὑπὸ τῆς Ραδιοφαρμακευτικῆς χρησιμοποιούμενα ραδιονουκλεϊδία λαμβάνονται, ὡς

ἤδη ἔχομεν ἀναφέρει, μετὰ ἀκτινοβόλησιν καταλλήλων στόχων εἰς πυρηνικούς ἀντιδραστήρας, κύκλωτρα κλπ. Ἐν συνεχείᾳ ὁ ἀκτινοβοληθεὶς στόχος ὑφίσταται χημικὴν ἐπεξεργασίαν πρὸς λήψιν τών ραδιονουκλεϊδίων εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν χημικὴν μορφήν, ἐκ τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἡ βιολογικὴ δρᾶσις τῶν.

Κατωτέρω παρατίθεται πίναξ τών κυριωτέρων εἰς τὴν Ραδιοφαρμακευτικὴν χρησιμοποιουμένων ραδιονουκλεϊδίων καὶ παρέχονται δι' ἕκαστον στοιχεῖα σχετικὰ μὲ τὸν ἀκτινοβολουόμενον στόχον, τὴν μέθοδον παραγωγῆς, τὴν χημικὴν μορφήν κλπ.

Πρὸς διεύρυνσιν τών φαρμακολογικῶν δυνατοτήτων τών ραδιονουκλεϊδίων κατέστη ἀναγκαῖα ἡ σύνθεσις ἐπισημασμένων ραδιοφαρμάκων, δηλ. ἐνώσεων εἰς τὸ μόριον τών ὁποίων ὑφίστανται ἔν ἢ περισσότερα ραδιονουκλεϊδία. Κατὰ τὴν ἀνάπτυξιν νέων ἐπισημασμένων ραδιοφαρμάκων ἀκολουθοῦνται γενικῶς δύο τρόποι :

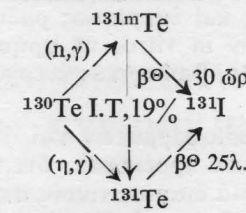
Ὁ πρῶτος στηρίζεται εἰς τὴν ἐπινόησιν νέων ἀντιδραστηρίων, τὴν ἐπισήμανσιν τούτων διὰ ραδιονουκλεϊδίων καὶ τὴν μελέτην τοῦ μεταβολισμοῦ καὶ τῆς φαρμακολογικῆς συμπεριφορᾶς τούτων εἰς ζῷα. Κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἔχουν παρασκευασθῆ πλῆθος ἐνώσεων, ὅπως π.χ. ὑπὸ τοῦ Winter (¹³) τὸ Urocon ^{-131}I καὶ τὸ Diodrast ^{-131}I , ὑπὸ τῶν Blau καὶ Bender (¹⁴) τὰ ἐπισημασμένα διὰ ^{203}Hg καὶ ^{197}Hg διουρητικά κ.λ.π.

Ὁ δεῦτερος στηρίζεται εἰς τὴν κατάλληλον, διὰ ραδιονουκλεϊδίου ἐπισήμανσιν ἐνώσεως γνωστῆς βιολογικῆς δράσεως. Τοῦτο δυνατόν νὰ ἐπιτευχθῆ :

α) Δι' ἀντικαταστάσεως ἐνός ἀτόμου ἐκ τοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως ὑπὸ ραδιονουκλεϊδίου τοῦ ἰδίου στοιχείου, π.χ. ἡ ἀντικατάστασις τοῦ Co τῆς κυανοκοβαλαμίνης μὲ ^{57}Co . Ἐκ τῶν βιολογικῶς ἐνεργῶν οὐσιῶν περιωρισμένος μόνον ἀριθμὸς εἶναι δυνατόν νὰ ἐπισημανθῆ διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ καὶ νὰ χρησιμοποιηθῆ *in vivo* πρὸς διάγνωσιν ἢ θεραπείαν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι ἡ πλειονότης τούτων ἀποτελεῖται ἐξ C, H, O, N, S καὶ P, δηλ. στοιχείων μὴ περιλαμβανόντων ραδιονουκλεϊδία μὲ κατάλληλον γ ἀκτινοβολίαν.

β) Δι' ἀντικαταστάσεως ἐνός ἀτόμου ἐκ τοῦ μορίου τῆς ἐνώσεως ὑπὸ ραδιονουκλεϊδίου ἄλλου στοιχείου συγγενοῦς χημικῆς συμπεριφορᾶς, οὕτως ὥστε νὰ μὴ ἐπέλθῃ μεγίστη ἀλλαγὴ εἰς τὴν χημικὴν καὶ βιολογικὴν συμπεριφορὰν τῆς ἐνώσεως, π.χ. πρὸς καθορισμὸν τῆς ἐξωκυτταρικῆς κατανομῆς τοῦ χλωρίου χρησιμοποιοῦνται τὰ ἰόντα ^{82}Br (¹⁵). Ὅμοιως πρὸς καθορισμὸν τοῦ ἀνταλλαξίμου καλίου εἰς τὸν ἄνθρωπον ἔχει χρησιμοποιηθῆ ἀντὶ τοῦ καλίου τὸ ^{86}Rb (¹⁶).

γ) Διὰ καταλλήλου ἐπισημασσεως τῆς ἐνώσεως μὲ ξένον πρὸς αὐτὴν ραδιονουκλεϊδίου, οὕτως ὥστε ἢ προκύπτουσα ἐπισημασμένη ἔνωσις νὰ εἶναι σταθερὰ εἰς τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος, νὰ ἔχη ἐνδιαφέρουσαν βιολογικὴν συμπεριφορὰν καὶ νὰ πληροῖ τοὺς ὄρους ἀσφαλείας, οἱ ὁποῖοι ἀπαιτοῦνται διὰ τὰ *in vivo* χορηγούμενα ραδιοφάρμακα.

Ραδιονουκλεϊδιον	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολούμενος στόχος	Φυσική αφθονία %	Μέθοδος παραγωγής	Ραδιονουκλεϊδικαι άκαθαρσίαι
^{131}I	8,06 ήμ.	Te μεταλ., TeO_2 $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ^{235}U (έμπλ. 93 %)	34,48		$^{120}\text{Te}(n,\gamma)$ ^{121}Te , $^{122}\text{Te}(n,\gamma)$ ^{123m}Te , $^{124}\text{Te}(n,\gamma)$ ^{125m}Te , $^{126}\text{Te}(n,\gamma)$ ^{127}Te , $^{128}\text{Te}(n,\gamma)$ ^{129m}Te , ^{129}Te
^{59}Fe	45,6 ήμ.	Fe_2O_3 (έμπλ. 80%) Μεταλ. Co	0,33 100 3,66	$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)$ ^{59}Fe $^{59}\text{Co}(n,p)$ ^{59}Fe $^{62}\text{Ni}(n,\alpha)$ ^{59}Fe	$^{54}\text{Fe}(n,\gamma)$ ^{55}Fe , $^{54}\text{Fe}(n,p)$ ^{54}Mn , $^{54}\text{Fe}(n,\alpha)$ ^{51}Cr , $^{56}\text{Fe}(n,p)$ ^{56}Mn $^{59}\text{Co}(n,\gamma)$ ^{60}Co , $^{59}\text{Co}(n,\alpha)$ ^{56}Mn $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)$ ^{63}Ni , $^{58}\text{Ni}(n,\gamma)$ ^{59}Ni $^{58}\text{Ni}(n,p)$ ^{58}Co , $^{58}\text{Ni}(n,\alpha)$ ^{55}Fe , $^{60}\text{Ni}(n,p)$ ^{60}Co , $^{61}\text{Ni}(n,p)$ ^{61}Co $^{64}\text{Ni}(n,\gamma)$ ^{65}Ni .
^{28}Mg	20,9 ώρ.		7,42 11,17 100	$^6\text{Li}(n, \alpha)$ ^3H $^{26}\text{Mg}(^3\text{H}, p)$ ^{28}Mg $^{27}\text{Al}(\alpha, 3p)$ ^{28}Mg	
^{32}P	14,45 ήμ.	έρυθρός P Θείον Πενταθειούχον Νά- τριον	100 95	$^{31}\text{P}(n,\gamma)$ ^{32}P $^{32}\text{S}(n,p)$ ^{32}P	$^{31}\text{P}(n,p)$ ^{31}Si $^{34}\text{S}(n,\gamma)$ ^{35}S , $^{33}\text{S}(n,p)$ ^{33}P
^{42}K	12,5 ώρ.	K_2CO_3 , KHCO_3	6,88 0,64 100	$^{41}\text{K}(n,\gamma)$ ^{42}K $^{42}\text{Ca}(n,p)$ ^{42}K $^{45}\text{Sc}(n,\alpha)$ ^{42}K	$^{41}\text{K}(n,\alpha)$ ^{38}Cl $^{43}\text{Ca}(n,p)$ ^{43}K , $^{44}\text{Ca}(n,\gamma)$ ^{45}Ca $^{44}\text{Ca}(n,p)$ ^{44}K , $^{46}\text{Ca}(n,\gamma)$ ^{47}Ca $^{48}\text{Ca}(n,\gamma)$ ^{49}Ca $^{45}\text{Sc}(n,\gamma)$ ^{46}Sc $^{45}\text{Sc}(n,p)$ ^{45}Ca
^{82}Br	36 ώρ.	NH_4Br , BaBr_2 , KBr	49,48	$^{81}\text{Br}(n,\gamma)$ ^{82}Br	$^{79}\text{Br}(n,\gamma)$ ^{80m}Br & ^{80}Br
^{51}Cr	27,8 ήμ.	^{50}Cr έμπλ. 90—98 % K_2CrO_4 Cr_2O_3 έμπλ. 85—90 %	4,31 83,76 5,82	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)$ ^{51}Cr $^{52}\text{Cr}(n,2n)$ ^{51}Cr $^{54}\text{Fe}(n,\alpha)$ ^{51}Cr	$^{54}\text{Fe}(n,\gamma)$ ^{55}Fe , $^{54}\text{Fe}(n,p)$ ^{54}Mn $^{56}\text{Fe}(n,p)$ ^{56}Mn , $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)$ ^{59}Fe

Συνέχεια εκ τής σελ. 59

Ραδιονουκλειδίου	Χρόνος ημιζωής	Ακτινοβολούμενος στόχος	Φυσική αφθονία %	Μέθοδος παραγωγής	Ραδιονουκλειδικοί άκαθαρσίαι
^{58}Co	72 ήμ.	Μέταλ. Ni Ni_2O_3 , NiO	67,88	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	$^{58}\text{Ni}(n,\gamma)^{59}\text{Ni}$, $^{58}\text{Ni}(n,\alpha)^{55}\text{Fe}$, $^{60}\text{Ni}(n,p)^{60}\text{Co}$, $^{61}\text{Ni}(n,p)^{61}\text{Co}$, $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$, $^{62}\text{Ni}(n,\alpha)^{59}\text{Fe}$, $^{64}\text{Ni}(n,\gamma)^{65}\text{Ni}$
			100	$^{59}\text{Co}(n,2n)^{58}\text{Co}$	
^{60}Co	5,25 έτη	Κοβάλτιον		$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	
			69,09	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}(n,\gamma)^{66}\text{Cu}$
^{64}Cu	12,8 ώρ.	CuSO_4 CuO, μεταλ. Cu, ZnO	48,89	$^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69m}\text{Zn}$ & ^{69}Zn
^{18}F	109,7 λεπ.	Li_2CO_3	7,42 99,76 0,2 100	$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ άκολ. $^{16}\text{O}(^3\text{H},p)^{18}\text{F}$ $^{18}\text{O}(p,n)^{18}\text{F}$ $^{19}\text{F}(n,2n)^{18}\text{F}$	$^{23}\text{N}(n,\gamma)^{24}\text{N}$
^{198}Au	2,7 ήμ.	Μεταλ. Au	100	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$	$^{198}\text{Au}(n,\gamma)^{199}\text{Au}$
^{24}Na	15 ώρ.	Na_2CO_3 άνυδρον	100 78,7 100	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ $^{24}\text{Mg}(n,p)^{24}\text{Na}$ $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	$^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$ $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$, $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$
^{35}S	87 ήμ.	KCl	4,22 75,529	$^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$, $^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$ $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$, $^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$
^{90}Y	64,3 ώρ.	Y_2O_3	100	$^{89}\text{Y}(n,\gamma)^{90}\text{Y}$	
^{65}Zn	245 ήμ.	ZnO, Zn μεταλ.	48,89	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	$^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$, $^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$, $^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$, $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69m}\text{Zn}$, ^{69}Zn $^{68}\text{Zn}(n,\alpha)^{65}\text{Ni}$ $^{70}\text{Zn}(n,\gamma)^{71m}\text{Zn}$
^{99m}Tc	6 ώρ.	MoO_3	23,78	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo} \xrightarrow[67\text{h}]{\beta^0}$ $\rightarrow ^{99m}\text{Tc} \xrightarrow[6\text{h}]{\text{I.T.}}$ ^{99}Tc	
^{197}Hg	24ωρ.	HgCl_2 (διαλ. 73,85%)	0,146	$^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197}\text{Hg}$	
^{14}C	5600 έτη	KNO_3	99,634	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	
^{114m}In	50 ήμ.	Ίνδιον	4,28	$^{113}\text{In}(n,\gamma)^{114m}\text{In}$	

Ούτω διά τῆς μεθόδου ταύτης ἐπετεύχθη ἡ παρασκευὴ τοῦ ^{99m}Tc -H.S.A. τῆς $\text{L-}^{75}\text{Se}$ μεθειονίνης κ.λ.π.

Ἐκφεύγει τοῦ παρόντος ἄρθρου ἡ ἐκτενὴς ἀνάπτυξις τῆς κλινικῆς συμπεριφορᾶς τῶν ραδιοφαρμάκων, πλὴν ὅμως παραθέτομεν πίνακα μέ τινας βασικὰς πληροφορίας σχετικὰς μετὰ τὰ εὐρύτερον χρησιμικοποιούμενα ἐξ αὐτῶν. Αἱ ἀναφερόμεναι δόσεις εἶναι κατὰ προσέγγισιν ἐξαρτώμεναι ἐκ τῆς ὑπὸ τῶν θεραπόντων ἐφαρμοζομένης τεχνικῆς, τῶν ὀργάνων μετρήσεως καὶ τῆς ιδιοσυγκρασίας τοῦ ἀσθενοῦς.

Ἄνιχνευσις ραδιονουκλεϊδίων

Ὡς ἔχει ἤδη ἀναφερθῆ, οἱ πυρῆνες τῶν ραδιονουκλεϊδίων εὐρίσκονται εἰς κατάστασιν διεγέρσεως, ἀπόρροια τῆς ὁποίας εἶναι ἡ αὐτόματος διάσπασις τούτων συνοδευομένη ὑπὸ ταυτοχρόνου ἐκπομπῆς πυρηνικῶν θραυσμάτων ὡς σωματίων α (πυρῆνες ἡλίου) β^0 (νεγκατρόνια), $\beta^{(+)}$ (ποζιτρόνια), n (νετρόνια) καὶ ἀκτινοβολιῶν ἡλεκτρομαγνητικῆς φύσεως, ὡς ἀκτίνες γ καὶ X .

Αἱ διάφοροι μέθοδοι μετρήσεως τῶν ὡς ἄνω ἀκτινοβολιῶν βασίζονται ἐπὶ τῆς παρακολουθήσεως τοῦ ἰονισμοῦ ἢ τῆς διεγέρσεως τῆς προκαλουμένης ἐκ τῆς διὰ τῆς ὕλης διελεύσεώς των.

Οὕτω, π.χ., ὅταν ἀκτινοβολία κινῶνται ἐντὸς ἀερίου, συγκρούονται μετὰ ἄτομα ἢ μόρια αὐτοῦ καὶ προκαλοῦν ἰονισμόν. Καθίσταται ἐκ τούτου δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις ἀκτινοβολιῶν δι' ὀργάνων, ὡς π.χ. ὁ θάλαμος ἰονισμοῦ, ὁ ἀναλογικὸς ἀπαριθμητῆς, ὁ G. M. (Geiger-Mueller) σωλὴν, τῶν ὁποίων ἡ λειτουργία βασίζεται εἰς τὴν ἰκανότητα συλλογῆς τῶν δημιουργουμένων ἰόντων.

— Ἐὰν αἱ ἀκτινοβολία προσπέσουν ἐπὶ φωτογραφικῶν πλακῶν, φερουσῶν εἰδικὰς φωτοπαθεῖς οὐσίας, προκαλοῦν ἀμαύρωσιν τούτων. Ἡ ἰδιότης αὕτη ἐφαρμόζεται εἰς φωτογραφικὰς μεθόδους μετρήσεως, π.χ. εἰς τὴν αὐτοραδιογραφίαν.

— Πολλὰ μόρια εἶναι δυνατὸν νὰ ἀπορροφήσουν ἐνέργειαν καὶ νὰ εὐρεθοῦν εἰς κατάστασιν διεγέρσεως, χωρὶς νὰ ἰονισθοῦν. Τὰ οὕτω διηγεργμένα μόρια ἔχουν τάσιν νὰ ἐπανέλθουν εἰς τὴν ἀρχικὴν τῶν κατάστασιν ἐκπέμποντα ἡλεκτρομαγνητικὴν ἀκτινοβολίαν, κυρίως εἰς τὴν περιοχὴν τοῦ ὑπεριώδους ἢ τοῦ ὄρατοῦ φωτός. Οὕτω παράγεται ἀσθενὴς παλμός, ὁ ὁποῖος μετατρέπεται ὑπὸ φωτοπολλαπλασιαστικῶν εἰς ἡλεκτρικὸν παλμόν, ὁ ὁποῖος δυνατὸν νὰ καταγραφῆ ὑπὸ καταλλήλου ὀργάνου. Ἡ μέθοδος αὕτη ὀνομάζεται «μέθοδος ἐρεῦνης διὰ σπινθηρισμοῦ».

— Σήμερον ὑπὸ μελέτην⁽²²⁾ εὐρίσκονται μέθοδοι, εἰς τὰς ὁποίας χρησιμοποιοῦνται ἡμιαγωγοὶ πυριτίου ὡς καὶ ἀνιχνευταὶ στερεᾶς φάσεως πλὴν ὅμως αὐταὶ δὲν ἔχουν εἰσέτι πλήρως ἀξιοποιηθῆ. Προβλέπεται ὅτι οἱ ἐν λόγῳ ἀνιχνευταὶ θὰ ἀποβῶν ἐξαιρετικῶς χρήσιμα μέσα ἀνιχνεύσεως ἀκτινοβολίας γ χαμηλῆς ἐνεργείας^(23,24).

Εἰς τὴν πυρηνικὴν ἰατρικὴν ἡ ἀνίχνευσις τῶν in vivo γ ἀκτινοβολιῶν γίνεται κατὰ τὴν μέθοδον τῆς διὰ σπινθηρισμοῦ ἐρεῦνης. Ἡ σπινθηρογράφησις ἐπιτυγχάνεται μετὰ κατάλληλον χορήγησιν ραδιοφαρμάκων καὶ παρέλευσιν ὀρισμένου χρόνου ἱκανοῦ πρὸς ἀπορρόφωσιν τούτου ὑπὸ τοῦ πρὸς ἐξέτασιν ὀργάνου. Κατὰ τὴν ὡς ἄνω μέθοδον εἰς μικρὸς κρυστάλλος σπινθηρισμοῦ κινεῖται ἔμπροσθεν τοῦ ὑπὸ ἐξέτασιν ὀργάνου καὶ σχηματίζει εἰκόνα τούτου, γραμμὴν πρὸς γραμμὴν, καταγράφων τὴν ραδιενέργειαν ὑπὸ μορφήν στιγμῶν ἐπὶ χάρτου ἢ κηλίδων ἐπὶ φιλμ. Ταχύτερα ἀπεικόνισις τῶν ὀργάνων δυνατὸν νὰ ἐπιτευχθῆ διὰ φωτογραφικῆς μηχανῆς σπινθηρισμοῦ, συνισταμένης ἐξ ἑνὸς ἀκινήτου (πλὴν ὅμως μεγάλου) κρυστάλλου ἢ διὰ τοῦ αὐτοφλουροσκοπίου, ἀποτελουμένου ἐκ συνόλου πολλῶν μικρῶν κρυστάλλων. Διὰ τῶν συσκευῶν αὐτῶν ἀποκτᾶται ἀμέσως ἡ εἰκὼν τῶν πρὸς μέτρησιν ὀργάνων ἐπὶ ἑνὸς παλμογράφου (Oscilloscope), ἢ ὁποία δύναται ἀκολούθως νὰ φωτογραφηθῆ.

Πρόσφατοι βελτιώσεις εἰς τὸν τρόπον λήψεως τοῦ σπινθηρογραφήματος συνίστανται εἰς χρησιμοποίησιν (α) διπλοῦ κρυστάλλου, τοῦ ἑνὸς ἄνωθεν καὶ τοῦ ἑτέρου κάτωθεν τῆς τραπέζης διὰ τὴν ταυτόχρονον λήψιν δύο σπινθηρογραφημάτων τοῦ ὀργάνου ἢ διὰ σπινθηρογράφησιν ποζιτρονίων καὶ (β) κινουμένου συστήματος πολλῶν κρυστάλλων, τὸ ὁποῖον καταγράφει ταυτοχρόνως 10 γραμμὰς⁽²⁵⁾. Ὑπὸ ἀνάπτυξιν εὐρίσκονται νέα κινούμενα συστήματα διὰ σπινθηρογράφησιν τμημάτων τοῦ σώματος⁽²⁶⁾ καὶ μέθοδοι χειρισμοῦ τῆ βοήθεια ἡλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ πρὸς στατιστικὴν ἐκτίμησιν τῶν δεδομένων καὶ παρουσίας τοῦ σπινθηρογραφήματος⁽²⁷⁾.

Σήμερον ἡ πυρηνικὴ ἰατρικὴ, ἐκτὸς τῆς διὰ σπινθηρογραφίας ἐξετάσεως τῶν διαφόρων ὀργάνων, ἀναπτύσσεται ταχέως καὶ εἰς μελέτας δυναμικῶν λειτουργιῶν ὡς καὶ εἰς τὴν ραδιοϊσοτοπικὴν κλινικὴν χημείαν.

Ἡ μελέτη τῶν δυναμικῶν λειτουργιῶν ὡς π.χ. ἡ κίνησις ἑνὸς ραδιονουκλεϊδίου διὰ μέσου τῆς καρδίας, νεφρῶν κλπ., περιλαμβάνει περιοδικὰς ἢ συνεχεῖς ποσοτικὰς μετρήσεις. Ἐπιτυγχάνεται δὲ τῆ χρήσει φωτογραφικῆς μηχανῆς σπινθηρισμοῦ ἡλεκτρονικῶν ὑπολογιστῶν, ὀλοσώμων μετρητικῶν διατάξεων καὶ ἀνιχνευτῶν στερεᾶς φάσεως τύπου καθετήρος⁽²⁸⁾.

Ἡ ραδιοϊσοτοπικὴ Κλινικὴ Χημεία χρησιμοποιεῖ ραδιονουκλεΐδια πρὸς ἐπίτευξιν χημικῶν προσδιορισμῶν εἰς τὰ «ὄγρα» τοῦ σώματος τῶν ἀσθενῶν. Ἐπιπροσθέτως εἰς τὴν περιοχὴν αὐτὴν ὑπάγεται ἡ ραδιενεργοποίησις δι' ἀκτινοβολήσεως, πρὸς ἀνίχνευσιν ἰχνοστοιχείων τῶν ὑγρῶν ἢ τῶν ἰσθῶν τοῦ σώματος.

Διὰ τὰς ὡς ἄνω μελέτας δύνανται νὰ χρησιμοποιοῦνται τὰ προαναφερθέντα ὄργανα ὡς καὶ ὄργανον ἀναλύσεως διὰ πολλῶν διωρύγων ἐξωπλισμένων διὰ μεγάλου κρυστάλλου ἐξ NaI ἢ καλύτερον διὰ κρυστάλλου Ge-Li .

ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΕΡΑ ΙΑΤΡΙΚΑ ΡΑΔΙΟΦΑΡΜΑΚΑ

Δ=Διάγνωσης
Θ=Θεραπεία

Ραδιονουκλίδιον	Ραδιοφάρμακον	Χρήσεις	
		Διάγνωσης	Θεραπεία — Δόσις
Κυρίως ¹³¹ I	¹²⁷ I Ίωδιοϋχον Νάτριον	Συγκράτησις υπό του θυρεοειδούς (Δ, 1-20 μC) Σπινθηρογράφησις θυρεοειδούς αδένος (Δ, 50-300 μC) Έντόπισις εις στόμαχον (Δ, μερικά μC) Έπερθυρεοειδισμός (Θ, 2-10 mC) Άσθένεια καρδιάς, πνευμόνων (Θ, 25-50 mC) Καρκίνος του θυρεοειδούς (Θ, 100-150 mC)	
	¹²⁵ I ή Μεγαλομοριακή (HSA)	Έογκος αίματος και πλάσματος (Δ, 3-20 μC)	
	¹³² I ή Ίππουρικόν Νάτριον	Σπινθηρογράφησις πνευμόνων, ήπατος, σπληνός, καρδιάς, στομάχου, σιαλογόνων αδένων (Δ, 200-300 μC)	
	Rose Bengal	Λειτουργία νεφρών (Δ, 10-25 μC)	
	Ethiodol	Σπινθηρογράφησις ήπατος (Δ, 100-150 μC) Λειτουργία ήπατος (Δ, 10-25 μC)	
	Έλαικόν δξϋ	Κακοήθης λεμφικός ίστός (Θ, 5 mC)	
	Τριελαΐνη	Μελέται άπορροφήσεως λιπών (Δ, 25-50 μC)	
	Liothyronine	Μελέται άπορροφήσεως λιπών (Δ, 25-50 μC)	
	Άνθρ. ίνωδογόνον	In vitro μελέται τής λειτουργίας του θυρεοειδούς (Δ, Όλιγώτ. 1 μC)	
	³² P Φωσφορικόν Νάτριον	Κακοήθης όγκος (Δ, μερικά μC)	
⁹⁰ Y ή ⁵⁷ Co ή ⁶⁰ Co	Χρωμικός φωσφόρος	Άνίχνευσις όγκων όφθαλμοϋ (Δ, 250-500 μC) Polycythemia Vera (Θ, 3-8 mC) Μεταστατικός καρκίνος των όστων (Θ, 1-2 mC έβδομ.) Χρονία μυελοειδής ή λεμφική λευχαιμία (Θ, 10-15 mC)	
	Κολλοειδές Κυανοκοβαλαμίνη ⁵⁷ Co ή ⁵⁸ Co ή ⁶⁰ Co	Περιτοναϊκή έκχυσις (Θ, 10-15 mC) Έπεζωκοτική έκχυσις (Θ, 8-12 mC)	
	⁶⁰ Co	Κακοήθης όρογόνος έκχυσις (Θ) Κακοήθης άναιμία και σύνδρομον πλημμελοϋ άπορροφήσεως (Δ, 0,25-1 μC)	
¹⁹⁸ Au	Κολλοειδής χρυσός	Διάμεσος έμφύτευσις εις όγκους (Θ, μεταβλητή) Καρκίνος εις κοιλότητας σώματος (Θ, 50-75 mC) Έντόπισις όγκου εις ήπαρ (Δ, 300 μC) Έρευνα λεμφικού συστήματος (Δ, μερικά μC) Σπινθηρογράφησις μυελοϋ των όστων (Δ, μερικά μC) Έπεζωκοτική έκχυσις (Θ, 75-200 mC)	
⁵¹ Cr	Χρυσός υπό μορφήν βελονών, σύρματος και κόκκων	Διάμεσος έμφύτευσις εις όγκους (Θ, μεταβλητή)	
	Χρωμικόν Νάτριον	Μάζα και όγκος αίμοσφαιρίων (Δ, 10-25 μC) Σπινθηρογράφησις σπληνός (Δ, 150-300 μC)	
⁵⁹ Fe	Καταλλήλως έπεξειργασμένα δια θερμάνσεως έπισημασμένα έρυ- θροκύτταρα	Σπινθηρογράφησις σπληνός (Δ, μερικά μC)	
⁵⁹ Fe	Κιτρικός σίδηρος	Δια στόματος άπορρόφησις σιδήρου (Δ, 5-10 μC)	
^{99m} Tc	Έπερτεχνητικόν Νάτριον	Σπινθηρογράφησις όγκων έγκεφάλου (Δ, 10 mC) Συγκράτησις θυρεοειδούς (Δ, 1 mC)	

Συνέχεια εκ τής σελ. 62

		Χρήσεις
Ραδιονουκλείδιον	Ραδιοφάρμακον	Διάγνωσης — Θεραπεία — Δόσις
	Ανθρώπινος όρος άλβουμίνης (HSA)	Σπινθηρογράφησις πλακούντος (Δ, 1 mC) Σπινθηρογράφησις ήπατος, σπληνός (Δ, 3 mC)
	Μεγαλομοριακή HSA	Σπινθηρογράφησις πνευμόνων (Δ, 1,5 mC)
	Κολλοειδές θεϊον	Σπινθηρογράφησις ήπατος, σπληνός (Δ, 2 mC)
¹⁹⁷ Hg	Chlormerodrin	Σπινθηρογράφησις νεφρών (Δ. μερ. μC)
²⁰³ Hg	Neohydrin	Σπινθηρογράφησις νεφρών, σπληνός, έντόπισις όγκων έγκεφάλου και όφθαλμών (Δ, μερ. μC)
⁷⁵ Se		Σπινθηρογράφησις παγκρέατος και παραθυροειδούς αδένος (Δ, μερ. μC)
¹⁸ F	Φθοριούχον Νάτριον	*Όγκοι ένδοκρανιακοί (Δ, μερ. μC)

*Ο Silver (¹⁷) έχει συντάξει περισσότερον λεπτομερή πίνακα ραδιοφαρμάκων, διάφοροι δέ συγγραφείς (^{18, 19, 20, 21}) δίδουν λεπτομερή στοιχεία σχετικώς με τας κλινικάς εφαρμογάς τούτων.

*Έλεγχος ποιότητας ραδιοφαρμάκων

Κατά την χρήσιν τών ραδιοφαρμάκων απαραίτητον είναι να λαμβάνονται ύπ' όψιν τά διάφορα όρια άσφαλείας, τά όποια άφορούν τας άνεκτάς συνθήκας χρησιμοποίησεως τούτων. Τά standards τής καθαρότητος τών περισσοτέρων ραδιοφαρμάκων δέν αναφέρονται εισέτι εις τας έπισήμους φαρμακοποιίας, πλην όμως ή βιβλιογραφία παρέχει έπαρκή στοιχεία, τά όποια πρέπει να λαμβάνονται ύπ' όψιν υπό τών παρασκευαστών και καταναλωτών.

Μετά την παρασκευήν τών ραδιοφαρμάκων πρέπει να λάβουν χώραν μετρήσεις και ύπολογισμοί πρός καθορισμόν τής ραδιενεργείας, τής παρουσίας ή μη φορέως, τής χημικής, ραδιοχημικής και ραδιονουκλεϊδικής καθαρότητος, του pH, τής τοξικότητος, και προκειμένου περι ένεσίμων διαλυμάτων τής στειρότητος και τής άπουσίας πυρετογόνων.

Κατά την χορήγησιν ένός ραδιοφαρμάκου εκτός τής συνολικής ραδιενεργείας πρέπει έπίσης να εξετάζονται (α) ή ειδική ραδιενέργεια, δηλαδή τó πηλίκον τής ραδιενεργείας πρός την μάζαν του ραδιενεργού ύλικού, ήτις εκφράζεται εις mC/mgr ή mC/m. Mole ή mC/ml κλπ., και (β) ή παρουσία ή μη φορέως, δηλ. μη ραδιενεργός μορφή του ίδιου νουκλεϊδίου ή τής ένώσεως.

Εις έν ραδιοφάρμακον διακρίνομεν χημικήν, ραδιοχημικήν και ραδιονουκλεϊδικήν καθαρότητα.

Η χημική καθαρότης είναι τó ποσοστόν του ύλικού, τó όποιον ύφίσταται υπό ώρισμένον χημικόν τύπον (άνεξαρτήτως ίσοτοπικών αναλογιών).

Η ραδιοχημική καθαρότης είναι τó ποσοστόν του ραδιονουκλεϊδίου, τó όποιον ύφίσταται εις συγκεκριμένον χημικόν τύπον.

Η ραδιονουκλεϊδική καθαρότης (ή ραδιοϊσοτοπική ή ραδιενεργός καθαρότης) είναι

τó ποσοστόν τής συνολικής ραδιενεργείας, τó όποιον όφείλεται εις συγκεκριμένον ραδιονουκλεϊδίου.

Πολλά εκ τών ραδιοφαρμάκων παρουσιάζουν άνεπιθυμήτους χημικάς προσμίξεις (μέταλλα, μεταλλοειδή, όργανικά ένώσεις κλπ.) προκληθείσας εκ διαφόρων άσταθμήτων παραγόντων, π.χ. εκ τών χρησιμοποιηθέντων άντιδραστηρίων, συσκευών κλπ. Αί ως άνω προσμίξεις, είτε αυτούσιαι είτε ως προϊόντα άντιδράσεως, είναι δυνατόν να καταστήσουν τά ραδιοφάρμακα άκατάλληλα πρός χρήσιν. Γενικώς αί χημικής φύσεως άκαθαρσίαι είναι ιδιαιτέρως επικίνδυνοι εις διαλύματα άπηλλαγμένα φορέως, ως π.χ. του ¹³¹I και του ³²P.

Αί ραδιοχημικής φύσεως άκαθαρσίαι δύνανται να σχηματισθοϋν κατά την χημικήν σύνθεσιν ραδιοφαρμάκων, κατά την άποθήκεσιν αυτών (λόγω ραδιόλυσεως) και κατά τας άντιδράσεις άνταλλαγής π.χ. Άκαθαρσίαι -I + ¹³¹I⁰ ή ¹³¹I - I → Άκαθαρσίαι — ¹³¹I + I⁰ ή I₂.

Κατά την άκτινοβόλησιν στόχων πρός παραγωγήν ραδιονουκλεϊδίων πολλάκις σχηματίζονται ραδιονουκλεϊδικής φύσεως άκαθαρσίαι, αί όποίαι συνήθως δύνανται να προβλεφθοϋν και εύκόλως να άπομακρυνθοϋν.

Γενικώς αί πάσης φύσεως προσμίξεις δυνατόν να τροποποιήσουν την βιολογικήν συμπεριφοράν τών ραδιοφαρμάκων εις βάρος τής διαγνώσεως και έντοπίσεως τούτων. Όμοίως είναι δυνατόν να προκαλέσουν άσκοπον άκτινοβόλησιν όργάνων και έσφαλμένον ύπολογισμόν τής χορηγούμενης δόσεως ραδιοφαρμάκων. Πρός τούτοις είναι αναγκαίον όπως, πρò τής χρήσεως τών ραδιοφαρμάκων, λαμβάνη χώραν έλεγχος χημικής καθαρότητος (π.χ. διά μελέτης τής θέσεως και έντάσεως τών φασματικών γραμμών έκπομπής), ραδιοχημικής και ραδιονουκλεϊδικής τιαύτης, τή χρήσει ειδικών

μεθόδων (π.χ. χρωματογραφία, ηλεκτροφόρησης, αγωγιμότης κλπ.) και όργάνων (π.χ. Αναλυταί πολλών διωρύγων έξωπλισμένοι διά κρυστάλλου NaI ή Ge - Li κλπ.).

Έκτος των προαναφερθέντων, ιδιαίτερα προσοχή απαιτείται κατά την χρησιμοποίησιν των υπό μορφήν ένεσίμων διαλυμάτων ραδιοφαρμάκων, καθ' όσον ταυτα δυνατόν εύκόλως νά καταστούν φορείς μικροβίων και πυρετογόνων. Η άποστείρωσις των περιεχόντων σχετικώς μακρόβια ραδιονουκλεΐδια ραδιοφαρμάκων συνήθως λαμβάνει χώραν έντος αυτόκαύστου κατά τās προδιαγραφάς των φαρμακοποιών (121 °C, 15 Atm, 30 λεπτ.). Γενικώς, όμως, πρέπει νά λαμβάνωνται υπ' όψιν και αί ειδικαί συνθήκαι άποστείρωσεως, τās όποίας απαιτεί ή φύσις εκάστου ραδιοφαρμάκου και ό τρόπος συσκευασίας αυτού. Όμοίως πρέπει νά γίνεται χρήσις ειδικού δοκιμαστικού χάρτου (Time - card) διά την διαπίστωσιν τής καλής άποστείρωσεως. Τα ραδιοφάρμακα, τά όποία (α) περιέχουν βραχύβια ισότοπα (π.χ. ^{99m}Tc, ^{113m}In κλπ.) (β) δέν άντέχουν εις ύψηλάς πιέσεις και θερμοκρασίας (π.χ. αί έπισημασμένοι πρωτεΐναι) και (γ) φέρονται εις έλαιώδεις ή γενικώς μη ύδατικούς φορείς, άποστειροϋνται διά διηθήσεως μέσφ ειδικών φίλτρων (Millipore), διαμέτρου πόρων 0,22 - 0,45 μ.

Υπό πλήθους έρευνητών έχει προταθή ή χρησιμοποίησις άκτινοβολίας δι' άποστειρωσιν ένεσίμων διαλυμάτων. Αύτη βασίζεται εις τά θανατηφόρα άποτελέσματα, τά όποία προκαλεί εις ζώντας όργανισμούς ύψηλή δόσις ιονιζούσης άκτινοβολίας, π.χ. εύρέθη, ότι ή θανατηφόρος δόσις διά βακτηρίδια κυμαίνεται μεταξύ 2,0 - 2,5 megarads και ότι ή ούτω έπιτυγχανομένη άποστείρωσις είναι τουλάχιστον έξ ίσου άποτελεσματική με την εις αυτόκαυστον τοιαύτην. Σήμερον διά τής ως άνω μεθόδου άποστειροϋνται πλήθος άντικειμένων (ιατρικά εργαλεία, συσκευαί, ένδύματα χειρουργείων, σύριγ-

γες μιάς χρήσεως κλπ.) ως και τινα φαρμακευτικά σκευάσματα. Γενικώς όμως, ως άπεδείχθη, ή μέθοδος αύτη δέν δύναται πάντοτε νά χρησιμοποιηθή πρός άποστείρωσιν χημικών ουσιών, καθ' όσον πολλάκις αύται καταστρέφονται υπό τής άκτινοβολίας (άλλαγή χρώματος, άποσύνθεσις, μείωσις ισχύος, άνάπτυξις άνεπιθυμητών ουσιών κλπ.).

Τά πυρετογόνα είναι προϊόντα μεταβολισμού μικροβίων ή σύνθετοι πολυσακχαρίται ή γενικώς χημικαί ούσαι διαφόρων προελεύσεων. Ταυτα διακρίνονται εις μικροβιολογικής προελεύσεως, ήτοι ούσίας προερχομένας εκ τής καταστροφής βακτηρίων, ίών, ένζύμων και εις μη μικροβιολογικής τοιαύτης, ως π.χ. ή διαιθυλαμίνη, τό λισεργινικόν δξύ, ή 5-ύδροξυθρυποφάνη, τά γαλακτώματα λιπών, διάφορα κολλοειδή κλπ. Η άπομάκρυνσις των πυρετογόνων έξ ένός διαλύματος είναι έξαιρετικώς δύσκολος, άν όχι άδύνατος. Γενικώς ή παρουσία τούτων δυνατόν νά προκαλέση εις τούς άσθενείς έμπυρέτους καταστάσεις, ρίγη, αισθήματα κακουχίας, μετριούς πόνους εις τās άρθρώσεις, λευκοπενίαν κλπ. Διά τοϋτο είναι άπαραίτητος ό λεπτομερής έλεγχος παρουσίας πυρετογόνων εις ένέσιμα διαλύματα. Σημειωτέον ότι ή άποστείρωσις είναι άνεξάρτητος τής παρουσίας ή μη πυρετογόνων, καθ' όσον ταυτα άντέχουν εις την υπό πίεσιν θέρμανσιν.

Προκειμένου περι βραχυβίων ραδιοφαρμάκων ή διεξαγωγή έλέγχου στειρότητος και πυρετογόνων καθίσταται πρακτικώς άδύνατος λόγω του άπαιτούμένου χρόνου. Προς τούτοις ταυτα χρησιμοποιούνται άνευ έλέγχου, τή εύθύνη παρασκευαστοϋ - καταναλωτοϋ (29). Οί έλεγχοι των λοιπών ραδιοφαρμάκων γίνονται κατά τās προδιαγραφάς των φαρμακοποιών. Κατωτέρω παρατίθεται συνοπτικός πίναξ, περιλαμβάνων τās κυριώτερας κατηγορίας ραδιοφαρμάκων, παραδείγματα και τούς άπαιτούμενους κατά κατηγορίαν έλέγχους.

Κατηγορία Ραδιοφαρμάκου	Συγκεκριμένα παραδείγματα	Απαιτούμενος ποιοτικός έλεγχος
α. Ακτινοβοληθέν ύλικόν χρησιμοποούμενον ως έχει	Βελόναι ⁶⁰ Co ή ¹⁸² Td κόκκοι ¹⁹⁸ Au, ¹⁹² Ir, δισκία ⁹⁰ Y	Ραδιενέργεια τής πηγής. Ρυθμός δόσεως υπό ώρισμένης συνθήκαι
β. Ακτινοβοληθέν ύλικόν εις κατάστασιν διαλύματος	²⁴ NaCl, ⁴² KCl	Ραδιενεργός συγκέντρωσις. Χημική και Ραδιονουκλειδική καθαρότης. Εις ώρισμένας περιπτώσεις pH και ισοτονικότης.
γ. Ακτινοβοληθέντα ύλικά χρησιμοποούμενα κατόπιν χημικού διαχωρισμού	Na ^{99m} TcO ₄ εις Μεθυλ-αιθυλκετόνη. Διάλυμα Na ₃ ³² PO ₄ , ⁴⁷ CaCl ₂ ή ⁴⁵ CaCl ₂ , Na ¹³¹ I κ.λ.π.	Οί έλεγχοι τής κατηγορίας (β) και επιπλέον Ραδιοχημική καθαρότης.
δ. Ένώσεις έπισημασμένοι διά ραδιονουκλεΐδιών	^{99m} Tc-HSA (Μεγαλομοριακόν) ^{99m} Tc-HSA, Rose Bengal- ¹³¹ I. Τριολεΐνη- ¹³¹ I κ.λ.π.	Οί έλεγχοι τής κατηγορίας (γ) και επιπλέον μεταβολική συμπεριφορά.
ε. Ραδιονουκλεΐδια υπό μορφήν κολλοειδών διαλυμάτων	Κολλοειδής ¹⁹⁸ Au, ^{99m} Tc-κολλοειδές του θείου	Οί έλεγχοι τής κατηγορίας (δ) και επιπλέον μέγεθος των μικκύλων

Συσκευασία και αποθήκευσις ραδιοφαρμάκων

Τὰ διαλύματα τῶν ραδιοφαρμάκων φέρονται συνήθως εἰς φιαλίδια τύπου πενικιλίνης ἢ εἰς εἰδικὰς φύσιγγας. Πρόσφατον βελτίωσιν ἀποτελοῦν αἱ κάψουλαι ραδιοφαρμάκων (37) ἢ συσκευασία εἰς σύριγγας μῆς χρήσεως κλπ.

Πλείστοι χρησιμοποιοῦντες ραδιοφάρμακα ἐπιστήμονες παρετήρησαν, ὅτι ταῦτα κατὰ τὴν ἀποθήκευσίν των ὑφίστανται ἀποσύνθεσιν ἢ ὁποῖα βασικῶς ὀφείλεται εἰς ραδιόλυσιν. Οἱ Bayly καὶ Weigel (31) ἐταξινόμησαν τοὺς διαφόρους τύπους τῆς ἀποσυνθέσεως, τὴν ὁποίαν ἐν ραδιοφάρμακον δυνατὸν νὰ ὑποστῇ, ὡς ἑξῆς :

Πρωτογενῆς ἐσωτερικὴ ἀποσύνθεσις : Αὕτη παρουσιάζεται εἰς μόρια, ἕκαστον τῶν ὁποίων περιέχει δύο ἢ περισσότερα ραδιονουκλεΐδια. Κατ' αὐτὴν, ἅμα τῇ διασπάσει ἐνὸς τῶν ραδιονουκλεΐδιων, διασπᾶται λόγῳ ἀνακρούσεως εἰς μοριακὰ θραύσματα καὶ τὸ μόριον τὸ ὁποῖον περιέχει τοῦτο. Ὁ παράγων οὗτος δύναται νὰ ἀποβῇ σημαντικὸς μόνον εἰς περιπτώσεις βραχυβίων ραδιοϊσοτόπων ἢ μακρομορίων.

Πρωτογενῆς ἐξωτερικὴ ἀποσύνθεσις. Αὕτη ὀφείλεται εἰς τοὺς μετασχηματισμοὺς τῶν μορίων, οἱ ὁποῖοι προκαλοῦνται διὰ συγκρούσεως πυρηνικῶν θραυσμάτων μετὰ τῶν μορίων ραδιοφαρμάκου, π.χ. ἔχει ὑπολογισθῆ ὅτι ἐν σωματίον β προερχόμενον ἐξ ^{14}C δύναται νὰ προκαλέσῃ διασπάσεις εἰς 5000 περίπου μόρια.

Δευτερογενῆς ἀποσύνθεσις. Οὗτος εἶναι ὁ κυριώτερος παράγων ἀποσυνθέσεως καὶ ὀφείλεται εἰς τοὺς μετασχηματισμοὺς τῶν μορίων τῶν ραδιοφαρμάκων, οἱ ὁποῖοι προκαλοῦνται ἐκ χημικῶς δραστικῶν προϊόντων. Ταῦτα προκύπτουν ἐκ τῆς ἐπιδράσεως τῶν πρωτογενῶν θραυσμάτων ἐπὶ τοῦ ἀρχικοῦ μορίου ἢ τοῦ περιβάλλοντος τούτου. Ἄποσύνθεσις ἀνεξάρτητος τῆς ἀκτινοβολήσεως. Αὕτη ὀφείλεται εἰς καθαρῶς χημικά, φωτοχημικά ἢ μικροβιολογικά αἰτία.

Πρὸς ἀποφυγὴν ἢ περιορισμὸν τῆς αὐτοαποσυνθέσεως κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν οἱ Bayly, Catch καὶ Evans (32) προέτειναν ὅπως τὰ ραδιοφάρμακα φυλάσσονται, κατὰ τὸ δυνατόν, μὲ μικρὰν εἰδικὴν ραδιενέργειαν καὶ ἐπὶ μικρὸν χρονικὸν διάστημα.

Γενικῶς τὰ μέτρα προφυλάξεως κατὰ τὴν ἀποθήκευσιν ραδιοφαρμάκων συνοψίζονται ὡς κάτωθι :
— Τὰ στερεὰ ραδιοφάρμακα φυλάσσονται κατὰ τὸ δυνατόν εἰς λεπτὰ στρώματα ὑπὸ ξηρὰν μορφήν καὶ εἰς ξηρὸν περιβάλλον.

— Ἡ θερμοκρασία τῶν ἀποθηκευτικῶν χώρων ρυθμίζεται εἰς χαμηλὰ ἐπίπεδα.

— Τὰ ραδιοφάρμακα φυλάσσονται ὑπὸ κενόν, κατὰ τὸ δυνατόν.

— Μετὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ραδιοφαρμάκων προστίθενται, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατόν, αὐστηρῶς καθωρισμέναι συντηρητικαὶ οὐσίαι πρὸς προφύλαξιν τούτων ἀπὸ μικροβιακῶς μολύνσεις, ὀξειδώσεις,

ἀλλαγὰς τοῦ pH καὶ ἐξ ἄλλων κινδύνων ἀλλοιώσεως. Οὕτω, π.χ., προστίθενται ἀντιβακτηρικὰ (βενζυλικὴ ἀλκοόλη, φαινόλη, β-ναφθόλη, μεθυλ- ἢ προπυλ-εστὴρ τοῦ π-ὕδροξυβενζοϊκοῦ ὀξέος κλπ.), ἀντιοξειδωτικὰ (ἀσκορβικὸν ὀξύ, ὕδροχλωρικὴ κυστεΐνη κλπ.), σταθεροποιητὰ (κιτρικὸν νάτριον), ρυθμιστικὰ διαλύματα κλπ.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΑΙ

Ἐπὶ τοῦ παρόντος εἰς τὴν Πυρηνικὴν Ἰατρικὴν χρησιμοποιοῦνται κυρίως 34 ραδιονουκλεΐδια προερχόμενα ἐξ 26 διαφορετικῶν στοιχείων, διὰ τὴν μελέτην 70 περίπου λειτουργιῶν τοῦ σώματος. Ἡ ἐπίδοσις αὕτη σαφῶς δύναται κατὰ πολὺ νὰ βελτιωθῇ.

Οὕτω εἰς τὴν περιοχὴν τῶν νέων ραδιονουκλεΐδιων ὑφίστανται εὐρύτατα περιθώρια ἀναπτύξεως πρὸς δύο κατευθύνσεις, πρὸς παραγωγὴν ραδιονουκλεΐδιων μὲ καλυτέρας φυσικὰς ιδιότητας καὶ τοιούτων μὲ προφανῆ βιολογικὴν σημασίαν. Εἰς τὰ προσεχῆ ἔτη πρέπει νὰ ἀναμένεται ἡ παραγωγή εἰς ἐμπορικὴν κλίμακα διὰ μὲν τοῦ ἀντιδραστήρος τῶν 87-Sr 131-Cs, 77-Ge, 109-Pd, 159-Cd, 175-Yb, 69-Zn, 193-Os, 28-Mg, διὰ δὲ τοῦ κυκλότρου τῶν 11-C, 13-N, 15-O, 18-F, 132-I, 52-Fe, 199-Hg, 49-Cr, 61-Cu, 62-Zn καὶ 73-Se.

Παραλλήλως πρὸς τὴν παραγωγὴν νέων ραδιονουκλεΐδιων, τρομερὰς δυνατότητος ἀναπτύξεως παρουσιάζει τὸ πεδῖον παραγωγῆς ραδιοφαρμάκων ἐπὶ μεταβολικῶν λειτουργιῶν καὶ παρασκευαζομένων δι' ἐφαρμογῆς βιοχημικῶν ἢ φαρμακολογικῶν ἀρχῶν, ὡς ἐπίσης καὶ τὸ πεδῖον παραγωγῆς πολλῶν βραχυβίων ραδιονουκλεΐδιων (33).

Νέα μέθοδος παραγωγῆς ραδιοφαρμάκων τῆς ὁποίας εἰσέτι ἐξετάζονται αἱ δυνατότητες εἶναι ἡ ἀκτινοβόλησις εἰς τὸν ἀντιδραστήρα τῆς οὐσίας πρὸς σχηματισμὸν τοῦ ραδιονουκλεΐδιου ἐκ στοιχείου ἐνυπάρχοντος εἰς τὸ διάλυμα. Τὸ κύριον μειονέκτημα τῆς μεθόδου εἶναι ὁ ἀπαιτούμενος ἐκτενὴς διαχωρισμὸς τῶν προϊόντων, ἐνῶ τὸ βλασικὸν πλεονέκτημα εἶναι ἡ δυνατότης παραγωγῆς ραδιοφαρμάκων ἐπισημασμένων δι' ἐξαιρετικῶς βραχυβίων ραδιονουκλεΐδιων (34, 35).

Προσπάθεια καταβάλλεται διὰ τὴν ἀνάπτυξιν in vitro μεθόδων πρὸς ἐλάττωσιν τῆς ἐπὶ τοῦ ἀσθενοῦς ἀπορροφουμένης ἀκτινοβολίας. Πρόσφατον παράδειγμα ἀποτελεῖ ἡ in vitro μελέτη τῆς λειτουργίας τοῦ θυρεοειδοῦς (36, 37). Ὁμοίως ἐπιδιώκεται ἡ ἀνάπτυξις νέων διαγνωστικῶν ἀντιδραστηρίων, τὰ ὁποῖα θὰ παραμένουν ἐν κυκλοφορίᾳ ἢ θὰ ἐντοπίζονται εἰς συγκεκριμένον ὄργανον διὰ τὴν ἀπαιτούμενην περίοδον, ἐν συνεχείᾳ δὲ διὰ χορηγήσεως δευτέρου ἀντιδραστηρίου θὰ ἐπιτυγχάνεται ἡ ταχυτάτη ἀποβολὴ τούτων.

Ἡ χρησιμοποίησις ραδιοφαρμάκων πρὸς θεραπείαν ὀστερεῖ ἐναντι ἐκείνης πρὸς διάγνωσιν. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὸ γεγονός, ὅτι πρὸς ἐπίτευξιν θε-

ραπείας, ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπαιτεῖται ἑκατονταπλασία ποσότης, ἀφ' ἑτέρου δὲ πολὺς χρόνος. Πρέπει συνεπῶς νὰ καταβληθῇ προσπάθεια, καθ' ὅτι εὐρύτητα εἶναι τὰ περιθώρια τῆς διὰ τῶν ραδιοφαρμάκων θεραπείας.

Ἐντατικὴ ἔρευνα διεξάγεται ἐπὶ τῆς ἀποστειρώσεως δι' ἀκτινοβολήσεως. Προβλέπεται ὅτι ἡ νέα μέθοδος θὰ ἀποδειχθῇ κατάλληλος πρὸς ἀποστείρωσιν πολλῶν φαρμακευτικῶν καὶ ἱατρικῶν προϊόντων μὲ συνολικὸν κόστος κατώτερον ἐκείνου τῶν ἐπὶ τοῦ παρόντος χρησιμοποιουμένων μεθόδων. Μία ἐπαναστατικὴ πρότασις εἶναι ἡ προσθήκη, πρὸς ἐπίτευξιν ἀποστείρωσεως διὰ ἀκτινοβολίας, βραχυβίων ραδιονουκλεϊδίων, ἐντὸς ἐνεσίμων διαλυμάτων.

Τέλος, ἡ Βιομηχανία καταβάλλει προσπάθειαν διὰ τὴν κατὰ τὸ δυνατόν ἀσφαλεστέραν μεταφορὰν καὶ χορήγησιν ραδιοφαρμάκων. Οὕτω, εἰς τὸν τομέα τῆς συσκευασίας δοκιμάζονται φορεῖς ἐκ πολυαιθυλενίου καὶ μολύβδου ἢ ὑάλινα φιαλίδια κεκαλυμμένα μὲ παχὺ στρώμα ἐκ πλαστικοῦ. Ὁμοίως ἐν ἀναπτύξει εὐρίσκονται νέοι ἀπλοῖ τρόποι ἀποσφραγίσεως τῶν ἐσωτερικῶν καὶ ἐξωτερικῶν φορέων συσκευασίας.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- COURANT, E.D., LIVINGSTON M.S., and SNYDER H.S., Phys. Rev. 88, 1190 (1952).
- LIVINGSTON M.S., and BLEVETT Y.P., Particle accelerators. McGraw-Hill, New York, 1962.
- McMILLAN E.M., «Particle Accelerators» in Experimental Nuclear Physics (E. Segrè, editor), Vol. III, Wiley, New York 1959, pp. 639-785.
- OKELLEY, G.D., «Radioactive Sources», in Methods of Experimental Physics, vol. 5B, Nuclear Physics (L.C.L. Yuan and C.S. Wu, editors), Academic, New York, 1963, pp. 555-580.
- OKKELEY, G.D., Ibid, pp. 623-689.
- OKELLEY, G.D., Ibid, pp. 580-584.
- WEST R., Nucleonics II, No. 2, 20 (February 1953).
- RICHARDS P., Nuclear studies, Nov., 1-4 (1965).
- «Manual of Isotope Production Processes in Use at Brookhaven National Laboratory» Stang L.G., Jr. ed., BNL-864 Brookhaven National Laboratory, New York, N.-Y., 1964.
- RICHARDS P., Ibid., p. 155.
- CARR E.A., in «Radioactive Pharmaceuticals» Andrews G.A., et al., eds., U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn., 1966, p. 619.
- SCHEER E.K., ZUM WINKEL K., and GEORGI M., Medical Radioisotope Scanning, Vol. II. pp. 47-69 (1964).
- CHESTER C. WINTER, History and Development of Renography, in Radioisotope Renography, pp. 19-28 (1963).
- BLAU M. and BENDER M.A., Radiomercury (^{203}Hg) Labelled Neohydrin, J. Nucl. Med., 3, 83-93 (1962).
- HOWE, C.T., and EAKINS R.P., J. Nucl. Med., 4, 469 (1963).
- BAUER F.K., ET AL., Ibid, I, 199 (1960).
- SILVER S., Nucleonics, 23, 106 (1965).
- «The New Year Book of Nuclear Medicine» Quinn, J.L., III, ed. Year Book Medical Publishers, Inc., Chicago, Illinois, 1966.
- «Progress in Atomic Medicine», LAWRENCE J.H., ed., Grune and Stratton, New York, N.Y., 1965.
- TUBIS M. In «Nuclear Medicine» Bland, W.H., ed. McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. 1965, p. 145.
- «Recent Advances in Nuclear Medicine» CROLL M.N., and BRADY L.W., eds., Appleton-Century-Crofts, New York, N.Y., 1966.
- PRICE W.J., «Nuclear Radiation Detection» McGraw-Hill Book Co., New York, Y.N. 1966.
- HEATH R.L. ET AL., Nucleonics, 24, 52 (May 1966).
- GLOS M.B., Ibid, 24, 44 (May 1966).
- HINDEL R. and GILSON A.J., Nucleonics 25, 52-57, 1967.
- KUHL D.E. and EDWARDS, Radiology, 83, 926-936 (1964).
- BROWN D.W., J. Nucl. Med., 7, 740-753 (Octob.) 1966.
- NEDO H., MASAHITO I., SHIGEKOTO K., YAMADA H., TERADA J. and TAKAYANAGI S., J. Nucl. Med., 7, 334-335 (1966).
- NUMEROF P. in «Radioactive Pharmaceuticals» Andrews G.A. et al., eds., U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge Tenn., 1966, p. 181.
- LIBBY R.L. and TUBIS M., Nucleonics, 10, 63 (1952).
- BAYLY R.I. and WEIGEL G., Nature (London), Vol. 188, pp. 382-387 (1960).
- BAYLY R.I. and EVANS E.A., J. of Labelled Comp., 2, 1-34 (1966).
- KRAISZNAI I. ET AL., Nucl. Med., 5, 122 (1966).
- DWORKIN H.I. and LAFLEUR P.D., in «Radioactive Pharmaceuticals», Andrews G.A., et al., eds. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, Tenn., 1966, p. 635.
- MATTHEWS C.M.E. ET AL., Ibid, p. 567.
- MITCHELL M.L. ET AL., Clin. Endocrinal. Metab., 20, 1474 (1960).
- STERLING K. and TABACHNIK M., Ibid., 21, 456 (1961).

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΩΡΙΣΜΕΝΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΑΥΤΟΥ

Υπό

ΓΕΩΡΓΙΑΣ ΜΑΡΓΩΜΕΝΟΥ - ΛΕΩΝΙΔΟΠΟΥΛΟΥ *

Ἡ παρούσα μελέτη ἀφορᾷ εἰς τὴν σύγχρονον τεχνικὴν προσδιορισμοῦ μορίων-ἐλευθέρων ριζῶν.

Ἀναφέρονται α) Ἡ ἀρχὴ τῆς ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας λόγῳ συντονισμοῦ, κατὰ τὸν ὁποῖον ἡ συχνότης μεταπτώσεως τῆς αὐτοστροφορμῆς ἐνὸς ἢ δύο ἀσύζευκτων ἠλεκτρονίων ἐκάστου μορίου ἐντὸς μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου, ἐξισοῦται πρὸς τὴν συχνότητα τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας τοῦ ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου. β) Ὁ μηχανισμὸς διαμορφώσεως τῆς καμπύλης ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας καθὼς καὶ τῆς ἐπιδράσεως τῆς συζεύξεως τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ ἀσύζευκτου ἠλεκτρονίου πρὸς τὰς πυρηνικὰς μαγνητικὰς ροπὰς, εἰς ἣν καὶ ὀφείλεται ἡ τελικὴ μορφή τῆς καμπύλης ἀπορροφῆσεως.

Ἐκτίθενται τὰ βασικώτερα ἐξαρτήματα, τὰ ὁποῖα συγκροτοῦν τὸν φασματογράφων, ὡς καὶ ὁ τρόπος λειτουργίας ἐκάστου διὰ τὴν μέτρησιν τοῦ παραγομένου σήματος. Ἀναπτύσσεται ὁ τρόπος ὑπολογισμοῦ τῶν ἐλευθέρων ριζῶν, ἐκ τῆς μιγαδικῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος, τῇ βοηθείᾳ τῆς ποσοτικῆς ἐκφράσεως ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας καὶ συσχετίζεται ἡ στατικὴ ἐπιδεκτικότης πρὸς τὴν ἀπορρόφησιν ἐνεργείας.

Τέλος ἀναφέρονται βιβλιογραφικῶς μελέται σχετικαὶ μὲ τὸν σχηματισμὸν ἐλευθέρων ριζῶν κατὰ τὴν ἀκτινοβολήσιν δι' ὑπεριώδους φωτός, ὡς καὶ ἰδιάζοντα φάσματα ριζῶν ἰόντων πολυπυρηνικῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων.

Ἀρχὴ ἀπορροφῆσεως διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ

Ἡ φασματοσκοπία ἀπορροφῆσεως διὰ τοῦ ἠλεκτρονικοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ εἶναι μία τεχνικὴ, ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται ἀφ' ἐνὸς μὲν διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν μορίων, τὰ ὁποῖα περιέχουν ἐν ἀσύζευκτον ἠλεκτρόνιον, ὡς καὶ τῶν μορίων τὰ ὁποῖα περιέχουν δύο ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια, ἀποτελοῦντα εἴτε δίρριζαν (ἀνευ ἀλληλεπιδράσεως), εἴτε τριπλῆν ἠλεκτρονικὴν κατάστασιν⁽¹⁾ (ἰσχυρὰς ἀλληλεπιδράσεως), ἀφ' ἑτέρου δὲ διὰ τὴν μελέτην τῆς μετα-

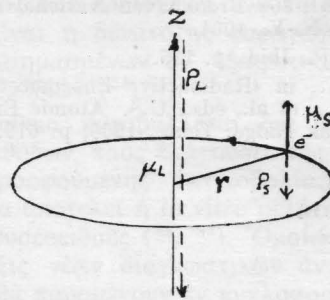
φορᾶς ἠλεκτρονίων καθὼς καὶ τῆς ἐπιδράσεως τῶν ἀσύζευκτων ἠλεκτρονίων εἰς τὸ περιβάλλον των. Ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι πολὺ περισσότερον εὐαίσθητος ἀπὸ τὰς γνωστὰς μεθόδους μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος. Ἀναφέρεται, χρησιμοποιηθεῖσα τὸ πρῶτον διὰ τὴν μελέτην διαλυμάτων ὑπὸ τοῦ Zavoisky⁽²⁾ τὸ 1945. Οὗτος διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀπορροφῆσεως ἐχρησιμοποίησε καθαρῶς ἠλεκτρικὴν μέθοδον. Ἐκτοτε γίνεται εὐρυτάτη ἐφαρμογὴ μὲ ποικιλίας τροποποιήσεων διὰ τὴν μέτρησιν τῆς ἀπορροφῆσεως συνεπεῖα συντονισμοῦ.

α) Μαγνητικὴ ροπὴ τοῦ ἠλεκτρονίου

Τὸ διάνυσμα τῆς μαγνητικῆς ροπῆς μ_L τοῦ κινουμένου ἠλεκτρονίου, συμπίπτει μὲ τὴν διεύθυνσιν τοῦ ἄξονος Z, δεικνύεται διὰ μεθόδων τῆς κλασσικῆς ἠλεκτροδυναμικῆς ὅτι ἔχει μέτρον :

$$\mu_L = \frac{-e}{2mc} p_L \quad (1.1)$$

ὅπου c ἡ ταχύτης τοῦ φωτός, m ἡ μᾶζα τοῦ ἠλεκτρονίου, $-e$ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου καὶ p_L ἡ στροφορμὴ ἐκ περιφορᾶς τοῦ ἠλεκτρονίου. Τὸ ἀρνητικὸν σημεῖον διὰ τὸ φορτίον τοῦ ἠλεκτρονίου δεικνύει, ὅτι τὸ διάνυσμα τῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἔχει ἀντίθετον διεύθυνσιν τοῦ διανύσματος τῆς στροφορμῆς ἐκ περιφορᾶς ὡς εἰς τὸ σχ. 1.



Σχ. 1

Ἡ κβαντισμένη τιμὴ τῆς στροφορμῆς ἐκ περιφορᾶς εἶναι $m_1 \cdot \frac{h}{2\pi}$, ὅπου h ἡ σταθερὰ τοῦ Planck καὶ

* Παρούσα διεύθυνσις : Ἐργαστήριον Φυσικῆς, Ε. Μ. Πολυτεχνεῖον.

m_1 ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής εκ περιφορᾶς. Διὰ τὴν τιμὴν τοῦ $m_1 = 1$ τὸ μέτρον τῆς μαγνητικῆς ροπῆς λαμβάνει τὴν μικροτέραν τιμὴν, ἢ ὅποια δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$\mu_L = \frac{eh}{4\pi mc} = \beta \quad (1.2)$$

Τὸ μέγεθος τοῦτο συμβολίζεται διὰ τοῦ β καὶ ὀρίζεται ὡς ἡ μαγνητόνη Bohr. Αὕτη ἐκ τῶν τιμῶν τῶν φυσικῶν σταθερῶν εὐρίσκεται ὅτι εἶναι ἴση πρὸς :

$$\beta = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg/Gauss ἢ Gauss.cm}^3.$$

Ὅμως τὸ ἠλεκτρόνιον ἐκτελεῖ καὶ ἰδίαν περιστροφικὴν κίνησιν, ἢ ὅποια θεωρεῖται ἀπαραίτητος διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ φάσματος ἀτόμου ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου⁽³⁾. Ἡ στροφορμὴ τοῦ ἠλεκτρονίου, λόγῳ τῆς ἰδίας περιστροφῆς καλουμένη spin (αὐτοστροφορμὴ) ἔχει μέτρον ἴσον πρὸς :

$$p_s = s \cdot h/2\pi \quad (1.3)$$

ὅπου s ὁ κβαντικός αριθμός τῆς αὐτοστροφορμῆς, ὁ ὅποιος λαμβάνει μόνον δύο τιμὰς, δύναται δηλ. νὰ ἔχη δύο προσανατολισμοὺς πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου, ἥτοι :

$$s = + \frac{1}{2}, - \frac{1}{2}$$

Ἡ μαγνητικὴ ροπή μ_s τοῦ ἠλεκτρονίου εὐρίσκεται καθ' ὅμοιον τρόπον. Ἐχει μέτρον ἴσον πρὸς μίαν μαγνητόνην Bohr, ὡς ἀποδεικνύεται ἐκ πειραματικῶν δεδομένων καὶ ἰδιαίτερα ἐκ τῆς φασματοσκοπίας παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ. Ἡ τιμὴ αὕτη τῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἰσοῦται :

$$\mu_s = g\beta s \quad (1.4)$$

ὅπου s ὁ κβαντικός αριθμός τοῦ spin καὶ g ὁ παράγων Landé. Ἡ τιμὴ τοῦτου εὐρέθη ἢ αὕτη (= $2,00239 \pm 0,003$), ἐξαχθεῖσα ἐκ θεωρητικῶν ὑπολογισμῶν καθὼς καὶ μετρηθεῖσα πειραματικῶς^(4,5) διὰ ἐλευθέρως ρίζας, ἐνώσεις δηλ. εἰς τὰς ὁποίας τὸ ἀσύζευκτον ἠλεκτρόνιον δὲν εὐρίσκεται εἰς ἰδιαιτέραν τροχίαν τοῦ ἀτόμου, δὲν εἶναι ἐντοπισμένον καὶ παρουσιάζει ἐλαχίστην ἴσως σύζευξιν μεταξὺ τῆς αὐτοστροφορμῆς καὶ τῆς στροφορμῆς ἐκ περιφορᾶς.

β) Ἐνέργεια ἠλεκτρονίου ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου

Τὸ ἠλεκτρόνιον ὡς μαγνητικὸν δίπολον ἐντὸς τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἔχει δυναμικὴν ἐνέργειαν E , ἢ ὅποια ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν γωνίαν θ , τὴν ὁποίαν σχηματίζει τὸ διάνυσμα τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ διπόλου μ_s ὡς πρὸς τὴν διεύθυνσιν τοῦ διανύσματος τῆς ἐντάσεως τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου H_0 , εἶναι δέ :

$$E = \mu H_0 \cos\theta \quad (1.5)$$

Αἱ διάφοροι κβαντώσεις κατευθύνσεως τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ ἠλεκτρονίου κατὰ τὴν διεύθυνσιν τοῦ πεδίου ἀνταποκρίνονται εἰς διαφόρους τιμὰς ἐνεργείας.

Τὸ ἀσύζευκτον ἠλεκτρόνιον λόγῳ τῆς ὑπάρξεως

τοῦ μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου ἐκτελεῖ μεταπτωτικὴν κίνησιν (μετάπτωσις Larmor) περὶ τὴν διεύθυνσιν αὐτοῦ, τοιοῦτοτρόπως ὥστε ἡ γωνία θ παραμένει σταθερά. Ἡ τιμὴ τῆς κυκλικῆς συχνότητος μεταπτώσεως ὡς γνωστὸν ἰσοῦται πρὸς :

$$\nu = \frac{\mu_s}{2\pi p_s} H_0 \quad (1.6)$$

Δι' ἀντικαταστάσεως τῶν τιμῶν τῶν σχέσεων (1.3), (1.4) καὶ θεωροῦντες τὴν τιμὴν τοῦ $g = 2$, ἔχομεν :

$$\nu = \frac{e}{2\pi mc} H_0 \quad (1.6a) \text{ καὶ ἐὰν } \gamma = \frac{e}{mc} \quad (1.7) \text{ τότε :}$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (1.7a)$$

γ) Συνθῆ καὶ συντονισμοῦ

Τὸ ἀσύζευκτον ἠλεκτρόνιον τῆς ἐλευθέρως ρίζης λόγῳ τῆς κβαντώσεως τῆς αὐτοστροφορμῆς του κατέχει μίαν ἀπὸ τὰς δύο δυνατὰς στάθμας ἐνεργείας :

$$E_{+1/2} = \frac{1}{2} g\beta H_0 \quad \text{ἢ} \quad E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_0$$

αἵτινες ἔχουν διαφορὰν ἐνεργείας :

$$\Delta E = g\beta H_0 \quad (1.8)$$

Μετάβασις ἐκ τῆς μιᾶς στάθμης εἰς τὴν ἄλλην εἶναι δυνατὸν νὰ προκληθῇ διὰ τῆς ἀπορροφῆσεως ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας ἐκ τοῦ ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου H_{rf} , τοῦ ὁποίου ἡ συχνότης δέον νὰ συμπίπτῃ μὲ τὴν συχνότητα μεταπτώσεως τοῦ ἀσύζευκτου ἠλεκτρονίου ἐντὸς τοῦ σταθεροῦ ὁμογενοῦς μαγνητικοῦ πεδίου H_0 . Διὰ τὴν ἀπορρόφησιν τῆς ἀκτινοβολίας ἐφαρμόζεται καθέτως εἰς τὸ ἐπίπεδον τὸ ὀριζόμενον ἀπὸ τὰ ἀνύσματα μ καὶ H_0 ἐν ἐναλλασσόμενον μαγνητικὸν πεδίου H_{rf} πλάτους H_1 . Ἡ ἐνέργεια τοῦτου ἰσοῦται :

$$\epsilon = h\nu_{01} \quad (1.9)$$

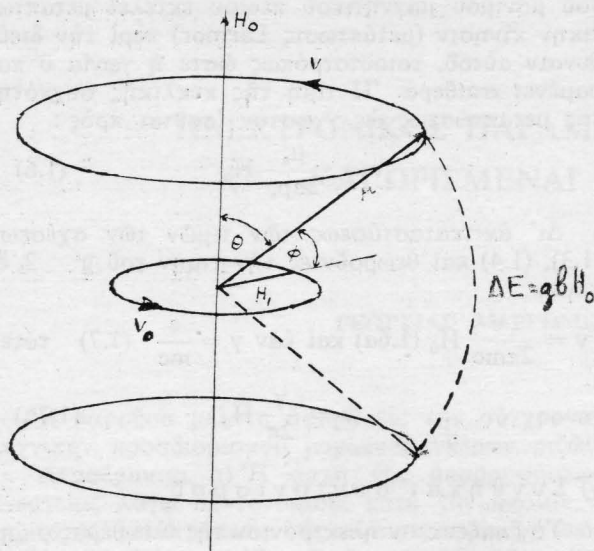
ὅπου ϵ ἡ ἐνέργεια τοῦ φωτονίου, h σταθερὰ τοῦ Planck καὶ ν_{01} ἡ συχνότης τοῦ ἠλεκτρομαγνητικοῦ κύματος. Ὅποτε κατὰ τὸν συντονισμόν ἰσχύει ἡ σχέσις :

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (1.10)$$

δηλ. ἡ ἐνέργεια τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας ἰσοῦται μὲ τὴν διαφορὰν ἐνεργείας τῶν δύο ἐνεργειακῶν σταθμῶν τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἐκ τῆς σχέσεως (1.10) ὑπολογίζεται καὶ ἡ συχνότης ν_0 :

$$\nu_0 = \frac{g\beta H_0}{h} \quad (1.11)$$

Τὸ σχ. 2 δεικνύει τὸ διάγραμμα τοῦ διανύσματος τοῦ μαγνητικοῦ διπόλου (ἠλεκτρονίου) κατὰ τὴν μετάπτωσιν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ ἐξωτερικοῦ σταθεροῦ μαγνητικοῦ πεδίου H_0 καὶ τοῦ ἐναλλασσομένου τοιοῦτου H_{rf} . Κατὰ τὸν συντονισμόν ἐπικρατεῖ ἡ σχέσις $\nu = \nu_0$ ὅπου ἡ γωνία θ διαρκῶς μεταβάλλεται λόγῳ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ προσθέτου ζεύγους



Σχ. 2

μ H_1 συνφ τείνοντος να προκαλέσει μετάπτωση περι το H_0 , με συνέπεια την μεταβολήν της ενέργειας (του συστήματος) μεταξύ των δύο τιμών. Αί τιμαί αύται είναι ή μεγίστη $1/2 g\beta H_0$, όποτε ή μαγνητική ροπή του διπόλου τείνει να προσανατολισθῆ αντίρροπως πρὸς τὴν διεύθυνσιν του ἐξωτερικοῦ σταθεροῦ μαγνητικοῦ πεδίου και ή ἐλάχιστη $-1/2 g\beta H_0$ διὰ τὴν εὐσταθῆ θέσιν, όποτε ή μαγνητική ροπή του διπόλου τείνει να προσανατολισθῆ ὁμορρόπως πρὸς τοῦτο.

δ) Κατανομή κατὰ Boltzmann

Κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν του σταθεροῦ ὁμογενοῦς μαγνητικοῦ πεδίου αἱ αὐτοστροφομαί των ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων κατανέμονται εἰς δύο ὁμάδας με διαφορὰν ἐνεργείας διδομένην ἀπὸ τὴν σχέσιν (1.8). Εἰς τὰς πλείστας περιπτώσεις ή κατανομή αὕτη μεταξύ των ἐνεργειακῶν σταθμῶν, ὅταν τὸ σύστημα εὐρίσκεται εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν, δίδεται ἀπὸ τὸν νόμον κατανομῆς κατὰ Boltzmann, ὁ ὁποῖος ἐκφράζει τὸν λόγον του πληθυσμοῦ τῆς ἀνωτέρας στάθμης n_1 πρὸς τὸν πληθυσμὸν τῆς κατωτέρας στάθμης n_2 :

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (1.12)$$

ὅπου ΔE ή διαφορὰ ἐνεργείας, ή διδομένη ἀπὸ τὴν σχέσιν (1.8), k ή σταθερὰ του Boltzmann και T ή ἀπόλυτος θερμοκρασία.

Ἐκ τῆς σχέσεως (1.12) δεικνύεται ὅτι ἐάν ή διαφορὰ ἐνεργείας ΔE μεταξύ των σταθμῶν εἶναι μεγάλη συγκρινομένη με τὴν μέσην θερμικὴν ἐνεργειαν kT του συστήματος, τότε εἶναι ἐλάχιστος ὁ πληθυσμὸς τῆς ὑψηλοτέρας στάθμης. Ἄλλως, ἐάν ή διαφορὰ ἐνεργείας εἶναι μικρὰ συγκρινομένη πρὸς

τὴν kT , τότε ἀμφότεραι αἱ στάθμαι ἐνεργείας θὰ εἶναι σχεδὸν του αὐτοῦ πληθυσμοῦ.

Διὰ τὴν ἐπίτευξιν συντονισμοῦ, όποτε ἰσχύει ή σχέσιν (1.10), δύναται ή συχνότης τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας να εἶναι τῆς τάξεως 10 kMc/sec , εὐρίσκεται δηλ. εἰς τὴν X περιοχὴν των μικροκυμάτων και γνωστῆς οὔσης τῆς σταθερᾶς του Planck εὐρίσκεται ὅτι ή τιμὴ $\Delta E = 6 \times 10^{-24} \text{ Joules}$. Ἐπομένως κατὰ τὸν συντονισμὸν αἱ δύο στάθμαι ἐνεργείας σύμφωνα με τὴν σχέσιν (1.12) ἐλάχιστα διαφέρουν ὡς πρὸς τὸν πληθυσμὸν των.

Ὡς πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ἐντάσεως του ἐφαρμοζομένου μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου ἀπὸ τὴν ὁποῖαν ἐξαρτᾶται ή τιμὴ ΔE , αὕτη θὰ ἠδύνατο να εἶναι ὅσον τὸ δυνατόν μεγαλυτέρα. Πράγματι ή τιμὴ του μαγνητικοῦ πεδίου τῆς τάξεως 3 k Gauss ἐπιτυγχάνεται εὐχερῶς και εἶναι κατάλληλος διὰ τὴν X περιοχὴν των μικροκυμάτων τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας.

Relaxation processes

(διεργασία ἐπανόδου εἰς ἡρεμίαν, ή ἀποκαταστάσεως)

Ἡ ἀναφερθεῖσα ἐλάχιστη διαφορὰ των πληθυσμῶν εἰς τὰς δύο ἐνεργειακὰς στάθμας ταχέως θὰ ἐξέλειπε διὰ τῆς ἀπορροφήσεως ἐνεργείας, ἐάν τὰ ἀσύζευκτα ἠλεκτρόνια ἦσαν ἀπομονωμένα ἀπὸ τὸ περιβάλλον των, όποτε και ὁ πληθυσμὸς ἀμφοτέρων των σταθμῶν θὰ ἐγίνετο ὁ αὐτός. Τοῦτο ὅμως δὲν συμβαίνει, διότι λαμβάνει χώραν συγχρόνως και κάποιος ἄλλος μηχανισμὸς, ὁ ὁποῖος ἐπιτρέπει τὴν κατανομὴν εἰς τὸ περιβάλλον ή εἰς ἄλλους πυρήνας τῆς περισσεῖας ἐνεργείας. Ὁ τοιοῦτος μηχανισμὸς ὀνομάζεται διεργασία relaxation και ὁ χρόνος, ὁ ἀπαιτούμενος διὰ να διασκεδασθῆ τὸ κλάσμα $(1/e = 0,37)$ τῆς περισσεῖας τῆς ἐνεργείας, χρόνος relaxation.

Αἱ πρῶται θεωρητικαὶ και πειραματικαὶ μελέται διὰ τὴν θερμικὴν διεργασίαν ἀναφέρονται εἰς τὸ μαγνητικὸν δίπολον του πυρήνος^(6,7,8) και ἐφαρμόζονται ἐξ ἴσου καλῶς διὰ τὸ μαγνητικὸν δίπολον του ἠλεκτρονίου.

Ὁ μηχανισμὸς τῆς διεργασίας relaxation εἶναι γνωστὸς δι' οἰανδήποτε κατάστασιν τῆς ὕλης ὡς και τὴν ὑγρὰν^(9,10,11) α) ὡς σύζευξις των ἠλεκτρονικῶν διπόλων μεταξύ των, μετὰ των πυρηνικῶν τοιοῦτων και μετὰ των περιβαλλόντων διαμαγνητικῶν μορίων, β) ὡς ἐπίδρασις εἰς τὴν ταλάντωσιν και εἰς τὴν μεταφορικὴν και περιστροφικὴν κίνησιν των μορίων, λόγω τῆς μεταβολῆς τῆς ἐνεργειακῆς καταστάσεως των αὐτοστροφομῶν και γ) ὡς χημικαὶ ἀντιδράσεις των παραμαγνητικῶν δειγμάτων.

Ἡ διεργασία relaxation διακρίνεται: 1) Εἰς τὴν spin lattice relaxation (διεργασίαν ἀποκαταστάσεως αὐτοστροφομῆς-πλέγματος), ή ὁποῖα χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸν relaxation χρόνον T_1 . Κατὰ αὕτην, ὅταν λαμβάνη χώραν ταχεῖα διασπορὰ τῆς ἐνεργείας εἰς τὸ περιβάλλον, εἶναι δηλ. μικρᾶς διάρκειας ή τιμὴ του T_1 , ἀποκαθίσταται συνεχῶς ή κατανομή κατὰ Boltzmann και ή διαφορὰ των πληθυσμῶν των

δύο ενεργειακών σταθμών διατηρείται σταθερά. Εάν ο χρόνος T_1 είναι μεγάλης διάρκειας, ως συμβαίνει εις πολλές ελευθέρως ρίζας, τότε η πορεία της spin lattice relaxation είναι βραδεία και προκαλείται κορεσμός του συστήματος των αυτοστροφορμών. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ὁ πληθυσμός τῶν δύο ενεργειακῶν σταθμῶν τῶν αυτοστροφορμῶν τείνει νὰ ἐξισωθῆ, ἐλαττωμένης τῆς ταχύτητος ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας.

2) Εἰς τὴν spin - spin relaxation processes (διεργασίαν ἀποκαταστάσεως αυτοστροφορμῆς - αυτοστροφορμῆς), ἡ ὁποία χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὸν relaxation χρόνον T_2 . Κατ' αὐτὴν ἕκαστον μαγνητικὸν δίπολον ἠλεκτρονίου παράγει μαγνητικὸν πεδίον εἰς ἕκαστον ἀπὸ τὰ πλησίον του. Τοιουτοτρόπως τὸ συνολικὸν μαγνητικὸν πεδίον τὸ ἀσκούμενον εἰς ἑκάστην ἰδιαιτέραν αυτοστροφορμὴν θὰ περιλαμβάνη συμβολὰς ἀπὸ ὅλα τὰ πλησίον δίπολα καὶ ἡ συχνότης μεταπτώσεως θὰ διαφέρῃ ἀπὸ τὴν συχνότητα Larmor κατὰ δῶ. Ὅποτε αἱ μεταβάσεις θὰ λαμβάνουν χώραν εἰς μίαν σειρὰν συχνοτήτων ἀνταποκρινομένων εἰς μεταβολὴν τοῦ τοπικοῦ πεδίου ἐξ αἰτίας τῶν spin-spin ἀλληλεπιδράσεων.

Πλάτος καμπύλης ἀπορροφῆσεως

Τὸ πλάτος τῆς καμπύλης ἀπορροφῆσεως μετῶνται εἰς ἔντασιν μαγνητικοῦ πεδίου ἢ εἰς χρόνον, ἀποδιδόμενον γραφικῶς ὡς τετμημένη.

Βασικὸς μηχανισμὸς ἀπὸ τὸν ὁποῖον ἐξαρτᾶται ἡ γραμμὴ πλάτους ἀπορροφῆσεως εἶναι αἱ λαμβάνουσαι χώραν διεργασίαι relaxation, ἀπὸ τὰς ὁποίας ἐξαρτᾶται καὶ ὁ χρόνος ζωῆς τῆς ενεργειακῆς καταστάσεως τῆς αυτοστροφορμῆς.

Ἄλλη ἐκδήλωσις τῆς ὑπάρξεως τῶν διεργασιῶν relaxation εἶναι, ὅτι ἡ παρατηρουμένη γραμμὴ πλάτους ἀπορροφῆσεως δύναται νὰ πλατυνθῆ λόγω τῆς ἰσχύος τῆς ἀρχῆς τῆς ἀπροσδιοριστίας τοῦ Heisenberg. Κατὰ τὴν ἀρχὴν ταύτην τὸ γινόμενον τῆς ἀπροσδιοριστίας εἰς τὴν διαφορὰν ἐνεργείας ΔE , μεταξὺ τῆς ὑψηλοτέρας ενεργειακῆς στάθμης τῆς αυτοστροφορμῆς καὶ τῆς χαμηλοτέρας τοιαύτης, ἐπὶ τὴν ἀπροσδιοριστίαν τοῦ χρόνου ζωῆς Δt , τῆς ενεργειακῆς καταστάσεως τῆς αυτοστροφορμῆς, δὲν εἶναι δυνατόν νὰ γίνῃ μικρότερον ἀπὸ τὴν σταθερὰν δράσεως τοῦ Planck. Ἦτοι :

$$\Delta E \Delta t = \frac{h}{2\pi}$$

Διὰ διαιρέσεως τῆς σχέσεως ταύτης διὰ $h\Delta t$ λαμβάνεται :

$$\frac{\Delta E}{h} = \Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t} \approx \frac{0,1}{\Delta t} \text{ c/sec} \quad (2.1)$$

ὅπου $\Delta\nu$ ἡ ἀντίστοιχος συχνότης δίδουσα τὸ πλάτος τῆς καμπύλης εἰς c/sec. Ἐπομένως οἰοσδήποτε μηχανισμὸς, ὁ ὁποῖος ἐλαττώνει τὸν χρόνον ζωῆς τῆς ενεργειακῆς καταστάσεως τῆς αυτοστροφορμῆς τοῦ ἠλεκτρονίου, προκαλεῖ ἀβεβαιότητα εἰς

τὴν περιεχομένην ἐνέργειαν. Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ ἀπορρόφησης ἐνεργείας λαμβάνει χώραν εἰς μίαν σειρὰν συχνοτήτων.

Συνήθως οἱ χρόνοι relaxation διὰ τὴν αυτοστροφορμὴν τοῦ ἠλεκτρονίου εἶναι τῆς τάξεως $\approx 10^{-7}$ sec. Δι' ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (2.1) εὐρίσκεται ὅτι ἡ γραμμὴ πλάτους εἶναι τῆς τάξεως $10^6 - 10^7$ c/sec. Ἐκφραζόμενον τὸ πλάτος εἰς μονάδας μαγνητικοῦ πεδίου εἶναι τῆς τάξεως ~ 1 Gauss. Ἡ στενωτέρα γραμμὴ πλάτους ληφθεῖσα πειραματικῶς εἶναι 35 mG διὰ τὸ τετρακένιον⁽¹²⁾.

Μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότητα

Ἡ μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότης x_0 μάζης (στατικὴ ἐπιδεκτικότης) ὀρίζεται ὡς ὁ συντελεστὴς τῆς συνολικῆς μαγνητικῆς ροπῆς M_0 ἀνὰ μονάδα μάζης τοῦ δειγματος, τὴν ὁποίαν λαμβάνει τοῦτο ἐντὸς ἐφαρμοζομένου μαγνητικοῦ πεδίου H_0 , ἐντάσεως ἴσης πρὸς τὴν μονάδα, διδομένη ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$M_0 = x_0 H_0 \quad (2.2)$$

Πρὸς ὑπολογισμὸν τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος τὸ πρῶτον ἐχρησιμοποιήθη ἀνομοιογενὲς μαγνητικὸν πεδίον γνωστῆς ἐντάσεως, ἐντὸς τοῦ ὁποῖου τοποθετεῖται ἡ ὑπὸ ἐξέτασιν οὐσία ὑπὸ μορφήν διαλύματος συνήθως.

Ἐκ τῆς ἀνυψώσεως τῆς ἐντὸς τοῦ πεδίου στάθμης τοῦ ὑγροῦ μετῶνται ἡ μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότης καὶ ἐκτιμᾶται ποσοτικῶς εἰς τὸ διάλυμα ὁ ὑπάρχων ἀριθμὸς τῶν ἐλευθέρων ριζῶν εἰς τὰ παραμαγνητικὰ ὑλικά, ἐκ δὲ τῆς ταπεινώσεως ὑπολογίζεται ἡ τιμὴ διὰ τὰ διαμαγνητικὰ ὑλικά^(13,14). Διὰ τὴν ἀνωτέρω μέθοδον ἀναφέρονται τροποποιήσεις καὶ βελτιώσεις^(15,16).

Εἰς τὴν τάσιν πρὸς παραλληλισμὸν τῶν διπῶν ἀντιτίθεται καὶ ἡ θερμικὴ κίνησις ἐντὸς τοῦ συστήματος. Ἡ σχέσις μεταξὺ τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς μοριακῆς ἐπιδεκτικότητος (μαγνητικὴ ἐπιδεκτικότης μάζης ἐπὶ τὸ μοριακὸν βῆρος τῆς οὐσίας) δίδεται ἀπὸ τὴν κλασσικὴν θεωρίαν ἐκ τοῦ τύπου :

$$x_M = N(a_0 + \mu M^2/3kT) \quad (2.3)$$

ὅπου N ὁ ἀριθμὸς τοῦ Avogadro, k ἡ σταθερὰ τοῦ Boltzmann, T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία, μM ἡ μόνιμος μαγνητικὴ ροπὴ ἑκάστου μορίου καὶ a_0 ἡ ἐπαγομένη ροπὴ, προκαλουμένη λόγω τοῦ δημιουργομένου μαγνητικοῦ πεδίου ἐκ τῆς κινήσεως τῶν ἠλεκτρονίων ἐντὸς τοῦ μορίου. Ὁ ὅρος a ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀρνητικὴν τιμὴν τῆς μοριακῆς ἐπιδεκτικότητος (διαμαγνητικῶν μορίων), τὰ ὁποῖα εὐρίσκονται ἐντὸς μαγνητικοῦ πεδίου καὶ δὲν παρουσιάζουν μόνιμον μαγνητικὴν ροπήν⁽¹⁷⁾.

Ἡ θεωρητικὴ τιμὴ τῆς μοριακῆς μαγνητικῆς ἐπιδεκτικότητος εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῶν δοθεισῶν σταθερῶν τοῦ Pascal, ἐκ τῆς ἀθροίσεως δηλ. τῶν ἀτομικῶν ἐπιδεκτικότητων τῶν ἀτόμων τοῦ μορίου καὶ ἐκ τῆς φύσεως τῶν περιλαμβανόμενων δεσμῶν εἰς τὸ μόριον. Αἱ σταθεραὶ αὗται

είναι αποτέλεσμα μετρήσεων μιᾶς μεγάλης ποικιλίας μορίων και αἱ ὑπολογισθεῖσαι μοριακαὶ ἐπιδεδεκτικότητες πλησιάζουν τὰς πειραματικῶς εὑρισκομένης (18).

Ἐκτὸς τοῦ ἀνωτέρω τρόπου ἐκφράσεως καὶ ὑπολογισμοῦ τῆς μαγνητικῆς ἐπιδεδεκτικότητος μάζης, αὕτη ἐκφράζεται ἀναφερομένη εἰς τὸν ἀριθμὸν τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων τοῦ δείγματος ἀνὰ μονάδα μάζης, κατὰ τὸν ἀκόλουθον τρόπον καὶ χρησιμοποιοεῖται, ὡς ἀναφέρεται κατωτέρω, διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς ἐντάσεως ἀπορροφῆσεως τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου κατὰ τὸν συντονισμόν.

Ἡ μαγνητικὴ ροπή ἐκάστου ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου κατὰ τὴν ἐξίσωσιν (1.4) εὑρέθη ὅτι εἶναι $1/2 g\beta$ ἢ $-1/2 g\beta$. Λόγω τοῦ ἐφαρμοζομένου πεδίου H_0 αἱ αὐτοστροφομαὶ τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων (ἀνὰ μονάδα μάζης τοῦ δείγματος) κατανέμονται εἰς δύο ἐνεργειακὰς στάθμας μὲ διαφορὰν πληθυσμοῦ, ἀνὰ μονάδα μάζης, ἐφ' ὅσον τὸ σύστημα εὑρίσκεται εἰς θερμικὴν ἰσορροπίαν διδομένην ἀπὸ τὴν σχέσιν :

$$\Delta n_0 = \frac{1}{2} N_0 g\beta H_0 / kT \quad (2.4)$$

ὅπου N_0 ὁ ἀριθμὸς τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων ἀνὰ μονάδα μάζης. Ἡ διαφορὰ πληθυσμοῦ ὑπελογίσθη ἀπὸ τὴν σχέσιν (2.4) ἰσχυροῦσης τῆς συνθήκης $g\beta H_0 \gg kT$, ἐφ' ὅσον δηλ. ἡ θερμοκρασία εἶναι χαμηλὴ.

Ἡ συνολικὴ μαγνητικὴ ροπή εἶναι τὸ γινόμενον τῆς μαγνητικῆς ροπῆς ἐκάστου ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου ἐπὶ τὴν διαφορὰν πληθυσμοῦ ἀνὰ gr δείγματα καὶ ἰσοῦται :

$$M_0 = \frac{1}{2} g\beta \frac{1}{2} N_0 g\beta H_0 / kT \quad (2.5)$$

καὶ ἡ μαγνητικὴ ἐπιδεδεκτικότης μάζης σύμφωνα μετὴν σχέσιν (2.5) ἰσοῦται :

$$x_0 = \frac{1}{4kT} g^2 \beta^2 N_0 \quad (2.6)$$

Ἡ τοιαύτη μαγνητικὴ ἐπιδεδεκτικότης μάζης ἐμφανίζεται ὅταν ἐφαρμοσθοῦν στατικαὶ συνθήκαι εἰς μόνιμον μαγνητικὸν πεδίου.

Ἐντασις ἀπορροφῆσεως

Ἡ συγκέντρωσις τῶν ἐλευθέρων ριζῶν, εἰς τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν ἐφαρμόζεται καὶ μαγνητικὸν πεδίου ὑψηλῆς συχνότητος, ὑπολογίζεται ἐκ τῆς συνιστώσεως μαγνητίσεως τοῦ δείγματος, ἡ ὁποία δὲν ἀκολουθεῖ τὴν μεταβολὴν τοῦ ὑψηλῆς συχνότητος ἐφαρμοζομένου πεδίου, ἀλλὰ καθυστερεῖ ἐν φάσει.

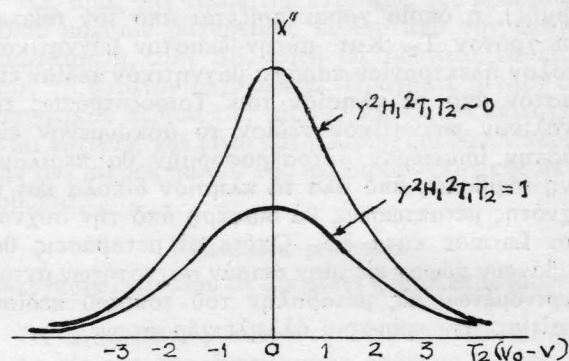
Ἡ μιγαδικὴ μαγνητικὴ ἐπιδεδεκτικότης x ἐκφράζεται ὑπὸ τῆς σχέσεως :

$$x = x' + ix'' \quad (2.7)$$

ὅπου x' παριστᾷ τὴν σκέδασιν καὶ εἶναι τὸ πραγματικὸν μέρος, ἡ ἐν φάσει συνιστώσα μὲ τὸ ἐφαρμοζόμενον

μενον πεδίου καὶ x'' παριστᾷ τὴν ἀπορροφῆσιν καὶ εἶναι τὸ φανταστικὸν μέρος, ἡ ἐν διαφορᾷ φάσεως συνιστώσα (19), ἡ ὁποία κατὰ τὴν καταγραφὴν τῆς καμπύλης συντονισμοῦ εἶναι θετικὴ.

Ἡ ποσοτικὴ ἐκφρασις τῆς ἀπορροφῆσεως δίδεται ἀπὸ τὴν τιμὴν τοῦ ὄρου $\gamma^2 H_1^2, T_1 T_2$, ὅποτε ὅταν αὕτη τείνη εἰς τὸ μηδὲν παρατηρεῖται ἡ μεγίστη ἀπορροφῆσις, ἐνῶ ὅταν ὑπάρχη κορεσμός, τείνει εἰς τὴν μονάδα, ὅποτε ἐλαττοῦται τὸ ὕψος τῆς καμπύλης εἰς τὸ ἥμισυ (σχ. 3). Τοιοῦτοτρόπως δεικνύε-



Σχ. 3

ται ὅτι διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς συγκεντρώσεως ριζῶν ὁ κορεσμός πρέπει νὰ τείνη εἰς τὸ μηδέν.

Τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης διὰ τὸν συντονισμόν πυρῆνος ἢ ἠλεκτρονίου προσδιορίζεται διὰ διαφορῶν μεθόδων θεωρητικῶν, αἱ ὁποῖαι δίδουν τὴν καμπύλην ἀπορροφῆσεως κατὰ Gauss (19, 20, 21), ταυτόσημον περίπου μὲ τὴν εὑρεθεῖσαν ἐκ πειραματικῶν μετρήσεων.

Τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν συνάρτησιν $f(v - v_0)$ μὲ μέγιστον εἰς $v = v_0$, ὅπου v_0 ἡ συχνότης τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας καὶ v ἡ συχνότης μεταπτώσεως τοῦ ἠλεκτρονίου. Ἡ $f(v - v_0)$ εἶναι μία κανονικοποιημένη συνάρτησις τοιαύτη ὥστε :

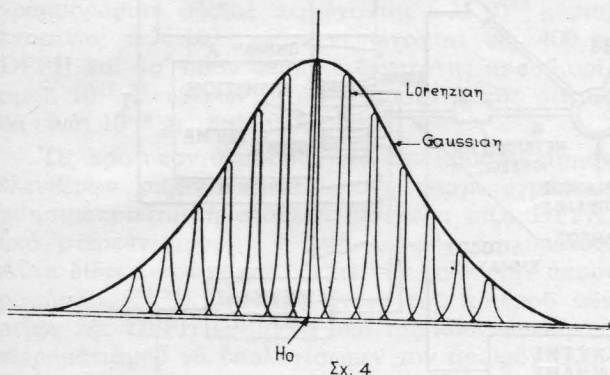
$$\int_0^{\infty} f(v - v_0) = 1 \quad (2.8)$$

Ἡ συνάρτησις αὕτη δύναται νὰ ἐκφρασθῇ καὶ μὲ τὴν χαρακτηριστικὴν γραμμὴν πλάτους $\Delta v_{1/2}$ (τὸ ἥμισυ πλάτος εἰς τὴν ἡμίσειαν τιμὴν τῆς μεγίστης ἀπορροφῆσεως). Τοῦτο εἶναι ἀντιστρόφως ἀνάλογον πρὸς τὴν μεγίστην τιμὴν τῆς συναρτήσεως $f(v_0)_{\max}$. Ἐνίοτε, ὅταν ἡ συνάρτησις τοῦ σχήματος τῆς καμπύλης δὲν ἀνταποκρίνεται εἰς καθωρισμένον μαθηματικὸν τύπον, τότε συνήθως ὀρίζεται ἡ χαρακτηριστικὴ γραμμὴ πλάτους ὡς $\Delta v_{1/2} = \frac{1}{2\pi T_2}$

ὅποτε τὸ «ἥμισυ πλάτος» δὲν ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἥμισυ μέγιστον ὕψος.

Ἡ καμπύλη συντονισμοῦ, ἡ ὁποία εἶναι γραμμὴ Gaussian ἀποτελεῖ τὸ περίβλημα στενωτέρων γραμ-

μὲν Lorentzian προερχομένων ἐκ μεταβολῆς τοῦ τοπικοῦ μαγνητικοῦ πεδίου, συνεπεία ἀλληλεπιδράσεως τῶν spin - spin χαρακτηριζομένης ἀπὸ χρόνον relaxation T_2' , ὁ ὁποῖος εἶναι ὁ ἀντίστοιχος εἰς τὴν διαφορὰν τῆς συχνότητος Larmor $\delta\omega$ (Σχ. 4).



Ἡ συνολικὴ ἔντασις ἀπορροφῆσεως ἀπὸ τὸ σύστημα τῶν αὐτοστροφομῶν δεικνύεται ὅτι εἶναι (22):

$$P(\nu) = \frac{N_0 g^2 \beta^2}{4kT} \frac{\pi^2}{2} \nu H_1^2 \nu_0 G(\nu) \quad (2.9)$$

ὅπου ὁ ὅρος $\frac{N_0 g^2 \beta^2}{4kT}$ παριστᾷ κατὰ τὴν σχέσιν (2.6)

τὴν μαγνητικὴν ἐπιδεκτικότητα μάζης, ν_0 τὴν συχνότητα τῆς ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας, ν τὴν συχνότητα μεταπτώσεως, H_1 συνάρτησιν τῆς ἐντάσεως τοῦ ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου H_{rf} δίδομένην ἀπὸ τὴν σχέσιν: $H_{rf} = H_1 \sin 2\pi \nu t$, καὶ $G(\nu)$ τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης λαμβανόμενον ἀπὸ τὴν σχέσιν (2.8).

Δεικνύεται ἀπὸ τὴν ἠλεκτρομαγνητικὴν θεωρίαν ὅτι ἡ τιμὴ τῆς x'' ἀναφέρεται εἰς τὴν ἔντασιν ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας εἰς πειράματα συντονισμοῦ ἀπορροφῆσεως ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$P(\nu) = \pi \nu H_1^2 x''(\nu) \quad (2.10)$$

ὁπότε ἐκ τῶν σχέσεων (2.9) καὶ (2.10) προκύπτει ἡ σχέσις:

$$x''(\nu) = \frac{1}{2} \pi x_0 \nu_0 G(\nu) \quad (2.11)$$

Ἐπομένως ἐκ τῆς σχέσεως (2.11) δεικνύεται ὅτι ἡ ἀπορρόφησις ἐνεργείας παραμαγνητικοῦ δείγματος κατὰ τὸν συντονισμόν εἶναι ἀνάλογος τῆς στατικῆς ἐπιδεκτικότητος.

Βασικὰ χαρακτηριστικὰ τοῦ φασματογράφου E.S.R (ἠλεκτρονικοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ)

Οἱ φασματογράφοι δύνανται νὰ διακριθοῦν εἰς διελεύσεως καὶ ἀνακλάσεως. Τὸ σχ. 5 παριστᾷ τύπον φασματογράφου ἀνακλάσεως ἀπὸ τοὺς σχετικὰ καλῆς εὐαισθησίας.

Ἦς πηγὴ τοῦ ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου χρησιμοποιεῖται λυχνία Klystron (κλύστρον). Συνή-

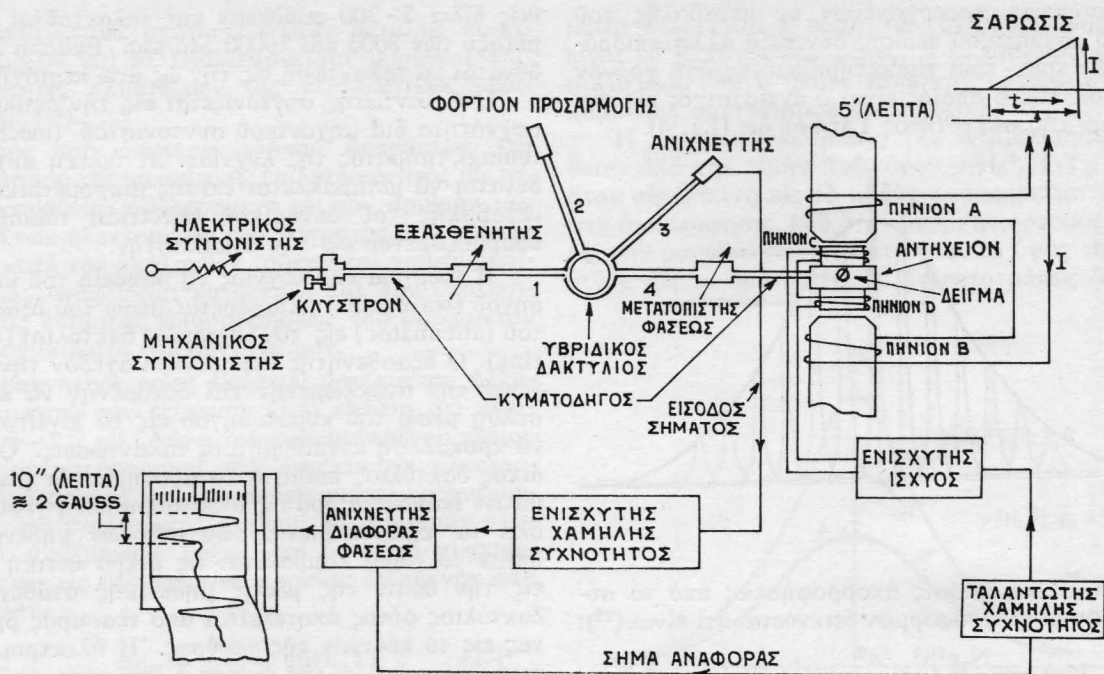
θως δίδει 5 - 300 milliwatts καὶ ταλαντοῦται κάπου μεταξὺ τῶν 8000 καὶ 10000 Mc/sec. Ἐκάστη λυχνία δύναται νὰ ταλαντωθῇ εἰς τὴν ὡς ἄνω περιοχὴν.

Ἡ ταλαντωτὴς συντονίζεται εἰς τὴν ἐπιθυμητὴν συχνότητα διὰ μηχανικοῦ συντονιστοῦ (mechanical tuning), τμήματος τῆς λυχνίας. Ἡ τελικὴ συχνότης δύναται νὰ μεταβάλλεται ἐπίσης μικρομετρικῶς διὰ μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ (electrical tuning) τοῦ ἐφαρμοζομένου εἰς τὸν ἀνακλαστήν.

Ἡ ἐνέργεια τῆς λυχνίας τῇ βοηθείᾳ τοῦ κυματοδηγοῦ (waveguide) μεταφέρεται μέσῳ τοῦ ἐξασθενητοῦ (attenuator) εἰς τὸν ὑβριδικὸν δακτύλιον (hybrid ring). Ὁ ἐξασθενητὴς ἐκμηδενίζει σχεδὸν τὴν ἐνέργειαν τὴν ἀνακλωμένην καὶ δυναμένην νὰ ἐπανεισέλθῃ μέσῳ τοῦ κυματοδηγοῦ εἰς τὸ klystrom καὶ νὰ προκαλέσῃ ἀνεπιθυμητὸς ταλαντώσεις. Ὁ ὑβριδικὸς δακτύλιος καθιστᾷ τὸ σύστημα τῶν μικροκυμάτων ἱκανὸν νὰ δρᾷ ὡς ἰσοσταθμισμένη γέφυρα μὲ ὅλα τὰ πλεονεκτήματα τῶν μεθόδων μηδενισμοῦ, ὅποτε τὸ σῆμα λαμβάνεται ὡς μικρὰ θετικὴ ἰσχὺς εἰς τὴν θέσιν τῆς μέσης μηδενικῆς στάθμης. Ὁ δακτύλιος οὗτος ἀποτελεῖται ἀπὸ τέσσαρας βραχίονας εἰς τὸ κέντρον τῆς γεφύρας. Ἡ ἠλεκτρομαγνητικὴ ἀκτινοβολία, τῆς ὁποίας ἡ ἰσχὺς ἐτροφοδότησε τὸν 1 βραχίονα διαμοιράζεται ἐξ ἴσου μεταξὺ τοῦ 2 βραχίονος, ὅστις εἰς τὸ πέρας φέρει φορτίον προσαρμογῆς καὶ τοῦ 4, ἐνῶ δὲν τροφοδοτεῖται ὁ βραχίων 3, ἐκτὸς ἐὰν λάβῃ χώραν ἀλλαγὴ εἰς τὴν προσαρμογὴν τῶν βραχιόνων 2 καὶ 4. Ὁ βραχίων 4 μέσῳ τοῦ μετατοπιστοῦ φάσεως (phase shifter) συνδέεται διὰ τινος ὀπῆς τῆς ἴριδος (iris) μὲ τὸ ἀντηχειῖον (cavity) ἐντὸς τοῦ ὁποίου εὐρίσκεται τὸ δεῖγμα (sample) καὶ προσαρμόζεται μὲ τὸν βραχίονα 3 τοιοῦτοτρόπως ὥστε, ὅταν δὲν λαμβάνῃ χώραν ἀπορρόφησις, δὲν τροφοδοτεῖται ὁ βραχίων 3. Ὅταν ἐκπληρωθοῦν αἱ συνθήκαι συντονισμοῦ καὶ ἀπορροφῆται ἐνέργεια ἀπὸ τὸ δεῖγμα, τότε διαταράσσεται ἡ ἰσορροπία τῆς γεφύρας καὶ τροφοδοτεῖται ὁ βραχίων 3. Ἐὰν ὁ ἀνιχνευτὴς (crystal detector), ὁ ὁποῖος εἶναι κρύσταλλος ἀπὸ πυρίτιον ἢ γερμάνιον καὶ χρησιμοποιεῖται ὡς ἀνορθωτὴς τοποθετηθῇ εἰς τὸ τέλος τοῦ βραχίονος 3, τότε ἐκπληροῦνται αἱ ἀπαιτήσεις διὰ τὴν ἐμφάνισιν τοῦ σήματος.

Ἡ εἰς τὸ ἀντηχειῖον εἰσερχομένη ταλάντωσις ὑφίσταται πολλαπλᾶς ἀνακλάσεις ἀπὸ τὰ τοιχώματα σχηματιζομένων σειρᾶς στασίμων κυμάτων. Ἐπομένως τὸ μέγιστον τῶν ταλαντώσεων τοῦ ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου εὐρίσκεται εἰς τὸ κέντρον τοῦ ἀντηχειοῦ, ὅπου τίθεται καὶ τὸ παραμαγνητικὸν δεῖγμα. Τὴν ποιότητα τοῦ ἀντηχειοῦ χαρακτηρίζει τὸ χρονικὸν διάστημα, τὸ ὁποῖον ἀπαιτεῖται διὰ τὸν μηδενισμόν τοῦ πλάτους τῆς ταλαντώσεως. Ἡ ἱκανότης τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας τῶν μικροκυμάτων ἐκφράζεται διὰ τοῦ παράγοντος Q καὶ ὀρίζεται:

$$Q = \frac{\text{ἀποθηκευθεῖσα ἐνέργεια εἰς τὸ ἀντηχειῖον}}{\text{ἀπωλεσθεῖσα ἐνέργεια}} = \frac{\text{συχν. συντονισμοῦ} \times \text{ἀποθηκευθεῖσαν ἐνέργειαν}}{\text{ἀπώλεια ἐνεργείας ἀνὰ sec}}$$



Σχ. 5

Κατά τον συντονισμό, λόγω της απορρόφησης ενέργειας υπό το δείγμα, η τιμή του παράγοντος Q ελαττώνεται. Δεικνύεται ότι η ελάττωση ΔQ της τιμής του Q αναφέρεται εις το φανταστικόν μέρος της μαγνητικής επιδεκτικότητας του δείγματος, δεδομένη υπό της σχέσεως :

$$\Delta Q = Q^2 4\pi x'' n$$

όπου n συντελεστής εξαρτώμενος εκ της κατανομής του πεδίου των μικροκυμάτων εις το άντηχείον και εκ του όγκου του δείγματος.

Το άντηχείον τίθεται μεταξύ των πόλων του ισχυρού ηλεκτρομαγνήτου, έντάσεως $\sim 3000 - 3500$ Gauss. Διά την παραγωγήν του πρὸς καταγραφήν σήματος διαμορφούται τὸ μαγνητικὸν πεδίου με συχνότητα 100 kHz, μέσω βοηθητικῶν πηνίων (coil C.D) εις τὸ άντηχείον, και με πλάτος πολὺ μικρότερον τῆς γραμμῆς πλάτους, ὅποτε κατά την διάρκειαν τῆς μεταβάσεως τῆς κορυφῆς τῆς απορρόφησης τὸ σῆμα εἶναι περίπου ἀνάλογον πρὸς τὴν κλίσην τῆς καμπύλης ἀπορρόφησης εκ του δείγματος. Συνήθως ὁ μαγνήτης φέρει μίαν μονάδα βοηθητικῆς σαρώσεως πεδίου, ἡ ὁποία τὸν καθιστᾷ ἱκανὸν νὰ μεταβάλλῃ τὸ πεδίου με γνωστὴν σταθερὰν ταχύτητα ἀπὸ μερικὰ milligauss εις ἀρκετὰς ἑκατοντάδας Gauss ἀνά sec, διὰ τὴν λεπτομερῆ μελέτην του ἐρευνωμένου φάσματος. Διά του κυκλώματος ἀνιχνευτοῦ διαφορᾶς φάσεως (phase sensitive detector) ἀναμιγνύεται κατόπιν ἐνισχύσεως τὸ διαμορφωμένον εις 100 kHz σῆμα με ἓν σῆμα ἀναφορᾶς τῆς

ἰδίας συχνότητος σταθεροῦ πλάτους και μεταβαλλομένης φάσεως. Τοιουτοτρόπως παράγεται σῆμα τὸ ὁποῖον δίδει εις τὸν καταγραφέα τὴν καμπύλην τῆς πρώτης παραγωγῆς ἀπορρόφησης εκ του δείγματος. Διά του ἀνιχνευτοῦ φάσεως ἐπιτυγχάνεται ὥστε ἡ συχνότης του σήματος νὰ εἶναι ἡ αὐτὴ με τὴν του σήματος ἀναφορᾶς, ἐπομένως τὸ σῆμα εἶναι ἀπηλλαγμένον ἀπὸ τὰς διαφορὰς συχνότητος θορύβου του Klystron και ἐφ' ὅσον ἡ καμπύλη τῆς πρώτης παραγωγῆς παρουσιάζει μικρὰς ἀλλαγὰς εις τὴν κλίσην, εἶναι δυνατόν νὰ μελετηθῶν ἀτελῆ φάσματα.

Ἡ ἐλαχίστη ποσότης παραμαγνητικῆς οὐσίας, ἡ ὁποία δίδει σῆμα, ὑπολογίζεται κυρίως εκ τῶν χαρακτηριστικῶν στοιχείων του άντηχείου. Ἡ ἀπορρόφησης κατά τὸν συντονισμόν δίδεται εκ του τύπου :

$$x'' = \frac{1}{Qn\pi} \left(\frac{kT\Delta\nu}{2P_0} \right)^{1/2}$$

όπου Q ὁ παράγων ὁ καθορίζων τὴν ποιότητα του άντηχείου, n συντελεστής εξαρτώμενος εκ του όγκου του δείγματος, k ἡ σταθερὰ του Boltzman, T ἡ ἀπόλυτος θερμοκρασία, $\Delta\nu$ ἡ εὐρεθεῖσα γραμμὴ πλάτους εκ του φάσματος, ἀναφερομένη συνήθως και ὡς ΔH , και P_0 ἡ ἐνέργεια τῶν μικροκυμάτων ἡ εἰσερχομένη εις τὸ άντηχείον.

Δι' ἓνα συνήθη φασματογράφων εις θερμοκρασίαν δωμάτιου, ἡ τιμὴ του x'' ἐξ ὑπολογισμοῦ τῶν ἀναφερομένων ἀνωτέρω χαρακτηριστικῶν τιμῶν εἶναι :

$x'' = 5 \times 10^{10} \times \Delta v$. Η Δv διά στερεάν DPPH (διφαινυλπικριλιδραζιλην), προσδιοριζόμενη πειραματικώς είναι 2 Gauss, όποτε εύρίσκεται ότι είναι δυνατόν να προσδιορισθοῦν 10^{11} ἐλεύθεροι ριζαί. Ἐκ τοῦ νόμου τοῦ Avogadro εἰς ἕκαστον γραμμομόριον οὐσίας περιέχονται 6×10^{23} μόρια, ἐπομένως 6×10^{23} ριζαί περιέχονται εἰς 400 gr DPPH καὶ ἐφ' ὅσον ὑπάρχει δυνατότης προσδιορισμοῦ 10^{11} ἐλευθέρων ριζῶν ἢ ποσότης τῆς οὐσίας θὰ εἶναι 10^{-9} gr, δηλ. 0,001 mgr.

Ὡς πρότυπον ἀναφορᾶς διὰ τὸν προσδιορισμὸν ἐλευθέρων ριζῶν εἰς πλείστους φασματογράφους χρησιμοποιεῖται ἡ σταθερὰ ἐλευθέρη ρίζα DPPH, ὑπὸ στερεάν μορφήν ἢ ὑπὸ μορφήν διαλύματος. Αὕτη δίδει ἔντονον καὶ ὀξεῖαν τὴν καμπύλην ἀπορροφῆσεως (^{23, 24}). Γνωστοῦ ὄντος τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ριζῶν τῆς DPPH δυνάμεθα ὑπὸ τὰς ἰδίας συνθήκας πειραματισμοῦ νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν ἀριθμὸν ἐλευθέρων ριζῶν οὐσίας τινὸς ἐκ τοῦ τύπου :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{h_1}{h_2} \frac{\Delta H_1^2}{\Delta H_2^2}$$

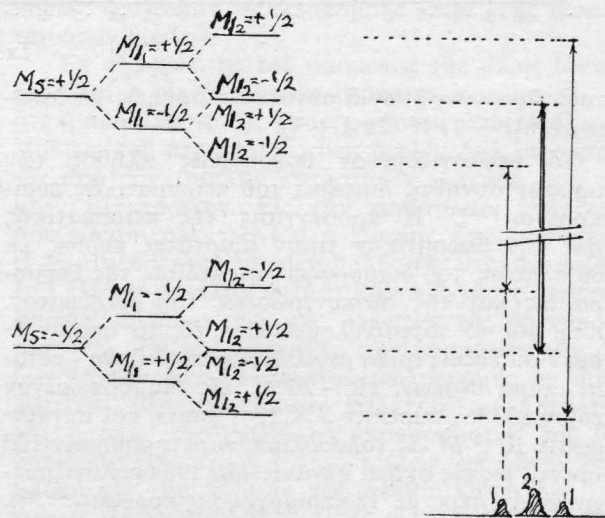
ὅπου N_1 καὶ N_2 ὁ ἀριθμὸς τῶν ἐλευθέρων ριζῶν τῶν δύο δειγμάτων, h_1 καὶ h_2 τὸ ὕψος τῶν κορυφῶν καὶ $\Delta H_1, \Delta H_2$ αἱ γραμμαὶ πλάτους ἀντιστοίχως.

Μορφή τῆς καμπύλης

Ἡ μορφή τῆς καμπύλης κατὰ τὸν συντονισμὸν συνήθως δὲν ἀποτελεῖται ἀπὸ μίαν κορυφήν, ὕψους ἐξαρτωμένου κυρίως ἐκ τοῦ πλήθους τῶν ἀσυζεύκτων ἠλεκτρονίων τῶν μεταβιβαζομένων εἰς ὑψηλοτέραν ἐνεργειακὴν στάθμην, ἀλλὰ ἀναλύεται εἰς πλῆθος συνιστωσῶν παρατηρουμένης τῆς ὑπερλέπτου ὕψους τοῦ μορίου. Διὰ τοῦ ὅρου ὑπερλεπτος ὕψους ἐννοεῖται ἡ ἀνάλυσις τῆς μεταβάσεως τῆς αὐτοστροφομῆς τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς $2I + 1$ ἐνεργειακῶς στάθμας (πολλαπλότητος) λόγω τῆς συζεύξεως τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ πυρήνος στοιχείου τῆς ἐνώσεως μετὰ τῆς τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου, I εἶναι ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς τῆς αὐτοστροφομῆς τοῦ πυρήνος στοιχείου, δυνάμενος νὰ λάβῃ καὶ τὴν τιμὴν μηδὲν εἰς περίπτωσιν ἀρτίων καὶ τοῦ μαζικοῦ καὶ τοῦ ατομικοῦ ἀριθμοῦ τοῦ ἐν λόγω στοιχείου, ὅποτε διὰ τὸ στοιχεῖον τοῦτο δὲν ἐμφανίζεται ὑπερλεπτος ὕψους. Ἡ ἐμφάνισις ὑπερλέπτου ὕψους προϋποθέτει πυρήνα παρουσιάζοντα μαγνητικὴν ροπήν καὶ στοιχειωδῶς ἐξηγεῖται λόγω τῆς συζεύξεως τῆς μαγνητικῆς ροπῆς τοῦ πυρήνος μετὰ τῆς τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου. Ἐξηγεῖται ἐπίσης καὶ ὡς ἐξῆς. Ἡ μαγνητικὴ ροπή καὶ ἡ αὐτοστροφομὴ τοῦ πρωτονίου προσανατολίζονται παραλλήλως ἢ ἀντιπαραλλήλως πρὸς τὴν ἔντασιν τοῦ ἐξωτερικοῦ μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου καὶ τὴν αὐτοστροφομὴν τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου. Ἡ μαγνητικὴ ροπή τοῦ πρωτονίου παράγει ἕν μικρὸν πρόσθετον πεδῖον εἰς τὸ ἀσυζευκτον ἠλεκτρόνιον καὶ τοῦτο ἐπηρεάζει εἴτε θετικῶς εἴτε ἀρνητικῶς τὴν ἔντασιν τοῦ ἐξωτερικοῦ πεδίου. Ὡς ἐκ τούτου θὰ

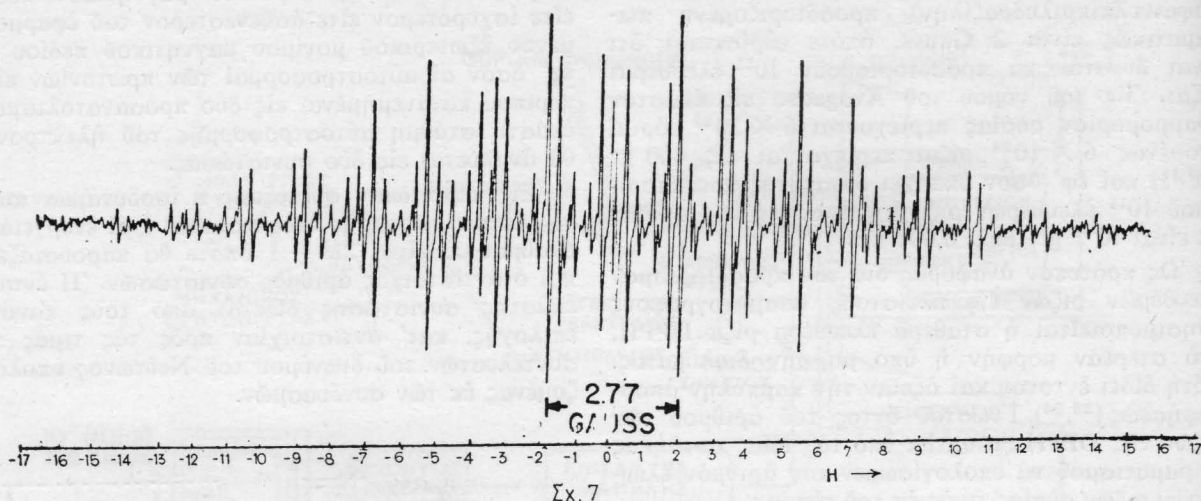
ἐνεργῆ ἐπὶ τοῦ ἠλεκτρονίου μαγνητικὸν πεδῖον εἴτε ἰσχυρότερον εἴτε ἀσθενέστερον τοῦ ἐφαρμοζομένου ἐξωτερικοῦ μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου καὶ ἐφ' ὅσον αἱ αὐτοστροφομαὶ τῶν πρωτονίων εἶναι περίπου κατανεμημένα εἰς δύο προσανατολισμούς, ἐκάστη στάθμη αὐτοστροφομῆς τοῦ ἠλεκτρονίου θὰ ἀναλύεται εἰς δύο συνιστώσας.

Εἰς περίπτωσιν συζεύξεως n ἰσοδυνάμων πυρήνων αὐτοστροφομῆς ἐνὸς ἐκάστου I , αἱ ἐνεργειακὰ στάθμαθαι θὰ εἶναι $2nI + 1$ ὅποτε θὰ παρουσιάζεται καὶ ὁ ἀντίστοιχος ἀριθμὸς συνιστωσῶν. Ἡ ἔντασις ἐκάστης συνιστώσεως δίδεται ἀπὸ τοὺς κανόνας ἐπιλογῆς, κατ' ἀντιστοιχίαν πρὸς τὰς τιμὰς τῶν συντελεστῶν τοῦ διωνύμου τοῦ Νεύτωνος ὑπολογιζομένης ἐκ τῶν συνδυασμῶν.



Σχ. 6

Ὡς προκύπτει, τὸ μέγιστον τῆς ἐντάσεως εύρίσκεται εἰς τὴν κεντρικὴν συνιστώσαν καὶ ἡ κατανομή τούτων εἶναι συμμετρικὴ εἰς τὰς δύο ἐκατέρωθεν πλευρὰς με σταθερὰν διαφορὰν τιμῆς εἰς τὴν ἔντασιν τοῦ πεδίου, παριστωμένην εἰς τὸν ἄξονα τῶν x , δι' ὅλας τὰς συνιστώσας. Εἰς τὸ σχ. 6 δίδεται ἡ σύζευξις πρὸς δύο πυρήνας παρουσιάζουσα τρεῖς συνιστώσας ὑπερλέπτου ὕψους με ἀντίστοιχον κατανομὴν ἐντάσεως 1 : 2 : 1. Εἰς περίπτωσιν συζεύξεως τῆς αὐτοστροφομῆς τοῦ ἠλεκτρονίου με μὴ ἰσοδυνάμους αὐτοστροφομὰς πυρήνων, τότε τὸ φάσμα εἶναι ἐξαιρετικὰ πολὺπλοκον ἀναλυόμενον εἰς πολὺ μεγαλύτερον ἀριθμὸν συνιστωσῶν. Ὄταν, π.χ., συζεύγνυται ἰσχυρότερον με πυρήνα αὐτοστροφομῆς I_1 καὶ ἀσθενέστερον με ἕτερον πυρήνα αὐτοστροφομῆς I_2 , τότε ἡ ἰσχυροτέρα σύζευξις θὰ ἀναλύῃ τὴν μοναδικὴν κορυφὴν ἀπορροφῆσεως ἐνεργείας τῆς αὐτοστροφομῆς τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου εἰς $2I_1 + 1$ συνιστώσας, ἐνῶ ἡ ἀσθενεστέρα σύζευξις θ' ἀναλύῃ περαιτέρω ἐκάστην ἐξ αὐτῶν εἰς $2I_2 + 1$ ὑποσυνιστώσας. Ὄποτε εἰς περίπτωσιν n_1 καὶ n_2



Σχ. 7

ισοδυνάμων πυρήνων ο συνολικός αριθμός θα ισούται : $(2n_1I + 1) \times (2n_2I + 1)$.

Το υπολογιζόμενον θεωρητικώς πλήθος των κορυφών συνήθως διαφέρει του πειραματικώς εύρισκομένου⁽²⁵⁾. Η προσέγγισις τής πειραματικῆς πρὸς τὴν θεωρητικὴν τιμὴν ἐξαρτᾶται κυρίως ἐκ τοῦ πλάτους τοῦ διαμορφωμένου πεδίου, τῆς θερμοκρασίας καὶ τῆς συγκεντρώσεως τοῦ διαλύματος. Οὕτω διὰ τὸ τριφαινυλομεθύλιον, εἰς τὸ ὁποῖον ἔχομεν συζεύξεις τριῶν μεγεθῶν, ἐκ τῶν - ὀρθο - μετακαί - παρα θέσεων, εἰς -20°C εἰς διαμορφωμένον πεδίου 100 kc, σάρωσιν 5×10^{-3} gauss, καὶ συγκέντρωσιν 10^{-3} M εἰς τολουόλιον, παρατηρήθησαν 100 κορυφαί ὡς εἰς σχῆμα 7 ἔναντι τῶν 196 υπολογιζομένων ὡς ἀνωτέρω μὲ 18 κυριαρχούσας κορυφάς^(26, 27).

Τὸ μέγεθος τῆς σχάσεως (ἢ τιμὴ τῆς ἐντάσεως τοῦ μαγνητικοῦ πεδίου ἐκάστης συνιστώσεως) λαμβάνεται ὡς μέτρον τῆς συζεύξεως μεταξύ πυρήνος (πρωτονίου) καὶ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου. Τοῦτο ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὸ χρονικὸν διάστημα κατὰ τὸ ὁποῖον τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς τὴν γειτονίαν τοῦ ὑπ' ὄψιν πυρήνος. Τὸ χρονικὸν τοῦτο διάστημα ἀποτελεῖ τὴν πυκνότητα (ρ) τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου ὡς πρὸς τὸν πυρήνα. Ἡ πυκνότης εὑρέθη ὅτι συνδέεται μὲ τὸ μέγεθος τῆς συζεύξεως A διὰ τῆς σχέσεως⁽²⁸⁾ :

$$A = Q \cdot \rho \quad (2.12)$$

ὅπου Q σταθερά, ἔχουσα συνήθως τιμὴν μεταξύ 22,5 - 30 Gauss υπολογισθεῖσαν καὶ εὑρεθεῖσαν πειραματικῶς διὰ μονάδα πυκνότητος ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου εἰς ἄτομον ἄνθρακος κυρίως ἀρωματικῆς ἐλευθέρως ρίζης^(29, 30, 31, 32, 33, 34).

Εἰς τὸ ἠλεκτρόνιον διὰ τὸ ἄτομον τοῦ ὑδρογόνου, ὅταν εὑρίσκεται εἰς τὴν θεμελιώδη τροχίαν του, παρατηρεῖται σχάσις 500 Gauss μεταξύ τῶν δύο συνιστωσῶν γραμμῶν, καὶ ἐφ' ὅσον ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς τὴν θεμελιώδη τροχίαν θὰ εἶναι ἡ μονάς, τὸ Q εἶναι ἐπίσης 500 Gauss. Ὅμως, ὅταν τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται εἰς μοριακὴν τροχίαν, τῆς ὁποίας τὸ 90 % ἐξαπλοῦται εἰς ἄλλα ἄτομα, ἢ

παραγομένη σχάσις ἀπὸ τὸν πυρήνα θὰ ἦτο 50 Gauss. Ἐὰν τὸ ἀσυζεύκτον ἠλεκτρόνιον εἰς τὴν μεθυλικὴν ρίζαν CH_3 δίδει σχάσιν περίπου 25 Gauss, τότε ἡ πυκνότης υπολογίζεται ἀπὸ τὸν τύπον :

$$\rho = 25/500 = 0,05$$

Αὐτὸ προϋποθέτει ὅτι τὸ ἠλεκτρόνιον εὑρίσκεται κατὰ 5 % εἰς τὴν 1s τροχίαν ἐκάστου ἀτόμου ὑδρογόνου καὶ τὸ 85 % εἰς γειτονίαν μὲ τὸ ἄτομον τοῦ ἄνθρακος.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἐλευθέρως ρίζης τοῦ ἰόντος π - βενζοσεμικινόνης ἢ σύζευξις ἐκάστου ὑδρογόνου καὶ τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου εἶναι :

$$(a/g\beta) = 2,4 \text{ Gauss ἢ } (a/h = 6,5 \text{ (Mc/sec)})^{(35)}$$

Δι' ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (2.12) ἡ πυκνότης τοῦ ἠλεκτρονίου εἰς ἕκαστον ἄτομον ὑδρογόνου εἶναι : $2,4/500 = 0,005$.

Εἰς τὴν ἀνωτέρω ἀναφερθεῖσαν μεθυλικὴν ρίζαν ἢ σύζευξις μεταξύ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου καὶ ὑδρογόνου, ὅταν ἡ πυκνότης ἠλεκτρονίου εἰς τὸν ἄνθρακα εἶναι 0,85, εἶναι 23 Gauss. Ἐπομένως ἡ πυκνότης ἠλεκτρονίου εἰς τὰ ἄτομα ἄνθρακος εἰς τὴν π - βενζοσεμικινόνην εἶναι περίπου 1/10 αὐτῆς δηλ. 0,085, ἐφ' ὅσον δίδεται σύζευξις κατὰ 1/10 εὐρύτερα. Τοιοῦτοτρόπως καθίσταται γνωστὴ ἡ πυκνότης τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου δι' ἕκαστον ἄτομον τοῦ μορίου, διὰ τὸ H 0,005, διὰ τὸν C 0,085 καὶ διὰ τὸ O (ἐκ τῆς διαφορᾶς) 0,24, ἢ 0,5%, 8,5% 24 % τοῦ χρόνου τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου δαπανᾶται ἀντιστοίχως εἰς ἕκαστον πυρήνα.

Τοιοῦτοτρόπως ἐκ τοῦ φάσματος τοῦ E.S.R. δίδεται ἡ εἰκὼν κατανομῆς τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου ἐντὸς τοῦ μορίου.

Μελέτη ὀργανικῶν φωτοχημικῶν ἀντιδράσεων διὰ φασματογράφων E.S.R.

Ἡ σπουδαιότης τῶν ἐλευθέρων ριζῶν (μορίων μὲ ἓν ἀσυζεύκτον ἠλεκτρόνιον διρριζῶν καὶ τριπλῆς καταστάσεως) ἐπεβεβαιώθη διὰ τῆς μελέτης τούτων

ώς ένδιαμέσου καταστάσεως εις τὰς οργανικὰς αντίδρασεις. Ἐλεύθεραι ρίζαι παρήχθησαν δι' έντόνου φωτισμοῦ εις φωτοχημικὰς αντιδράσεις, εις ἠλεκτρονικὰς διεγέρσεις έντός μορίων ἐπανερχομένων τῶν ἠλεκτρονίων εις τὴν βασικὴν κατάστασιν μέσῳ τῆς πιστοποιηθείσης μετασταθοῦς καταστάσεως (τῆς τριπλῆς καταστάσεως), εις αντιδράσεις πολυμερισμοῦ κλπ. (36, 37, 38, 39, 40). Τὰ συμπεράσματα ἐκ τῶν μελετῶν τούτων ἐδείχθησαν κυρίως μετὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς τεχνικῆς τοῦ ἠλεκτρονικοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ, δυναμένης νὰ ἀνιχνεύσῃ εις ὄργανα μεγάλης εὐαισθησίας ἐλευθέρως ρίζας εις συγκεντρώσεις $5 \cdot 10^{-14}$ Mol, νὰ προσδιορίσῃ χρόνον ζωῆς ριζῶν 10^{-6} - 10^{-10} sec καὶ νὰ παρέχῃ πληροφορίας περὶ τῆς ἠλεκτρονικῆς δομῆς τῶν μορίων τούτων.

Κατωτέρω ἀναφέρονται μερικαὶ χαρακτηριστικαὶ περιπτώσεις τοιούτων μελετῶν.

Δι' ἀκτινοβολήσεως δι' ὑπεριώδους λυχνίας σχηματισθέντος πολυμεροῦς προϊόντος αὐξάνει ἡ έντασις τοῦ φάσματος (41). Δι' ἀκτινοβολήσεως δι' ὑπεριώδους φωτὸς στερεᾶς διαλύσεως ναφθαλίνης εις δουρόλιον καταγράφεται φάσμα έντάσεως ἀνταποκρινομένης εις τὴν τριπλῆν κατάστασιν (42). Διὰ καταλλήλου διαρρυθμίσεως τοῦ φασματογράφου προσδιορίσθη ὁ χρόνος ζωῆς ριζῶν ὑδρογονανθράκων παραχθέντων δι' ἀκτινοβολίας (43). Δι' ἀκτινοβολήσεως δι' ὑπεριώδους φωτὸς διαφόρων ὁμάδων ὀργανικῶν ἐνώσεων, π.χ. ἄλκυλο - ὑδροπεροξειδίων ὡς καὶ ὑδρογονανθράκων, ἄλκοολῶν εὐρισκομένων εις ὑγρὰν κατάστασιν καὶ παρουσίᾳ ὀξειδωτικῶν μέσων, ἐμελετήθησαν μηχανισμοὶ φωτολύσεως. Οὕτω ἐκ τῆς λήψεως εις διαφόρους θερμοκρασίας φασμάτων παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ διεπιστώθη ὁ σχηματισμὸς ὡς ένδιαμέσων προϊόντων ἐλευθέρων ριζῶν καὶ ὑπελογίσθη ἡ σταθερὰ διαστάσεως διὰ τὴν ἐπικρατεστέραν ἀντίδρασιν κατὰ τὴν ἐξαφάνισιν τῶν ριζῶν (44, 45, 46).

Φάσματα παραμαγνητικοῦ ἠλεκτρονικοῦ συντονισμοῦ εις ἀρωματικούς πολυπυρηνικούς ὑδρογονάνθρακας

Τὰ ἀναφερόμενα εις τὴν βιβλιογραφίαν φάσματα τῶν πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων ὀφείλονται ἢ εις τὴν ἐλευθέρην ρίζαν σταθεροποιημένην ὑπὸ μορφήν ἰόντος, ἢ εις τὴν τριπλῆν κατάστασιν τούτων, εὐρισκομένων εις στερεὰν διάλυσιν, ἢ εις σύμπλοκον λόγῳ μεταφορᾶς φορτίου. Ἐλεύθεραι ρίζαι τὸ πρῶτον παρεσκευάσθησαν μετὰ ἥλια ἀναγωγικὰ μέσα ὑπὸ μορφήν ἀρνητικῶν ἰόντων μετὰ μεγάλην σταθερότητα τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου (47, 48). Ἐν συνεχείᾳ ἡ παρασκευὴ ἰόντων (κατιόντων καὶ ἀνιόντων) τῶν ἐνώσεων τούτων λόγῳ τῆς μεγάλης σταθερότητος τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου δὲν παρουσίασε δυσκολίας (49, 50, 51).

Ἐν ἀντιθέσει μετὰ τοὺς πολυπυρηνικούς ὑδρογονάνθρακας, οἱ μονοπυρηνικοὶ ὑδρογονάνθρακες, ὡς βενζόλιον κλπ., σχηματίζουν ἐλευθέρως ρίζας ὑπὸ

μορφήν ἀνιόντων μετὰ ἰσχυρὰ ἀναγωγικὰ μέσα καὶ ἡ προσπάθεια σχηματισμοῦ ριζῶν ὑπὸ μορφήν κατιόντων μονοπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων σχεδὸν ἀπέτυχε (52, 53, 54). Τοῦτο ὤθησεν ἐρευνητὰς νὰ εὕρουν ἐξάρτησιν τῆς μετρομένης έντάσεως τοῦ φάσματος παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ πρὸς τὴν χημικὴν δομὴν καὶ σύστασιν σειρᾶς ὑδρογονανθράκων (55) καὶ νὰ θεωρήσουν ὅτι ἡ καρκινολόγος δράσις τῶν πολυπυρηνικῶν ὑδρογονανθράκων δύναται ν' ἀναφέρεται εις τὴν ἰκανότητά των νὰ σχηματίζουν ἐλευθέρως ρίζας ὡς ἰόντα (56, 57, 58). Διεπιστώθη ἐπίσης ἡ ὑπαρξις τῶν ἐλευθέρων ριζῶν κατὰ τὴν διάρκειαν καπνίσματος σιγαρέττων (59).

Κατωτέρω ἀναφέρονται ἰδιάζοντα χαρακτηριστικὰ τῶν E.S.R. φασμάτων ριζῶν ἰόντων πολυπυρηνικῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων, ἐκ τῶν ὁποίων ἐξάγονται συμπεράσματα περὶ τῆς δομῆς τοιούτων μορίων.

Ἐκ τῆς μελέτης τοῦ φάσματος τῆς ρίζης ἰόντος περυλενίου εις διαφόρους θερμοκρασίας συνάγεται ὅτι ἡ προέλευσις τῆς ἀπορροφήσεως ἀπὸ τὸ δξινον διάλυμα τοῦ περυλενίου εἶναι διπλῆ. Δηλ. προέρχεται ἀπὸ τὴν τριπλῆν κατάστασιν καὶ ἀπὸ ἀσύζευκτον ἠλεκτρόνιον. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὑπάρξεως ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου ἡ έντασις ἀπορροφήσεως εἶναι ἀνεξάρτητος τῆς μεταβολῆς τῆς θερμοκρασίας, ἐνῶ εις τὴν τριπλῆν κατάστασιν ἡ έντασις ἀπορροφήσεως μειοῦται μετὰ τῆς πτώσεως τῆς θερμοκρασίας (60). Ἐκ τῆς ἐξετάσεως τῶν φασμάτων τῶν ριζῶν ἰόντων ἐναλλασσομένων πολυπυρηνικῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων παρατηρεῖται ταυτότης τῆς μορφῆς τῆς καμπύλης ἀπορροφήσεως τοῦ θετικοῦ καὶ ἀρνητικοῦ ἰόντος τούτων, μετὰ μόνην διαφορὰν εις τὴν ἔκτασιν τοῦ πεδίου. Οὕτω, π.χ., τὸ φάσμα τοῦ θετικοῦ ἰόντος τοῦ ἀνθρακενίου εις διάλυμα θεϊκοῦ ὀξεῖος εἶναι 31,5 Gauss, ἐνῶ τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος 26,1 Gauss (61, 62).

Τοιοῦτοτρόπως παρατηρεῖται ἀσυμφωνία τῆς σχέσεως (2.12) μετὰ τὰ πειραματικὰ δεδομένα, ἀκόμη καὶ διὰ τοὺς ἀπλουστεροὺς ἐναλλασσομένους ὑδρογονάνθρακας. Πρὸς τοῦτο ἐδόθησαν διάφοροι ἐξηγήσεις ἐξαχθεῖσαι ἐκ πειραμάτων καὶ θεωρητικῶν ὑπολογισμῶν τόσον διὰ τὰ ἄρτια ἐναλλασσόμενα συστήματα ὅσον καὶ διὰ τὰ περιττὰ τοιαῦτα (63).

Διὰ χρησιμοποίησεως ἐνώσεων μετὰ ραδιενεργὸν ἄνθρακα εὐρέθη ὅτι ἰσχύει τὸ θεώρημα συζεύξεως (64), δηλαδὴ ἡ κατανομὴ πυκνότητος τοῦ ἐλευθέρου ἠλεκτρονίου εις τὸ ἀρνητικὸν καὶ θετικὸν ἰόν εἶναι περίπου ταυτόσημος καὶ ὅτι ἡ διαφορὰ εις τὸ μέγεθος τῆς συζεύξεως εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν διαφορῶν τῆς τιμῆς τῆς χαρακτηριστικῆς σταθερᾶς διὰ τὸν δεσμὸν C - H (65).

Τέλος πρὸς βελτίωσιν τῆς σχέσεως (2.12) κατόπιν θεωρητικῶν ὑπολογισμῶν εἰσήχθη ἐπὶ πλέον ὄρος. Οὗτος ἐκφράζει ἡ τὸ ἐπὶ πλέον φορτίον, θετικὸν διὰ τὰ κατιόντα καὶ ἀρνητικὸν διὰ τὰ ἀνιόντα (66) ἢ τὴν ἐπίδρασιν εις τὸ ὑδρογόνον τοῦ πλησιεστάτου ἄνθρακος p τροχιάς, ὅποτε ἡ ἐπίδρασις αὕτη εἶναι ἀντιθέτου σημείου διὰ τὰ θετικὰ καὶ τὰ ἀρνητικὰ ἰόντα (67).

Είς τὸ περιττὸν σύστημα τὸ ἰδιάζον χαρακτηριστικὸν εἶναι ἡ ὑπαρξίς ἐπὶ πλέον μὴ δεσμικῆς τροχιάς, ὅποτε δικαιολογεῖται π.χ. διὰ τὸ μονοαρνητικὸν ἀνιὸν πυρένιον ἢ εὐρεθείσα ἀρνητικὴ πυκνότης τοῦ ἀσυζεύκτου ἠλεκτρονίου εἰς ὠρισμένας θέσεις τοῦ μορίου⁽⁶⁸⁾. Διὰ μελέτης τοῦ φάσματος ἀπορροφῆσεως εἰς σειρὰν ἰόντων πολυπυρηνικῶν ἀρωματικῶν ὑδρογονανθράκων ἐπεβεβαιώθησαν αἱ ἀνωτέρω θεωρίαι ὑπολογισθεισῶν καὶ τῶν σταθερῶν συζεύξεως ἐκ πειραματικῶν δεδομένων δι' ἠλεκτρονικοῦ ὑπολογιστοῦ⁽⁶⁹⁾.

Ἰδιαίτερου ἐνδιαφέροντος ὑπῆρξεν ἡ εὕρεσις τῆς ἡμισείας τιμῆς τῆς σταθερᾶς συζεύξεως τῆς ὑπερλέπτου ὑψῆς, ἀπὸ τὴν ἀναμενομένην, εἰς θετικὰ καὶ ἀρνητικὰ ἰόντα. Τοῦτο ἀποδίδεται εἰς τὸν σχηματισμὸν τοῦ διμεροῦς ἰόντος, εἰς τὸ ὅποιον τὸ ἀσυζεύκτον ἠλεκτρόνιον κατανέμεται ἐξ ἴσου μεταξὺ δύο μορίων⁽⁷⁰⁾. Ὁ ἀπαιτούμενος χρόνος διὰ τὴν καλὴν ἐμφάνισιν τοῦ E.S.R. φάσματος ὡς καὶ ἡ διάρκεια ζωῆς αὐτοῦ εἶναι χαρακτηριστικὸν ἐκάστης ρίζης ἰόντος ὑδρογονάνθρακος. Οὕτω τὸ φάσμα τοῦ περυλενίου καὶ ἀνθρακενίου λαμβάνεται μερικὰς ἐβδομάδας μετὰ τὴν παρασκευὴν καὶ τὸ φάσμα τοῦ ἀρνητικοῦ ἰόντος τοῦ περυλενίου παρουσιάζεται καλὸν καὶ μετὰ δύο μῆνας. Τὸ φάσμα τοῦ θετικοῦ ἰόντος τοῦ ἀνθρακενίου διαρκεῖ περίπου μίαν ὥραν⁽⁷¹⁾.

Ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς μορφῆς τοῦ φάσματος ἐξάγονται συμπεράσματα περὶ τῶν λαμβανουσῶν χώραν ἀντιδράσεων εἰς διάλυμα. Οὕτω ἐκ τῆς διαπλατύνσεως τῶν γραμμῶν τοῦ φάσματος περιγράφεται ἡ μεταφορὰ τοῦ ἠλεκτρονίου ἀπὸ τὸ ἀρνητικὸν ἰὸν τῆς ναφθαλίνης εἰς τὸ μόριον ναφθαλίνης εἰς διάλυμα⁽⁷²⁾ καὶ ὁ σχηματισμὸς τριαρνητικοῦ ἰόντος ὑδρογονάνθρακος⁽⁷³⁾.

Τὸ E.S.R. φάσμα ὀφειλόμενον εἰς τὴν τριπλῆν κατάστασιν παρετηρήθη τὸ πρῶτον εἰς φωσφορίζοντα πολυπυρηνικοῦς ὑδρογονάνθρακας, εὕρισκόμενους εἰς στερεὰν διάλυσιν, ἀκτινοβοληθέντας μὲ ὑπεριώδη ἀκτινοβολίαν ὑπὸ χαμηλὴν θερμοκρασίαν. Ὁ συντονισμὸς ἐπετεύχθη διὰ τὸν ἴδιον ὑδρογονάνθρακα εἰς διαφόρους συχνότητας ἐναλλασσομένου μαγνητικοῦ πεδίου καὶ μὲ διαφόρους διαλύτας. Οὕτω εἰς τὴν ναφθαλίνην παρετηρήθη συντονισμὸς μὲ διαλύτας δουρόλιον⁽⁷⁴⁾ εἴτε γλυκερίνην⁽⁷⁵⁾ εἴτε αἰθέρα - πεντάνιον - ἀλκοόλην⁽⁷⁶⁾.

Ὁ συντονισμὸς συνήθως ἐπιτυγχάνεται διὰ τῆς μεταφορᾶς ἐνεργείας ἀπὸ, δι' ὑπεριώδους ἀκτινοβολίας διεγερθέντα, στερεὰ μόρια, ἐντὸς τοῦ καταλλήλου διαλύτου, εἰς μόρια στερεᾶ ἄλλου εἴδους (πολυπυρηνικοὶ ἀρ. ὑδρογονάνθρακες), ὅποτε παρατηρεῖται εἰς τὰ τελευταῖα ἢ τριπλῆ κατάστασις^(77,78).

Συντονισμὸς ἐπίσης ἐπετεύχθη εἰς σειρὰν πολυπυρηνικῶν ἀρ. ὑδρογονανθράκων λόγῳ μεταφορᾶς φορτίου ἀπὸ ὀξειδωτικὰ μέσα, π.χ. ἰώδιον, πρὸς σχηματισμὸν συμπλόκου⁽⁷⁹⁾. Ὅμως τοιοῦτος σχηματισμὸς συμπλόκου δὲν ἐπετεύχθη διὰ χρησιμοποίησεως τῶν βάσεων τῶν νουκλεονικῶν ὀξέων καὶ δὲν ἐλήφθη τὸ φάσμα τοῦ παραμαγνητικοῦ συντονισμοῦ⁽⁸⁰⁾.

S U M M A R Y

PRINCIPLE OF ELECTRON SPIN RESONANCE, THE BASIC FEATURES OF SPECTROMETER AND SOME OF ITS APPLICATIONS

by G. Margomenou - Leonidopoulou

The review below concerns the contemporary technique of the microwave method of electron paramagnetic resonance by which can be detected less than 10^{-9} Molar concentration of free radicals (or 10^{11} free radicals per gr of the sample).

Below are described the basic features of a reflection type spectrometer 1) the magnet of field strength, with a good homogeneity and stability, will be of the order of 3000 Gauss. 2) The sample's cavity, which should be placed between the pole faces of the magnet. 3) The klystron oscillator (10000 Mc/sec) delivering 5-300 mW of power. 4) The waveguide a tube or a pipe by which the energy is transmitted. 5) The crystal, employed as a detector. Various other components as an attenuator, a phase shifter, a hybrid ring, a chart recorder etc can complete the apparatus.

The following is a report of what can be observed by this effect. The maximum absorption of the energy from the electromagnetic radiation of klystron takes place when this frequency will be equal to the frequency of the precession of the magnetic dipole of the free electrons of the sample. Then the spin momentum changes orientation and transition takes place between the two possible energy levels the minimum and the maximum, by interaction of electromagnetic radiation. So two population's levels appear there. The surface of the absorption line given by the recorder is proportional to the number of free radicals in the sample and to the magnetic susceptibility. The peak of the absorption curve, consequently depends mainly on the population's difference. Frequently the population's difference is diminished, approaching the equality, caused by the relaxation processes. In this case the reduction in peak height can fall almost to one half.

The final shape of the curve of the absorption depends mainly on the hyperfine structure that is the result of the interaction of electronic magnetic moment with the magnetic moment of the nucleus of the paramagnetic atom. So multiple transitions, are produced, characteristic of every free radical of the aromatic compounds.

Finally reference is made to the detection of free radicals by electron spin resonance spectrometer: first the free radicals formed by irradiation with ultra violet radiation, indicated by the formation of triplet state and by the recombination's rate constants of free radicals intermediates of photolyzed liquid samples, 2) formed radical ions of polynuclear aromatic hydrocarbons which give peculiar characteristic spectra, informing for the structure of the negative as well as the positive radical ions of them.

ΓΕΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- K. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΥ: 'Ατομική και Πυρηνική Φυσική, 'Αθήναι (1963).
- P. AYSKOUGH: Electron spin resonance in Chemistry, Methuen, London (1967).
- C. BANWELL: Fundamentals of molecular spectroscopy, McGraw-Hill, London (1966).
- A. BASS, H. BROIDA: Formation and trapping of free radicals, Academ. Press., N. York, London (1960).
- E. CALDIN: Fast reactions in solution, Blackwell, Oxford (1964).
- E. CLAR, Polycyclic Hydrocarbons, vol. I, Academ. Press, London (1964).
- Θ. ΚΟΥΓΙΟΥΜΖΕΛΗ: Πυρηνική Φυσική, 'Αθήναι.
- A. EARNSHAW: Introduction to magnetochemistry, Academ. Press, London (1968).
- D. INGRAM: Free radicals as studied by electron spin resonance, Butterworths, London (1958).
- G. PAKE: Paramagnetic resonance, W. Benjamin, New York (1962).
- E. STEACIE: Atomic and free radicals, vol. I, Reinhold Publishing, New York (1954).
- C. STIRLING: Radicals in organic chemistry, Oldbourne Press, London (1965).
- T. SQUIRES: Introduction to microwave spectroscopy, Newnes, London (1963).
- A. TROTMAN-DICKENSON: Free radicals, Methuen, London (1959).
- C. WALLING: Free radicals in solution, John Wiley, New York, London (1957).
- T. WILMSHURST: Electron spin resonance spectrometer, Adam Hilger, London (1967).

ΕΙΔΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

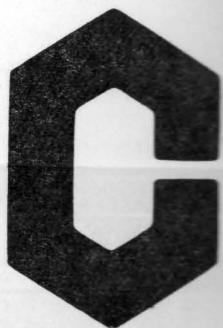
1. N. TURRO: Journ. Chem. Educ., 46, 2-6 (1969).
2. E. ZAVOISKY: Journ. Phys., U.S. S.R., 9, 211-16 (1945).
3. G. UHLENBECK, S. GOUDSMIT: Nature 117, 264-5 (1926).
4. P. KUSCH: Science 123, 207-11 (1956).
5. B. SEGAL, M. KAPLAN, G. FRAENKEL: Journal Chem. Phys., 43, 4191-200 (1965).
6. F. BLOCH: Phys. Rev., 70, 460-74 (1946).
7. F. BLOCH, W. HANSEN, M. PACKARD, Phys. Rev., 70, 474-85 (1946).
8. N. BLOEMBERGEN, E. PURCELL, R. POUND: Phys. Rev., 73, 679-712 (1948).
9. D. KIVELSON: Journ. Chem. Phys., 33, 1094-106 (1960).
10. J. FREED, G. FRAENKEL: Journ. Chem. Phys., 39, 326-48 (1963).
11. H. GUTOWSKY, R. VOLD, E. WELLS: Journ. Chem. Phys., 43, 4107-25 (1965).
12. J. HYDE, H. BROWN: Journ. Chem. Phys., 37, 368-78 (1962).
13. L. GOUY: Comp. rend., 109, 935 (1889).
14. G. QUINCKE: Annalen Phys. Chem., 24, 347-416 (1885), 34, 401-46 (1888).
15. H. THEORELL, Arkiv Kemi Mineral Geol., 16A No. 1, 8 (1943). C.A. 38, 5702 (1944).
16. G. ATHANASIADIS: An. Phys., 66, 415-26 (1921).
17. P. LANGEVIN: An. Chim. Phys., 8 ser. 5 vol. 70-127 (1905).

18. P. PASCAL: An. Chim. Phys., 19,5 (1910). 25, 289(1912) 29, 218 (1913).
19. G. PAKE, E. PURCELL, Phys. Rev., 74, 1184-8 (1948).
20. J. VAN VLECK: Phys. Rev., 74, 1168-83 (1948).
21. P. ANDESRON, P. WEISS: Rev. Mod. Phys., 25, 269-76 (1953).
22. G. FRAENKEL: Technique of organic chemistry, vol. I part IV 2802-71 (1960).
23. A. HOLDEN, C. KITTEL, F. MERRITT, W. YAGER: Phys. Rev., 77, 147-48 (1950).
24. C. TOWNES, J. TURKEVICH: Phys. Rev., 77, 148 (1950).
25. L. SNYDER: Journ. Chem. Phys., 33a, 619-21 (1960).
26. H. JARRETT, G. SLOAN: Journ. Chem. Phys., 22, 1783-4 (1954).
27. D. CHESNUT, G. SLOAN: Journ. Chem. Phys., 33a, 637-8 (1960).
28. H. McCONNELL, D. CHESNUT: Journ. Chem. Phys., 28, 107-17 (1958).
29. H. McCONNELL: Journ. Chem. Phys., 24, 764-6 (1956).
30. R. BERSOHN: Journ. Chem. Phys., 24, 1066-70 (1956).
31. S. WEISSMAN: Journ. Chem. Phys., 25, 890-91 (1956).
32. H. JARRETT: Journ. Chem. Phys., 25, 1289-90 (1956).
33. A. CARRINGTON: Quarterly Rev., 17, 67-99 (1963).
34. A. SESSLER, H. FOLEY: Phys. Rev., 92, 1321 (1953).
35. B. VENKATARAMAN, G. FRAENKEL: Journ. Am. Chem. Soc., 77, 2707-13 (1955).
36. S. MEDVEDEV: Journ. Chim. Phys., 52, 677-88 (1955).
37. R. NORRISH, G. PORTER: Nature 164, 658 (1949).
38. M. KASHA, Chem. Rev., 41, 401-19 (1947).
39. G. LEWIS, M. CALVIN, M. KASHA: Journ. Chem. Phys., 17, 804-12 (1949).
40. G. PORTER, M. WINDSOR: Journ. Chem. Phys., 21, 2088 (1953).
41. G. FRAENKEL, J. HIRSHON, C. WALLING: Journ. Am. Chem. Soc., 76, 3606 (1954).
42. C. HUTCHISON, B. MANGUM: Journ. Chem. Phys., 29, 952-3 (1958).
43. R. FESSENDEN: Journ. Phys. Chem., 68, 1508-15 (1964).
44. L. PIETTE, W. LANDGRAF: Journ. Chem. Phys., 32, 1107-11 (1960).
45. R. LIVINGSTON, H. ZELDES, Journ. Chem. Phys., 44, 1245-59 (1966).
46. R. LIVINGSTON, H. ZELDES: Journ. Am. Chem. Soc., 88, 4333-6 (1966).
47. S. WEISSMAN, J. TOWNSEND, D. PAUL, G. PAKE: Journ. Chem. Phys., 21, 2227 (1953).
48. T. CHU, G. PAKE, D. PAUL, J. TOWNSEND, S. WEISSMAN: Journ. Phys. Chem., 57, 504-7 (1953).
49. E. DE BOER, S. WEISSMAN: Journ. Am. Chem. Soc., 80, 4549-55 (1958).
50. H. KON, M. BLOIS: Journ. Chem. Phys., 28, 743-4 (1958).
51. T. TUTTLE, R. WARD, S. WEISSMAN: Journ. Chem. Phys., 25, 189 (1956).
52. J. BRIVATI, R. HULME, M. SYMONS: Proc. Chem. Soc., 384-5 (1961).
53. J. BOLTON, A. CARRINGTON: Proc. Chem. Soc., 385-6 (1961).
54. R. HULME, M. SYMONS, Proc. Chem. Soc., 241 (1963).
55. D. PAUL, D. LIPKIN, S. WEISSMAN: Journ. Am. Chem. Soc., 78, 116-20 (1954).
56. B. OPPENHEIMER, E. OPPENHEIMER, A. STOUT, I. DANISHEFSKY, F. EIRICH: Science 118, 783-4 (1953).

57. D. LIPKIN, D. PAUL, J. TOWNSEND, S. WEISSMAN: *Science* 117, 534-5 (1953).
58. T. NASH: *Nature* 179, 868 (1957).
59. M. LYONS, J. GIBSON, D. INGRAM: *Nature* 181, 1003-4 (1958).
60. Y. YOKOZAWA, I. MIYASHITA: *Journ. Chem. Phys.*, 25, 796-7 (1956).
61. E. DE BOER: *Journ. Chem. Phys.*, 25, 190 (1956).
62. S. WEISSMAN, E. DE BOER: *Journ. Chem. Phys.*, 26, 963-4 (1957).
63. M. DEWAR: *Prog. Org. Chem.*, 2, 1-28 (1953).
64. A. LACHLAN: *Mol. Phys.*, 2, 271 (1959).
65. J. BOLTON, G. FRAENKEL: *Journ. Chem. Phys.*, 40, 3307-20 (1964).
66. J. COLPA, J. BOLTON: *Mol. Phys.*, 6, 273-81 (1963).
67. G. GIACOMETTI, P. NORDIO, M. PAVAN: *Theor. Chim. Acta*, 1, 404-9 (1963).
68. G. HOIJTINK, J. TOWNSEND, S. WEISSMAN: *Journ. Chem. Phys.*, 34, 507-8 (1961).
69. I. LEWIS, L. SINGER: *Journ. Chem. Phys.*, 43, 2712-27 (1965).
70. O. HOWARTH, G. FRAENKEL: *Journ. Am. Chem. Soc.*, 88, 4514-5 (1966).
71. A. CARRINGTON, F. DRAVNIKES, M. SYMONS: *Journ. Chem. Soc.*, 947-52 (1959).
72. R. WARD, S. WEISSMAN: *Journ. Am. Chem. Soc.*, 76, 3612 (1954).
73. P. BRASSEM, R. JESSE, G. HOIJTINK: *Mol. Phys.*, 7, 587-9 (1964).
74. C. HUTCHISON, B. MANGUM: *Journ. Chem. Phys.*, 34, 908-22 (1961).
75. M. DE GROOT, J. VAN der WAALS: *Mol. Phys.*, 2, 333-40 (1959).
76. E. WASSERMAN, L. SNYDER, W. YAGER: *Journ. Chem. Phys.*, 41, 1763-72 (1964).
77. J. FARMER, C. GARDNER, C. McDOWELL: *Journ. Chem. Phys.*, 34, 1058-9 (1961).
78. R. BRANDON, R. GERKIN, C. HUTCHISON: *Journ. Chem. Phys.*, 37, 447-8 (1962).
79. A. SZENT-GYÖRGYI, I. ISENBERG, S. BAIRD: *Proc. N.A.S.*, 46, 1444-9 (1960).
80. J. JONES, M. BERSCHON, G. NIECE: *Nature* 211, 309-10 (1966).

Ευχαριστίαι

Ευχαριστώ θερμῶς τὸν Καθηγητὴν καὶ Κοσμήτορα τῆς Ἀνωτάτης Σχολῆς Χημικῶν Μηχανικῶν τοῦ Ε. Μ. Πολυτεχνείου κ. Θ. Κουγιουμζέλην, διὰ τὰς εὐστόχους ὑποδείξεις καὶ τὴν ἐν γένει συμπαράστασιν τοῦ κατὰ τὴν ἐκπόνησιν τῆς παρούσης ἐργασίας.



202

Ἐξάγομεν

- Χημικά προϊόντα: ὀργανικά - ἀνόργανα - κεκαθαρμένα
- Λιπάσματα
- Παρασκευάσματα διὰ τὴν προστασίαν φυτῶν
- Ἀνιλίνη καὶ βαφικὰς ὕλας
- Εἶδη πλαστικῶν: πλαστικά δάπεδα, συνθετικά δέρματα, σακκοῦλες δι' ἀμπαλλάζ PVC.
- POLVAMIDE σὲ κόκκους.
- Καπρολακτάμην
- Εἶδη ἀπὸ καουτσούκ - ἔλαστικά
- Φωτογραφικὸν χαρτί.

CHIMIMPORT

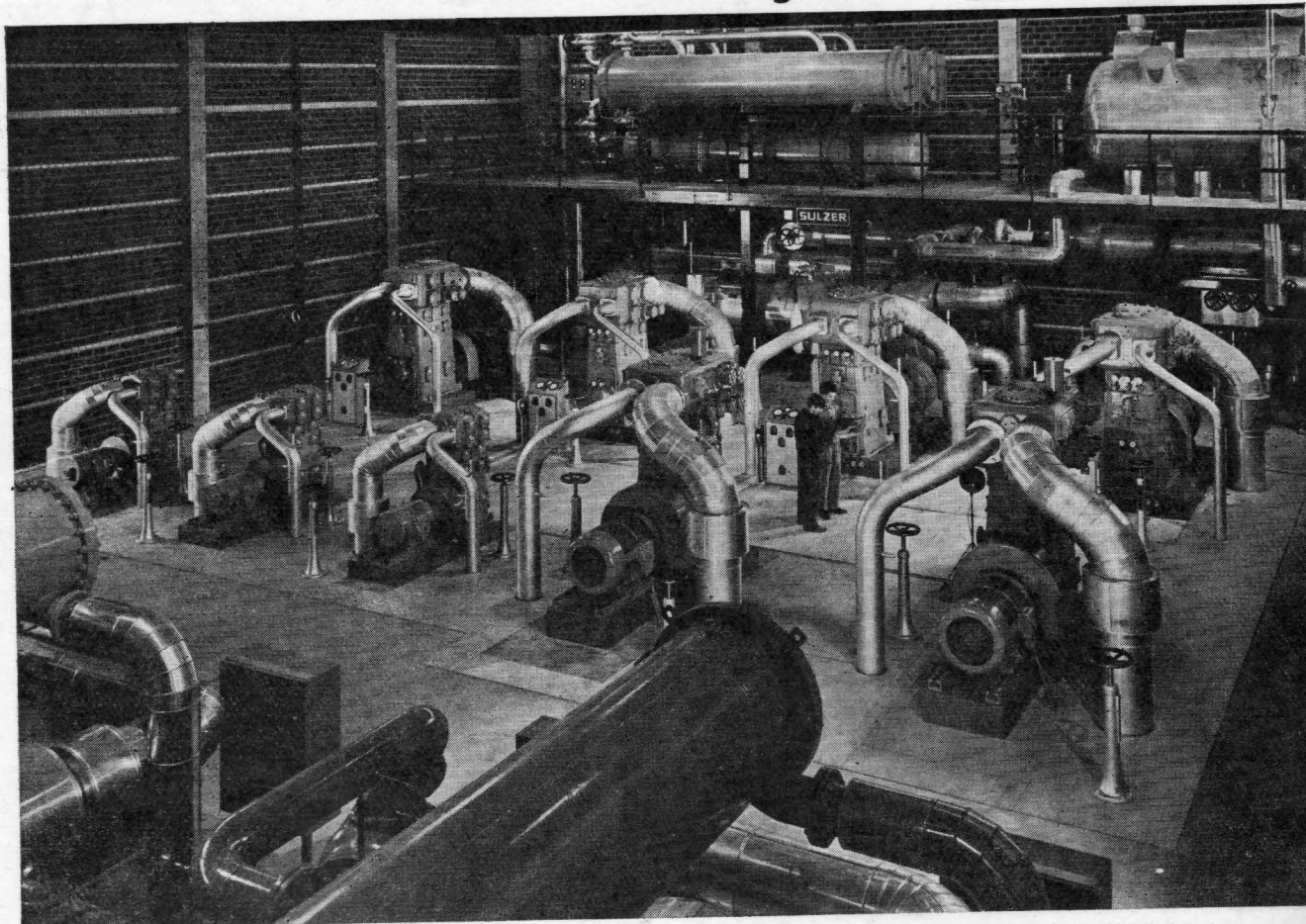
2, STEFAN KARADJA STREET, SOFIA - BULGARIA
CABLES: CHIMIMPORT-SOFIA, TELEX: 522 557

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΙ: ΕΜΠΟΡΙΚΟΝ ΤΜΗΜΑ ΤΗΣ ΕΝ ΑΘΗΝΑΙΣ ΒΟΥΛΓΑΡΙΚΗΣ ΠΡΕΣΒΕΙΑΣ
(ΑΘΗΝΑΙ - ΥΨΗΛΑΝΤΟΥ 63 - ΤΗΛ. 716.120)

SULZER® ESCHER WYSS® Pooled experience
Doubled capability

- From the highest down to the lowest capacities
- From ambient temperature to just short of absolute zero, we engineer

Refrigeration for every duty



Oilfree refrigerating installation in a Swiss chemical works, with 5 single-stage and 4 two-stage labyrinth-piston compressors supplying refrigeration for various duties at evaporating temperatures of -60° , -48° and -36° C. In the foreground: two Uniturbo refrigerating plants with two-stage expansion giving a capacity of 1,300,000 kcal/h each, for cooling brine from -10° down to -14° C.

We design and produce standardized packaged refrigerating units, as well as complete custom-built refrigerating plants, for a wide range of applications:

Chemical and allied industries
Icemaking
Cooling liquids and gases
Gas liquefaction
Foodstuffs processing
Freeze-drying
Cold storage
Deep-cooling and quick-freezing plants

Breweries
Dairies
Beverage industry
Air conditioning
Artificial ice rinks
Research and development
Cryogenics
Transport vehicles



Sulzer Brothers Limited
CH-8401 Winterthur
Switzerland
Telephone 052/81 11 22
Telegrams: Gebsulzer Winterthur
Telex 7 61 65

Nautec O. E.
Th. G. Pappas - A. A. Halkiopoulos
18, Valaoritou Street, Athens 134
Phones 636.402 - 639.359
Telex 21-5716 PAPA GR