

# χημικά χροικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 1979

OCTOBER 1979

Βιβλιοθήκη  
Αναστασίου Σ. Κώνστα  
(1897-1992)

ΤΟΜΟΣ  
VOLUME

44

ΤΕΥΧΟΣ  
NUMBER

10

Συντακτική Έπιτροπή  
Διευθυντής Συντάξεως  
Καραγιάννης Μιλτιάδης

Τακτικά μέλη  
Βαλαβανίδης Θανάσης  
Εύσταθίου Κώστας  
Μιχαηλίδης Μίλτος  
Παπαδόπουλος Παναγιώτης

## Έκπρόσωποι Δ.Σ. Ε.Ε.Χ.

Χαμακιώτης Παναγιώτης Γ. Γραμματέας  
Δαρατσάνος Γιώργος Ταμίας

Έπιμέλεια Έκδόσεως  
Διαφημιστική έπιμέλεια  
Έκδοτική Διαφημιστική ΕΠΕ  
Λ. Βουλαγμένης 49  
τηλ. 9235487 - 8

## Φωτοστοιχειοθέτηση

Ν. Δέρβης, Προύσης 1 Τηλ. 3465427

## ΥΠΕΥΘΥΝΟΙ ΚΑΤΑ ΤΟ ΝΟΜΟ

Συντάξεως:  
Μ. Καραγιάννης Κάνιγγος 27  
Τηλ. 3621524  
Συνδρομές:

Βιομηχανίες - Όργανισμοί	1000 δρχ
Ίδιώτες	300 »
Φοιτητές	100 »
Συνδρομή έξωτερικού	15 \$
Τιμή τεύχους	30 δρχ.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

- Βιομηχανία έκκρηκτικών ..... 17
- Έλεύθερη γνώμη ..... 19
- Από την κίνηση των τοπικών και κλαδικών συλλόγων ..... 21
- Μερικοί Όρισμοί Περιβαλλοντολογικών Έννοιών ..... 23
- 1xth International Congress of the European Association of Poison Control Centres and European meetin of the International Association of Forensic Toxicologists ..... 24
- Από την κίνηση των φοιτητών των χημικών τμημάτων των ΑΕΙ ..... 29
- Φυσιολογία του ούρικού όξεος ..... 30
- Βιοχημεία κλινική σημασία ούρικού όξεος - Προσδιορισμός του ..... 32
- Περισκόπιο ..... 39
- Συνέδρια ..... 41
- Σ. ΓΚΛΑΒΑ: φωτοχημικό smog ..... 42
- Μ. ΚΟΥΠΠΑΡΗ, Κ. ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ, Δ. ΠΑΠΑΣΤΑΘΟΠΟΥΛΟΥ και Θ. ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΟΥ: Αναλυτικά έφαρμογαί των έκλεκτικών ήλεκτροδίων ιόντων ..... 45
- Δ. ΒΑΤΤΗ: «Αί ήλεκτροχημικά τεχνικά εις την μελέτην των ήλεκτροδιακών αντιδράσεων» ..... 56

Ή Ε.Ε.Χ. και ή Σ.Ε. των Χημικών Χρονικών δέν εύθύνονται  
για άπόψεις που διατυπώνονται στα ένυπόγραφα κείμενα.

## ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

**Σκοποί και πνεύμα του περιοδικού.** Σκοπός της Γενικής Έκδοσης των Χημικών Χρονικών, σάν Έπισημον Όργανου της ΕΕΧ, είναι η ενημέρωση του κλάδου πάνω σε θέματα και εφαρμογές της Χημείας και Χημικής Τεχνολογίας, κατά κύριο λόγο γενικού ενδιαφέροντος για τὰ μέλη της ΕΕΧ και κατά προτίμηση παρμένα από τήν ελληνική χημική πραγματικότητα, χωρίς αυτό νά ἐμποδίζει κάθε ἐνδιαφέρον θέμα, πού ξεπερνάει τόν ελληνικό χῶρο. Μέσα στά πλαίσια αυτά και μέ τό ίδιο πνεύμα ἡ Γενική ἔκδοση δημοσιεύει ἐπίσης κείμενα πάνω στά προβλήματα τοῦ κλάδου, ὅπως Ἐκπαίδευση, Ἐπιμόρφωση, Ἐρευνα (βασική και ἐφαρμοσμένη), Ἐπαγγελματικές - Οἰκονομικές και Συνδικαλιστικές διεκδικήσεις, καθώς και κάθε τι πού ἐνδιαφέρει ἄμεσα ἡ ἔμμεσα τόν κλάδο, δοηθώντας ἔτσι τούς συναδέλφους και τούς κλαδικούς ἡ τοπικούς συλλόγους νά δραστηριοποιηθοῦν γύρω ἀπό τό Δ.Σ. της ΕΕΧ γιά τή γρήγορη και καλύτερη ρύθμισή τους.

Γιά τήν ἐπιτυχία τῶν σκοπῶν αὐτῶν, ἡ συντακτική ἐπιτροπή τοῦ περιοδικοῦ συνεργάζεται στενά μέ τό Δ.Σ. της ΕΕΧ, τόν προβληματισμό και τή δραστηριότητα τοῦ ὁποῦ προσαθεῖ νά μεταφέρει σέ δλους τούς συναδέλφους.

**Ταξινόμηση τῆς Ὑλης:** Τά Χημικά Χρονικά (Γενική Ἐκδοση) δημοσιεύουν ἄρθρα ἡ μελέτες, καθώς και κείμενα μέ μικρή ἔκταση, ὅπως εἰδήσεις, κριτική και σχόλια πάνω σέ θέματα τῆς ἐπιστήμης, τῆς βιομηχανίας, τῆς ἐκπαίδευσης, κ.λ.π. καθώς και σέ ἐπαγγελματικές, συνδικαλιστικές ἡ ἄλλες ἐκδηλώσεις τῆς ΕΕΧ και τῶν κλαδικῶν ἡ τοπικῶν συλλόγων. Στήν ἴδια κατηγορία ὑπάρχουν ἐπίσης και τὰ κείμενα ψηφισμάτων, ἀνακοινώσεων, ὑπομημάτων, νόμων, διαταγμάτων, ἀποφάσεων κ.λ., καθώς και ἡ ἐνημέρωση, ἀπό τή στήλη τῶν Περιοσκοπίου, πάνω στίς τελευταίες ἐξελίξεις τῆς Χημείας και τῶν ἐφαρμογῶν τῆς στήν Ἑλλάδα και στό διεθνή στίβο.

Τά ἄρθρα, μελέτες ἡ ρεπορτάζ (μέ σχετικά μεγαλύτερη ἔκταση) εἶναι εἴτε πρωτότυπα εἴτε μεταφράσεις (ἡ περιλήψεις) ἄρθρων, διαλέξεων ἡ σεμιναρίων, μέσα στοῦς σκοπούς και τό πνεύμα τοῦ περιοδικοῦ, ὅπως καθορίστηκε πύ πάνω. Πύ ἀναλυτικά, τὰ ἄρθρα αὐτά διακρίνονται σέ:

α) Ἀνασκοπήσεις ἡ ἐνημερώσεις πάνω σέ θέματα καθαρῆς και ἐφαρμοσμένης Χημείας και Χημικῆς Τεχνολογίας.

β) Ἄρθρα βιομηχανικοῦ, τεχνικοοικονομικοῦ και οἰκονομολογικοῦ ἐνδιαφέροντος, σχετιζόμενα μέ τό ἔργο και τήν ἀποστολή τοῦ χημικοῦ στήν προσπάθεια προαγωγῆς τῆς οἰκονομίας, τῶν συνθηκῶν διαβίωσης και τῆς κοινωνικῆς προόδου τῆς Χώρας, καθώς και μέ τήν τεχνικοοικονομική πολιτική και τό σχετικό προγραμματισμό τῆς Χώρας.

γ) Ἐρευνες και μελέτες μέ ἀντικείμενο τήν ἀξιοποίηση ἡ τήν καλύτερη ἐκμετάλλευση πλουτοπαραγωγικῶν πηγῶν τῆς Χώρας και μέ τίς πιθανές δυνατότητες συνεργασίας μέ ἄλλα κράτη.

δ) Ἄρθρα και ἔρευνες ἐκπολιτιστικοῦ περιεχομένου πού συνδέονται μέ τό ἔργο και τήν ἀποστολή τῶν χημικῶν ἡ τῶν ἐπιστημῶν γενικότερα σάν μελῶν κοινωνικοῦ συνόλου.

ε) Ἄρθρα και ἔρευνες σχετικές μέ τήν ἐκπαίδευση και τήν ἐπιμόρφωση τῶν χημικῶν. Τά ἄρθρα αὐτά εἶναι εἴτε ἐνυπόγραφα, εἴτε ἀνυπόγραφα, ὁπότε τήν εὐθύνη τοῦ περιεχομένου τῆς ἔχει τό Δ.Σ. της ΕΕΧ και ἡ Συντακτική Ἐπιτροπή τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, ὥστε αὐτό ἀποτελεῖ βασικό κριτήριο γιά τή δημοσίευσή τους.

Ἐξ ἄλλου στήν κρίση τῶν ἐνυπογράφων ἄρθρων ἡ μελετῶν (ἐνός ἡ περισσοτέρων συγγραφέων) σημαντικό ρόλο παίζει ὁ χαρακτηρισμός (ἡ κατάταξη) τους σέ μία ἀπό τίς ἀκόλουθες κατηγορίες:

**1. Ἄρθρα Ἀνασκοπήσεως:** Σάν τέτοια χαρακτηρίζονται ἐμπεριστατωμένες μελέτες βιβλιογραφικῆς ἀνασκοπήσεως (review) μέ πλήρη κάλυψη τοῦ θέματος, ἐνημερωμένα μέ τὰ τελευταία βιβλιογραφικά δεδομένα, μέ τυχόν σύνδεση μέ ἄλλους ἐπιστημονικούς κλάδους και μέ κριτική συνεισφορά ἀπό τόν ἡ τούς συγγραφείς, ὥστε νά ἐξασφαλιστεῖ ὁ ἀπαιτούμενος βαθμός πρωτοτυπίας.

**2. Εἰδικά θέματα:** Ἀνασκοπήσεις ἡ ἄλλου εἶδους κείμενα, πού ἀποσκοποῦν στό νά ἐνημερώσουν τόν ἀναγνώστη πάνω σ' ἕνα περιορισμένο εἰδικό θέμα. Αὐτά πρέπει νά εἶναι βιβλιογραφικά ἐνημερωμένα, ἄλλα

μόνον ὡς πρὸς τό συγκεκριμένο θέμα, δηλαδή χωρίς ἀπαραίτητη κάλυψη ὅλου τοῦ πεδίου ἡ σύνδεσή του μέ παρεμφερῆ ἀντικείμενα. Ἐπί πλέον, τὰ πύ ἐξειδικευμένα σημεῖα τῶν ἄρθρων αὐτῶν μέ συνοπτική -κατά τό δυνατό - διατύπωση, καταχωροῦνται μέ τή μορφή «παραρτήματος» τῆς ἐργασίας (μέ διαφορετικά τυπογραφικά στοιχεία), ὥστε ἔτσι τό ὅλο ἄρθρο νά γίνεται πραγματικά κατατοπιστικό γιά τό μὴ εἰδικό ἀναγνώστη.

**3. Θεωρητικά Μέρη Διατριβῶν:** Αὐτά εἶναι τμήματα διατριβῶν, πού ἔχουν ἐγκριθεῖ ἀπό Πανεπιστημιακές Σχολές και κατά τεκμήριο ἐκπληρώνουν τίς προϋποθέσεις ἐνός ἄρθρου ἀνασκοπήσεως. Ὡστόσο, ἡ εἰδική προσαρμογή τοῦ κειμένου τους, σύμφωνα μέ τούς γενικότερους σκοπούς και τό πνεύμα τοῦ περιοδικοῦ εἶναι πολλές φορές ἀπαραίτητη.

**4. Διαλέξεις:** (ἡ περιλήψεις διαλέξεων), κατάλληλα προσαρμοσμένες γιά τό περιοδικό. Ἡ παράθεση βιβλιογραφίας εἶναι ἐπιθυμητή, ὄχι ὁμως ἀπαραίτητη.

**5. Μεταφράσεις:** Πιστές ἡ ἐλεύθερες) ἄρθρων, δημοσιευμένων σέ ἄλλα περιοδικά. Γιά τή δημοσίευσή τους εἶναι ἀπαραίτητη προσυνηννόηση μέ τή Σ.Ε. τῶν Χ.Χ. (invited papers).

**5. Ἄλλα κατατοπιστικά Ἄρθρα ἡ Ρεπορτάζ,** χωρίς ἀξιώσεις πρωτοτυπίας, ἄλλα βασική προϋπόθεση νά πραγματευοῦνται κάποιο θέμα πραγματικά γενικού ἐνδιαφέροντος.

**ὑποβολή χειρογράφων:** Τά χειρογράφα τῶν ἐργασιῶν κάθε κατηγορίας ὑποβάλλονται στή γραμματεία τοῦ περιοδικοῦ (Κάνιγγος 27) σέ τρία ἀντίτυπα δακτυλογραφημένα σέ διπλό διάστημα και μέ περιθώρια 3-4 ἐκ. στό ἀριστερό και πάνω ἄκρο τῆς σελίδας. Ἐπί πλέον, εἶναι ἀπαραίτητο νά συνοδεῦνται ἀπό ἕνα «διαβιβαστικό» γράμμα, στό ὁποῖο ὁ ἡ οἱ συγγραφείς καθορίζουν σέ ποιά ἀπό τίς παραπάνω κατηγορίες ἀνήκει ἡ ἐργασία (γιά νά κριθεῖ κάτω ἀπό τό ἀντίστοιχο κρίσμα), καθώς και τυχόν ἀπόψεις τους σχετικά μέ τό σκοπό τῆς δημοσίευσής σέ σχέση μέ δσα προαναφέρθηκαν γιά τούς σκοπούς και τό πνεύμα τοῦ περιοδικοῦ.

**Ὁργάνωση τῶν χειρογράφων:** Ἡ πρώτη σελίδα κάθε χειρογράφου περιέχει τόν τίτλο τῆς ἐργασίας, τό ἡ τὰ δνόματα τῶν συγγραφέων και ὑποσημειώσεις (μέ ἀστερίσκους) εἴτε σχετικά μέ τούς τίτλους και τήν παρούσα διεύθυνση ἐργασίας τῶν συγγραφέων, εἴτε σχετικά μέ τή φύση, τήν ἱστορία κ.λ.τ. τῆς ἐργασίας (λ.χ. Διάλεξη πού δόθηκε..., Πανηγυρικὴ ὁμιλία...). Οἱ ἐπόμενες σελίδες περιέχουν τό κείμενο τῆς ἐργασίας μέ τή διάταξη πού περιγράφεται στά Χ.Χ., Νέα Σειρά (Guide to Authors), ὅπου φυσικά αὐτή εἶναι ἐφαρμόσιμη, ἄλλα πάντως μέ τήν προοπτική δτι: Οἱ ὑπότιτλοι και πλάγιοι τίτλοι μέσα στό κείμενο δέν εἶναι ποτέ μέ κεφαλαία γράμματα, ἄλλα μόνον μέ πεζά, μαῦρα ἡ πλάγια, δύο μεγεθῶν. Ἐπί πλέον, ἀριθμηση τῶν ὑποδιαιρέσεων ἡ τμημάτων τῆς ἐργασίας (μέ ἀριθμούς στοῦς ὑπότιτλους) πρέπει νά ἀποφεύγονται.

Μετά τῶ τέλος τοῦ κειμένου ἀκολουθεῖ μία ἐλληνική περίληψη και μία ἀγγλικὴ περίληψη (μέ ἀγγλικό τίτλο), σέ χωριστές σελίδες. (Ἡ τελευταία γιά διευκόλυνση τῶν Chemical Abstracts κ.λ. πού δημοσιεύουν περιλήψεις).

Ἀκολουθεῖ κατάλογος βιβλιογραφικῶν παραπομπῶν (μέ τόν τρόπο πού καθορίζεται στά Χ.Χ., Νέα Σειρά) και τέλος, σέ ἰδιαίτερες σελίδες, οἱ πίνακες και τὰ σχήματα, μέ λεζάντες και στίς δύο περιπτώσεις. Μακροσκελῆς πίνακες, μέ πολλές κατακόρυφες στήλες ἡ πού περιλαμβάνουν χημικούς τύπους και ἄλλες παραστάσεις, πρέπει νά ὑποβάλλονται σέ τέτοια μορφή, ὥστε νά εἶναι δυνατή ἡ ἀπ' εὐθείας φωτογράφιση τους μέ σμίκρυνση, γιά νά δημοσιευθοῦν χωρίς στοιχειοθέτηση. Τό ἴδιο ἰσχύει γιά δλα τὰ σχήματα ἡ φωτογραφίες, ἕνα καθαρὸ ἀναπαραγωγίσιμο πρωτότυπο τῶν ὁποίων πρέπει νά συνοδεῖται τό ἕνα ἀπό τὰ τρία ἀντίτυπα τῆς ἐργασίας.

**Ἐπιμέλεια διορθώσεων:** Οἱ συγγραφείς εἶναι ὑπεύθυνοι γιά τόν τελικό ἔλεγχο τῶν στοιχειοθετημένων κειμένων πρῖν ἀπό τό τόπωμα μέσα στόν ἐλάχιστο δυνατό χρόνο και πάντως ὄχι μέ καθυστέρηση πάνω ἀπό 3 ἡμέρες. Δραστηρικῆς τροποποιήσεις ἡ προσθήκες στό κείμενο κατά τό στάδιο αὐτό δέν γίνονται δεκτές.

## ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΚΚΡΗΚΤΙΚΩΝ

‘Από τήν ἀρχή τονίζουμε δυό θέσεις μας κλειδιά ἔτσι πού ν’ ἀποφύγουμε κάθε εἶδους παραξηγήσεις.

1. Θεωροῦμε ἀπαραίτητη τήν ὑπαρξη τῆς βιομηχανίας ἐκρηκτικῶν στόν ἐλλαδικό χώρο.
2. Θεωροῦμε ὅτι εἶναι ἀπό τίς κατ’ ἐξοχήν ἐπικίνδυνες δουλειές.

‘Ομως πολύ συχνά καί πολύ βαρειά σέ νεκρούς καί τραυματίες πληρώνεται αὐτή ἡ ὑπαρξη τῆς βιομηχανίας ἐκρηκτικῶν. Δέν πιστεύουμε ὅτι εἶναι ἀπαραίτητα τά θύματα τῶν ἐκρήξεων γιά τήν συντήρηση κι ἀνάπτυξη τῆς βιομηχανίας ἐκρηκτικῶν.

Δέν πιστεύουμε ὅτι φταίει «τό κακό τό ριζικό μας, οὔτε ὁ Θεός πού μᾶς μισεῖ» (Βάρναλης). Πιστεύουμε ὅτι συγκεκριμένοι παράγοντες θελητά ἢ ἀθέλητα μᾶς ξεφεύγουν, δέν ἐλέγχονται καί προκαλοῦν τό «τυχαῖο ἀτύχημα». ‘Η πρόοδος τῆς ἐπιστήμης καί ἡ ἐφαρμογή τῆς στή βιομηχανία (τεχνολογία) θά περιορίσουν τό σκέλος «ἀθέλητα». ‘Η παρέμβαση τῶν ὀργανωμένων φορέων, ἐπιστημονικῶν ὀργανώσεων καί συνδικάτων θά βάλει φραγμό στούς παράγοντες πού «θελητά» ξεφεύγουν.

Θά ἐξαναγκάσει πιστεύουμε τήν βιομηχανία νά ἐφαρμόσει αὐτά πού μέχρι τώρα ἡ ἐπιστήμη βρῆκε.

Αὐτός εἶναι ὁ σκοπός μας.

Δέν θέλουμε σ’ αὐτή τή φάση νά κάνουμε τόν δικαστή καί νά καταλογίσουμε εὐθύνες γι’ αὐτό ἢ γιά ἐκεῖνο τό ἀτύχημα. Μέ τό ψυχρό μάτι τοῦ ἐπιστήμονα θά προσπαθήσουμε νά χαράξουμε τίς βασικές κατευθύνσεις πού πρέπει ν’ ἀκολουθηθοῦν γιά νά μή θρηνησοῦμε καί νέα θύματα. Θά ἀπαιτήσουμε ὅμως ἀπό τώρα νά εἶναι ἐμπειρογνώμονες χημικοί διορισμένοι καί ἀπό τήν ΕΕΧ σέ μελλοντικό ἀτύχημα πού ἀπευχόμαστε. Καί τότε θά καταμερίσουμε εὐθύνες.

Σήμερα προδιαγράφουμε τρεῖς κατευθύνσεις.

1. Τήν ἐπιστημονική, τεχνική καί τεχνολογική ὑποδομή
2. Τό προσωπικό
3. Τήν ὑπευθυνότητα.

1. Στίς γραμμές παραγωγῆς καί σ’ ὅλα τά στάδια τῆς παραγωγικῆς διαδικασίας θεωροῦμε ἀπαραίτητο τό χημικό ἔλεγχο. ‘Ο ἐλεγχος αὐτός θά γίνεται ἀπό «χημεῖο» ἔξω τῆς παραγωγικῆς διαδικασίας, συνδεδεμένο καί ἐλεγχόμενο ἀπό τό ΓΧΚ.

Τά ἐργοστάσια πρέπει ὄχι μόνο νά ἔχουν χημεῖο ἐξοπλισμένο γιά τίς ἀνάγκες τους, ἀλλά καί νά λειτουργεῖ τό χημεῖο αὐτό.

Δέν εἶναι δυνατόν σέ ἐργοστάσιο ἐκρηκτικῶν νά πηγαίνουν πρῶτες ὕλες κατ’ εὐθείαν γιά τήν παραγωγή χωρίς ἔλεγχο ἀπό τό χημεῖο τοῦ ἐργοστασίου. Δέν μπορεῖ νά στηρίζεται ἡ ζωή τῶν ἐργαζομένων στήν ἐπιδίωξη γιά ψηλότερα ποσοστά κέρδους τῶν ἐμπόρων πρώτων ὑλών.

Τό ἴδιο βέβαια ἰσχύει καί γιά τά ἐνδιάμεσα προϊόντα καί πολύ περισσότερο γιά τά ἔτοιμα. Δέν πρέπει νά κυκλοφορεῖ προϊόν χωρίς ἔλεγχο τοῦ χημεῖου.

Στά ἐργοστάσια ἐκρηκτικῶν ὑπάρχουν ὄργανα αὐτόματου ἔλεγχου τῶν ἀντιδράσεων. Οἱ κατασκευαστές τους ζητοῦν νά τά ἐλέγχουν οἱ ἴδιοι τουλάχιστον μιά φορά τό χρόνο. ‘Εμεῖς ζητᾶμε νά ἐλέγχονται ὅλο τό χρόνο ἀπό τό ἐργαστήριο (χημεῖο) τοῦ ἐργοστασίου.

‘Αν δέν λειτουργεῖ καλά τό αὐτόματο σύστημα ἔλεγχου ποιός θά φταίει; ‘Η θεία θέληση, ἡ τύχη ἢ ἡ ἐξοικονόμηση πιό πολλῶν χρημάτων;

2. Προσωπικό

Τό προσωπικό δέν μπορεῖ νά ναι περαστικό καί συμπτωματικό. ‘Οποιοσδήποτε ἐργαζόμενος πρῖν ἀναλάβει ὑπεύθυνη δουλειά πρέπει νάχει περάσει ἀπό τό σχολεῖο τῆς ἐπιχείρησης καί νάχει τήν ἔγκριση τοῦ ἐργοστασιακοῦ σωματείου. ‘Η ἐπιστημονική μας κατάρτιση δέν εἶναι, δέν μποροῦσε νά ναι καί δέν θά θέλαμε νά ναι τέτοια πού νά καλύπτει τήν εἰδικότητα κάθε ἐργοστασίου. ‘Η μόρφωσή μας πρέπει νά ναι τέτοια πού νά δέχεται εὐκολα τή συμπληρωματική τοῦ ἐργοστασίου. ‘Η ἐπιχείρηση μέ δικά της μέσα ὀφείλει νά ἐπιμορφώσει τοὺς ἐπιστήμονες ἀλλά καί τό ὑπόλοιπο προσωπικό.

Οί εργαζόμενοι στις επιχειρήσεις έκρηκτικών πρέπει να είναι υποχρεωτικά γραμμένοι στο εργοστασιακό τους σωματείο. Η συνεισφορά του σωματείου στη σωστή επάνδρωση των λειτουργικών διαδικασιών και την εφαρμογή των κανονισμών λειτουργίας να είναι ουσιαστική και όχι τυπική.

3. Στη σημερινή κατάσταση των πραγμάτων ο διορισμός ενός Χ ή ΧΜ σαν υπεύθυνου κάποιου εργοστασίου έκρηκτικών είναι ξεπερασμένη ιστορία. Ο νόμος δεν ζητά ούτε καν προϋπηρεσία για να γίνει κανείς υπεύθυνος εργοστασίου έκρηκτικών. Άρκει τό δίπλωμα ή τό πτυχίο. Καί φυσικά ό νέος συνάδελφος δέχεται τά πράγματα όπως είναι, όπως τά επέβαλαν οι διοικητικές αποφάσεις. Καί φυσικά κι' αργότερα θά δεχτεί τίς διοικητικές αποφάσεις σέ βάρος τής έπιστημονικής δουλειάς. Για μās μία πρόταση μόνο μπορεί να διορθώσει τά πράγματα.

Νά γίνει συνυπεύθυνος κατά 50-50% ό χημικός και ό διευθύνων σύμβουλος.

Συμπερασματικά προτείνουμε:

1. Υποχρεωτική ύπαρξη και λειτουργία χημείου οργανωμένου. Έλεγχος λειτουργίας του από τό ΓΧΚ.
2. Υποχρεωτική ύπαρξη εργοστασιακού σωματείου με υπευθυνότητα για επάνδρωση σωστή και πλήρη.
3. Συνυπευθυνότητα κατά 50% του διευθύνοντος συμβούλου τής Έταιρίας σέ περίπτωση άτυχήματος.
4. Σέ περίπτωση άτυχήματος διορισμό χημικών και από την ΕΕΧ και τό ΤΕΕ.

# ελευθερη γνωμη

## ΑΛΛΕΣ ΑΠΟΨΕΙΣ ΓΙΑ ΤΑ ΒΙΒΛΙΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΣΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ

Δέ θά σās ενοχλοῦσα, μά ἀναγκάζομαι γιατί μιά διόρ-  
θωση πού περιμένα δέν τήν είδα μέχρι σήμερα, κι ἐξη-  
γοῦμαι:

Στό 4ο τεῦχος (Ἀπρίλης), στή σελίδα 12 διάβασα τίς  
ἀπόψεις τῆς συναδέλφου Ἄννας Κουκά σχετικά μέ τή  
Μέση Ἐκπαίδευση. Σωστά τά γράφει ἡ συνάδελφος,  
ὅμως ὅταν τά ἔγραφε εἶχε ἀρχίσει ἡ ἐφαρμογή κάποιων  
ἀλλαγῶν τόσο στίς ὥρες διδασκαλίας, ὅσο καί στή διδα-  
κτέα ὕλη κι ἀντικαταστάθηκαν καί βιβλία. Γιά παραδει-  
γμα στή Β' Λυκείου ἡ διδασκαλία τῆς χημείας δέν εἶναι  
πιά μονόωρος ἀπό τό Γενάρι, τό βιβλίο τοῦ Λεωνίδα  
Σπ. Λιώκη δέ χρησιμοποιεῖται πιά σ' αὐτή τήν τάξη,  
ἀλλά τοῦ Παύλου Ὁδ. Σακελλαρίδη τόσο στή χημεία  
κορμοῦ, ὅσο καί στά μαθήματα ἐπιλογῆς. Ἡ συνάδελφος  
δέν φταίει σέ τίποτα γιατί ἔγραψε τίς ἀπόψεις της τό  
Φλεβάρη κι ὅτι ἔγινε δέν ἔγινε σέ μιά μέρα.

Αὐτές τίς διορθώσεις περιμένα.

Πολύ σωστά γράφει ἡ συνάδελφος:

«Ἐκεῖνο ὅμως πού φαίνεται περίεργο εἶναι πού δέν  
ἀπασχολοῦν τήν ΕΕΧ παράλληλα μέ τήν Ἀνώτατη Ἐκ-  
παίδευση τά προβλήματα τῆς Μέσης Ἐκπαίδευσης». Ἀληθινά  
περίεργο. Κάτι πού δέν ἰσχύει οὔτε γιά τούς  
μαθηματικούς, οὔτε γιά τούς φυσικούς κι ὄχι ἀπό τώρα,  
μά ἀπό χρόνια.

Κι ἀκόμα κάτι:

Τά τρία βιβλία – γιά τίς τρεῖς τάξεις τῶν Λυκείων –  
τοῦ κ. Π. Σακελλαρίδη δέν τά πήρε τό μάτι μου στή δι-  
βλιοθήκη, μά κι οὔτε διάβασα καί κάποια καλοπροαί-  
ρετη κριτική γι αὐτά στά Χημικά Χρονικά.

Δέν εἶναι κι αὐτό περίεργο;

3/7/79

Μέ τιμή  
Γ. Στεργίου  
Χημικός

## ΜΙΑ ΑΠΑΝΤΗΣΗ ΣΕ «ΟΡΙΣΜΟΥΣ»

Λυπᾶμαι γιατί θά ἀπασχολήσω καί πάλι τό χώρο καί  
τούς ἀναγνώστες τῶν Χημικῶν Χρονικῶν μέ τήν «ἀπάν-  
τηση ὀρισμῶν» τῆς δ. Κουκά στήν ἐπιστολή μου, πού  
ἀσφαλῶς τῆς δόθηκε γι' αὐτό τό σκοπό ἀπό τή Συντα-  
κτική Ἐπιτροπή (θά ἤθελα μόνο νά σημειώσω ὅτι ἡ ἀρ-  
χική ἐπιστολή τῆς δ. Κουκά δέ δόθηκε σέ μένα γιά πι-  
θανή ἀπάντηση).

«Ὅρισμός πεπαλαιωμένου». Φαίνεται ὅτι ἡ δ.  
Κουκά ἢ δέ διάβασε ἢ διάβασε πολύ γρήγορα τήν ἐπι-  
στολή μου. Ἀλλιῶς θά ἔβλεπε ὅτι τό βιβλίο δέ συμπλη-  
ρώθηκε ἀπλά, ἀλλά γράφτηκε ἀπό τήν ἀρχή καί μάλιστα  
δύο φορές μέσα σέ εἴκοσι χρόνια..Ποῦ ὑπάρχει λοιπόν  
διαφορά ἀπόψεων;

«Ὅρισμός ἀντιπαιδαγωγικοῦ καί ἀντιεπιστημονικοῦ». Ὁ  
ὅτι λέξεις «λογική» καί «θετικό», ἂν καί μέσα σέ εἰσαγω-  
γικά, δέν ἀνήκουν σέ μένα, ὅπως φυσικά οὔτε τά  
«γκρίζα» ἢ τά «εὐνουχισμένα». Εἶχα τήν ἰδέα – ἐσφαλ-  
μένη φαίνεται – ὅτι συζητούσαμε γιά τή Χημεία καί τά  
βιβλία της καί ὄχι γιά «χρώματα μόδας» ἢ «χαρέμια –  
εὐνούχους». Φυσικά μέ τόν τρόπο αὐτό δέ μπορεῖ νά γί-  
νει συζήτηση.

«Ἐγκριση Σχολικῶν Βιβλίων». Ἐρωτῶ εὐθέως: τά  
ὄσα ἡ δ. Κουκά ἀναφέρει στήν παράγραφο αὐτή τῆς  
ἐπιστολῆς της, μέσα σέ εἰσαγωγικά, ἰσχυρίζεται ὅτι ἀφο-  
ροῦν τό βιβλίο μου; Ἄν νάι, τότε πού τά βρήκε γραμ-  
μένα; Καί ἂν ὄχι, ὅπως πραγματικά συμβαίνει, τότε  
γιατί τά ἀναφέρει σέ μιά ἀπάντηση πού ἀφορᾶ τό δικό  
μου βιβλίο, θάπρεπε ἴσως νά ἀπευθύνει τίς ἐρωτήσεις  
της στούς ἀρμόδιους.

Ὅσο γιά τόν κ. Ράμμο, ἡ ἀναφορά του στήν ἀπάντηση  
τῆς δ. Κουκά ἂν δέν μπῆκε λόγω ἐπικαιρότητος ἢ γιά τήν  
πρόκληση ἐντυπώσεων, τότε νομίζω πῶς θυμίζει τή  
φράση τῆς λαϊκῆς θυμοσοφίας γιά τόν «φάντη καί τό ρε-  
τινόλαδο».

Ἡ τελευταία μου ἐρώτηση εἶναι ἂν γνωρίζει ἡ δ.  
Κουκά τί εἶναι τό ἀναλυτικό πρόγραμμα, μέ ποιά διαδι-  
κασία καί ἀπό ποιούς καταρτίζεται (ἀσφαλῶς ὄχι ἀπό  
τούς συγγραφεῖς) καί ποιά σχέση ἔχει μέ τή διαμόρφωση,  
ἀπό τήν ἀποψη τοῦ περιεχομένου, τοῦ ὁποιοῦδήποτε βι-  
βλίου.

Σέβομαι ὄχι μόνο τό χώρο τῶν Χημικῶν Χρονικῶν καί  
τούς ἀναγνώστες του, ἀλλά τόν ἑαυτό μου καί γι' αὐτό  
δηλώνω πῶς δέν πρόκειται νά ἐπανέλθω σέ καμιά περι-  
πτωση.

Ἀθήναι 8 Αὐγούστου 1979

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ.Α. ΒΑΡΒΟΓΛΗΣ

## ΜΕΡΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΑΝΩΤΑΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ

Στά «Χημικά Χρονικά», τοῦ Αὐγούστου 1978, διά δημοσιεύματός μου παρεκάλεσα τοὺς συναδέλφους πού ἀποτελοῦν τὸ Ἀνώτατο Χημικὸ Συμβούλιο, ὅτι ἐπιβάλλεται νὰ ἐξετάζονται τὰ θέματα τῆς ἀρμοδιότητάς μας, εὐρύτερα καὶ ἀντικειμενικότερα.

Καὶ πάλιν ἐπαναλαμβάνω τὴν ἴδια παρακλήση καὶ σημειῶνω τὰ ἑξῆς:

Δεῖγμα λαδιοῦ μέ τις γνωστὲς ἀντιδράσεις χαρακτηρίστηκε, κομπέ καὶ ὄχι παρθένο. Ἐκαμα τὴν παρατήρηση «Ἡ μέθοδος Συνοδίου – Κώνστας εἰς ὅλα τὰ παρθένα Μεσσηνιακὰ λάδια δίδει χρωματισμὸν σαφῶς ἀχρροκίτρινο, πλὴν ὅμως διά μερικά ὅταν παραμείνουν περισσότερο τῶν δύο χρόνων, παύει ὁ χρωματισμὸς νὰ εἶναι σαφῶς ἀχρροκίτρινος, καὶ γεννᾷ ἀμφιβολίας. Τελευταίως στή Μεσσηνία λόγω τοῦ πληθωρισμοῦ, οἱ πλείστοι τῶν παραγωγῶν κρατοῦν τὸ λάδι των καὶ τὸ διαθέτουν μετὰ ἀπὸ 2-3 χρόνια. Ἐχει ἐρευνηθεῖ τὸ τί συμβαίνει καὶ μέ τὴν φασματομετρικὴ μέθοδο; δηλαδή τὰ μεγέθη τοῦ πρόσφατου λαδιοῦ ἐξακολουθοῦν νὰ παραμένουν τὰ αὐτά, καὶ δέν ἐπηρεάζονται ὅταν τὸ ἴδιο λάδι παραμένει 2-3 χρόνια».

Ἀπὸ ὁλόκληρον τὴν Μεσσηνία πῆρα ἀπὸ τὰ ἐλαιουργεῖα, αὐθεντικὰ δείγματα κατὰ τὴν ἐλαιοπαραγωγήν, καὶ εἰς ὅλα ἀνεξαιρέτως ἢ ἀντίδραση Συνοδίου – Κώνστας ἔδωσε χρωματισμὸ σαφέστατα ἀχρροκίτρινο. Φύλαξα τὰ δείγματα, καλά σφραγισμένα καὶ σέ σκοτεινὸ μέρος, καὶ μετὰ πάροδο δύο ἐτῶν τὰ ἐξήτασα πάλιν, στήν γένυση δέν εἶχον ὑποστῆ ἀλλοίωση ἔκδηλη, καὶ τὰ πλεῖστα ἔδωσαν πάλιν χρωματισμὸ ἀχρροκίτρινο, μερικά ὅμως ἔπασαν νὰ δίδουν ἀχρροκίτρινο χρωματισμὸ, τὸ χρῶμα ἤτο μᾶλλον καφέ.

Σήμερα στή Μεσσηνία ἐπαναλαμβάνω λόγω τῆς κατάρας τοῦ πληθωρισμοῦ, τὸ πλεῖστον τῶν παραγωγῶν διαθέτουν τὸ λάδι των, μετὰ ἀπὸ δύο καὶ πλέον χρόνια.

Λοιπὸν ἐρωτῶ, ἔχει ἐρευνηθεῖ καὶ ἡ φασματομετρικὴ μέθοδος πῶς συμπεριφέρεται σέ παρόμοιες περιπτώσεις ἢ ὄχι;

Μία μέθοδος διά νὰ εφαρμοσθεῖ, πρέπει νὰ ἐξετάζεται σέ κάθε κατεύθυνση μέ σχολαστικότητα.

Δέν πρέπει νὰ συμβεῖ ὅτι ἐγένετο παλαιότερα μέ τὴν μέθοδο Bellier.

Καὶ τώρα ἀπὸ τὸ λάδι ἄς περάσωμεν στὸ ψωμί, στή Μεσσηνία, ὅλοι σχεδόν οἱ ἀρτοποιοί, κάκιστα πράττοντες, χρησιμοποιοῦν τὸ  $KBrO_3$ , καὶ παρ' ὅλο πού τελευταία, ἐλήφθησαν μέτρα πλέον ἀποτελεσματικά, ἐν τούτοις διαφεύγουν οἱ περισσότεροι, διότι δέν εἶναι δυνατόν πάντοτε νὰ πετύχει ὁ ἔλεγχος τὴν ἀρτομάζαν. Κατὰ τὸ ψήσιμο τὸ  $KBrO_3$  μεταβάλλεται εἰς  $KBr$ .

Ἐπιβάλλεται λοιπὸν νὰ ἐρευνηθεῖ καὶ νὰ καθορισθεῖ τὸ ἀπειροελάχιστο, ποσοστὸ τοῦ  $Br$  πού φυσικῶς ὑπάρχει στὸ ἀλεύρι καὶ στὸ ψωμί, καὶ γιὰ κείνους πού τὸ ὑπερβαίνουν νὰ ὑπάρχει ἡ τιμωρία, ἔτσι δέν θά μπορούσε νὰ διασπίνει κανένας.

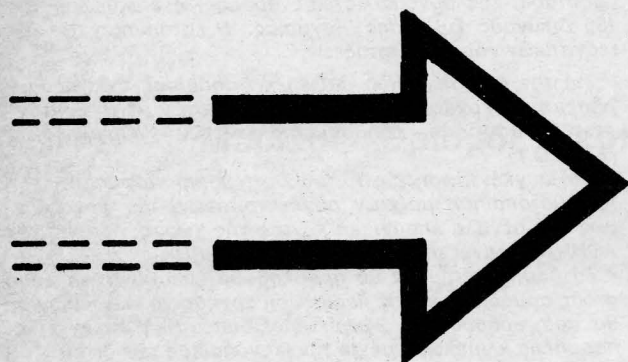
Εἶναι πλέον πασίγνωστον εἰς ὅλους, ὅτι διά τὴν βελτίωση τοῦ ψωμοῦ, πρέπει νὰ ἐπανέλθωμεν εἰς τὴν προσθήκην τῆς σταφιδίνης ἢ τῆς γλυκόζης.

Μέ συναδελφικούς χαιρετισμούς

Σταῦρος Π. Κοτσώνης  
Χημικός

Καλαμάτα 14/8/1979

Ἀγαπητέ Συνάδελφε, σέ παρακαλοῦμε μὴ ξεχνᾷς τὴ συνδρομὴ σου πρὸς τὴν ΕΕΧ. Μπορεῖς νὰ τὴν καταβάλεις εἴτε μέ ταχυδρομικὴ ἐπιταγὴ εἴτε καταθέτοντας στὸν ἀριθ. 48002220 στήν Ἐθνικὴ Τράπεζα γιὰ τὸ ὑποκατάστημα Πλ. Κάνιγγος ἢ στὸν ἀριθ. 80464738 στήν Ἐμπορικὴ Τράπεζα γιὰ τὸ ὑποκατάστημα Θεμιστοκλέους. Γιὰ κάθε πληροφορία μπορεῖς ν' ἀπευθύνεσαι στὴ γραμματεία τῆς ΕΕΧ, τηλ. 3621.524-3632.151



## απο την κινηση των τοπικων και κλαδικων συλλογων

### ΥΠΟΓΡΑΦΗ ΣΥΛΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΒΑΣΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Συνάδελφοι,

Στις 18 Ιούλη 1979, υπογράψαμε με το Σύνδεσμο Έλληνικών Βιομηχανιών (Σ.Ε.Β.), τη νέα Συλλογική Σύμβαση Έργασίας, που ισχύει από την 1η Μαΐου 1979 και την οποία σάς αποστείλαμε.

Η νέα Σ.Σ.Ε., αποτέλεσμα πολύμηνων διαπραγματεύσεων, δίνει 14% αύξηση σε όλα τα κλιμάκια εκτός από τα τρία πρώτα, όπου η αύξηση φτάνει το 17,4% για το πρώτο, 15,9% για το δεύτερο και 14,7% για το τρίτο.

Όπως σάς είχαμε ενημερώσει σε προηγούμενη ανακοίνωση (άρ. Πρωτ. 292Φ3/6-4-79), ακολουθήσαμε και τον δρόμο του άπ' ευθείας διαλόγου με τον Σ.Ε.Β. πιστεύοντας πως οι διαπραγματεύσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε καλύτερο αποτέλεσμα από τα Διαιτητικά Δικαστήρια. Θέση μας είναι πως οι συλλογικές διαφορές πρέπει να λύνονται με άπ' ευθείας διαπραγματεύσεις των ενδιαφερομένων μερών χωρίς χρονοβόρες και προπαντός άμφισθητούμενες Κυβερνητικές προτάσεις.

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες υπογράφηκε η Σ.Σ.Ε. ήταν:

α) Η Κυβερνητική πολιτική της μονόπλευρης λιτότητας που όριζε το 10% σάν ανώτερο φράγμα για τις αυξήσεις των κλαδικών συμβάσεων.

β) Η πολιτική του Σ.Ε.Β. που «ευαίσθητος» σε αποκλίσεις από την Κυβερνητική απόφαση δέ θέλησε να υπογράψει ποσοστά αυξήσεων, που τουλάχιστον δήλωνε πως θεωρούσε λογικά και δίκαια, και αρνήθηκε να δεχτεί τα επιδόματα που ο κλάδος διεκδικούσε.

γ) Οι μέχρι σήμερα αποφάσεις των Διαιτητικών Δικαστηρίων, που ταυτίζονται με τις Κυβερνητικές κατευθύνσεις.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες και με γνώση των σημερινών δυνατοτήτων μας για αξιοποίηση άλλων μορφών διεκδίκησης, το Δ.Σ. έκτιμησε πως το σχέδιο Σ.Σ.Ε. ήταν άνεκτό από τον κλάδο και σάν τέτοιο μόνο το υπέγραψε.

Η Σ.Σ.Ε. μετά την άρνηση του Υπουργείου Έργασίας να την δημοσιεύσει στην Έφημερίδα της Κυβέρνησης στο νόμιμο διάστημα των 20 ημερών, (δογματικά πιστό στην άντεργατική πολιτική του), κατατέθηκε από το Δ.Σ. στο Ειρηνοδι-

κείο στις 16.8.79, με άρ. καταθέσεως 35/1979 και έγινε εκτελεστή. Η Σ.Σ.Ε. θα δημοσιευθεί σε ένα από τα επόμενα Δελτία Έργατικής Νομοθεσίας.

Η συνεχής και έξω από κάθε Κυβερνητική πρόβλεψη άνοδος του τιμάριθμου και η έπιμονή της Κυβέρνησης στην πολιτική της μονόπλευρης λιτότητας, κάνουν ακόμα πιό φανερή την άνάγκη έντατικοποίησης των προσπαθειών του κλάδου για να μπορέσουμε να υπογράψουμε Σ.Σ.Ε. που θα άποκαθιστά τους μισθούς μας στα δίκαια επίπεδα που καθορίσαμε. Η προσπάθεια αυτή πρέπει να ξεκινήσει από σήμερα αξιοποιώντας την πείρα τη δική μας και των άλλων εργαζομένων.

Έχοντας ύπ' όψη μας, πως κάθε φορά το αποτέλεσμα σε τέτοιου είδους διεκδικήσεις είναι σε άμεση συνάρτηση με τις δυνατότητές μας για αξιοποίηση κάθε μορφής διεκδίκησης και με την κοινωνική μας προβολή και καταδίωξη, καλούμε κάθε συνάδελφο να βοηθήσει στη προσπάθεια για πιό ουσιαστικές παρεμβάσεις του κλάδου, τόσο διεκδικητικά, όσο και σε γενικότερα θέματα.

Η Άντιπρόεδρος  
ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΠΑΠΑΣΤΑΘΗ

Ο Γεν. Γραμματέας  
ΜΑΝΟΛΗΣ ΔΑΣΚΑΛΑΚΗΣ

**ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΟΥ Π.Σ.Χ.Β. ΣΤΙΣ  
«ΣΥΝΕΡΓΑΖΟΜΕΝΕΣ ΑΓΩΝΙΣΤΙΚΕΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΚΕΣ ΕΡΓΑΤΟΥΠΑΛΛΗΛΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΩΣΕΙΣ, (Σ.Α.Δ.Ε.Ο.)**

**ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΖΟΜΕΝΕΣ ΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ**

Συνάδελφοι,

Είναι κοινή διαπίστωση όλων των εργαζομένων ότι η καθημερινή άφαίμαξη του εισοδήματός τους με τον πληθωρισμό που καλπάζει, συνδυασμένη με τον άντιλαϊκό προσανατολισμό της Κυβέρνησης, περιορίζει άσφυκτικά την αγοραστική ικανότητα των εργατοϋπαλλήλων, των συνταξιούχων και όλου του εργαζόμενου λαού.

Ταυτόχρονα, η επίσημη συνδικαλιστική ήγεσία (Γ.Σ.Ε.Ε.), με την καθημερινή πρακτική της, άποδειχνεται άπρόθυμη και άνήμπορη να προβάλλει διεκδικητικά τά αίτήματα της εργατοϋπαλληλικής τάξης.

Αυτά, παράλληλα με τη συνδυασμένη έπιθεση έργοδοσίας

καί Κυβέρνησης, μέ κορύφωση τά πρόσφατα άντεργατικά μέτρα έκανε έπιτακτική τήν άνάγκη συμπάρταξης όλων τών έργαζόμενων γιά:

- Τήν από κοινού απόκρουση τής έντεινόμενης επίθεσης μονοπωλιών, έργοδοσίας καί Κυβέρνησης κατά του βιοτικού επίπεδου καί τών δικαιωμάτων τών έργαζόμενων καί συνταξιούχων τής χώρας καί

- Τήν άποτελεσματική προώθηση καί λύση τών όξυμένων προβλημάτων τών έργαζόμενων.

Μέ πρωτοβουλία τών όργανώσεων  
ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΙΔΙΩΤΙΚΩΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΩΝ  
ΕΛΛΑΔΑΣ (Ο.Ι.Ε.Λ.Ε.)

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΑΣΦΑΛΙΣΤΙΚΩΝ ΣΥΛΛΟΓΩΝ ΕΛΛΑΔΑΣ  
(Ο.Α.Σ.Ε.)

ΓΕΝΙΚΗ ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟΥ Δ.Ε.Η. (ΓΕΝΟΠ-ΔΕΗ)

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΟΙΚΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΑΦΩΝ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΩΝ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΣΥΛΛΟΓΩΝ ΝΟΣΗΛΕΥΤΙΚΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΩΝ ΕΛΛΑΔΑΣ (Ο.Σ.Ν.Ι.Ε.)

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΑ ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΛΟΓΙΣΤΩΝ (Π.Ο.Λ.)

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΑ ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΘΕΑΜΑΤΟΣ - ΑΚΡΟΑΜΑΤΟΣ (Π.Ο.Θ.Α.)

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΩΝ ΕΛΛΑΔΑΣ (Ο.Μ.Ε.)

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΣΩΜΑΤΕΙΩΝ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΑΕΡΟΠΟΡΙΑΣ (Ο.Σ.Π.Α.)

ΟΜΟΣΠΟΝΔΙΑ ΜΙΣΘΩΤΩΝ ΤΥΠΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΑΡΤΟΥ

ΣΥΝΕΡΓΑΖΟΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΕΙΑ ΠΡΟΣΩΠΙΚΟΥ Ο.Τ.Ε.

ΣΩΜΑΤΕΙΟ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ ΦΙΛΙΠΣ

ΣΥΝΕΡΓΑΖΟΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

ΣΩΜΑΤΕΙΟ ΕΡΓΑΤΙΚΗ ΕΝΟΤΗΤΑ (ΠΙΤΣΟΣ)

ΣΩΜΑΤΕΙΟ ΕΡΓΑΖΟΜΕΝΩΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΓΚΟΙΝΩΝΙΩΝ (Ε.Α.Σ.)

ΕΝΩΣΙΣ ΙΑΤΡΩΝ ΝΟΣΗΛΕΥΤΗΡΙΩΝ ΑΘΗΝΩΝ - ΠΕΙΡΑΙΩΣ (Ε.Ι.Ν.Α.Π.).

πού διευρύνθηκαν από όλες σχεδόν τις έργοδοτούπαλληλικές όργανώσεις (περισσότερες από 120), σε σχετική όλομέλεια στις 10 του Σεπτέμβρη αποφασίστηκε ή συμπάρταξη όλων τών έργοδοτούπαλληλικών όργανώσεων μέ κύριες διεκδικήσεις:

α) Τήν υπεράσπιση του εισοδήματος τών έργαζόμενων μέ άναπροσαρμογή μισθών, ήμερομισθίων, συντάξεων, σε συνάρτηση μέ τήν άνοδο του κόστους ζωής καί σε συνδυασμό μέ τήν αύξηση του έθνικού εισοδήματος καί τής παραγωγικότητας.

Άμεση καταγγελία τής Έθνικής Γενικής Συλλογικής Σύμβασης, τροποποίηση Ύπουργικών αποφάσεων, Συλλογικών Συμβάσεων καί αποφάσεων Διαιτησίας.

Καθιέρωση τιμαριθμικής άναπροσαρμογής άνά τρίμηνο, μέ γνήσιο τιμαριθμο καί συμμετοχή τών έργαζόμενων στο καθορισμό του.

β) Τήν άναπροσαρμογή καί έξυγίανση του φορολογικού συστήματος. Άναπροσαρμογή φορολογικών κλιμακίων. Τιμαριθμική άναπροσαρμογή, μειώσεων καί εκπτώσεων στο εισόδημα τών έργαζόμενων. Καθιέρωση άφορολόγητου εισοδήματος, ίσου μέ τό έτησιο εισόδημα άνειδίκευτου εργάτη.

γ) Η υπεράσπιση τών κατακτημένων δικαιωμάτων μας στην άμοιβή καί στις συνθήκες έργασίας, στην άσφάλιση, στο ώράριο κλπ. Η επέκταση σ' όλους τούς έργαζόμενους τής πενήμερης έβδομάδας μέ άνώτατο όριο διάρκειας τις 40 ώρες τήν έβδομάδα. Η απόκρουση τών σχεδίων προσαρμογής τής ζωής μας στα συμφέροντα τών μονοπωλιών.

δ) Η υπεράσπιση τών συνταγματικά κατοχυρωμένων δικαιωμάτων μας στην έργασία, την άπεργία, τις δημόσιες συγκεντρώσεις, τής άναφοράς στις άρχές κλπ. Τό σταμάτημα τών άπολύσεων καί τής ποινικοποίησης τής συνδικαλι-

στικής δράσης, τών δικαστικών διώξεων κάθε μορφής. Η προτασία τής συνδικαλιστικής δράσης, ή επικύρωση τής 135 Διεθνούς Σύμβασης Έργασίας. Η κατάργηση τών άντεργατικών νομικών διατάξεων.

Γιά τήν παραπέρα πιό μαζική κινητοποίηση έχει προχωρήσει ή συνεργασία τών όργανώσεων αυτών μέ τή Συντονιστική Έπιτροπή Δημοσιούπαλληλικών Όργανώσεων (Σ.Ε.Δ.Ο.).

Στή συγκέντρωση τής 10 του Σεπτέμβρη αποφασίστηκε, ή πραγματοποίηση μαζικών συγκεντρώσεων, τών έργαζόμενων στα μεγάλα έπαρχιακά κέντρα τής χώρας, πού γιά τήν ΑΘΗΝΑ θά γίνει τήν ΤΡΙΤΗ 25 ΣΕΠΤΕΜΒΡΗ.

Τά βασικά αίτήματα θά προβληθούν ύπεύθυνα γιά λύση στους άρμόδιους καί σε περίπτωση άρνησης ή κωλυσιεργίας θά προχωρήσουν σε 24ωρη προειδοποιητική άπεργία καί παραπέρα κλιμάκωση μέχρι τήν ικανοποίηση τών δικαιων αίτημάτων μας.

Συνάδελφοι, είναι φανερό πώς ό Σύλλογός μας δέν θά πρεπε νά λείψει από μία τέτοια προσπάθεια, γιά επίλυση αίτημάτων, πού άμεσα μάς άφορούν καί μάς ενδιαφέρουν.

Είναι γνωστό ότι ή όποια επί μέρους κλαδική διεκδίκηση είναι συνυφασμένη μέ τή γενικότερη πολιτική πού καθορίζει τά πλαίσια καί όρια τής ικανοποίησης τών αίτημάτων μας. Αυτό τό βλέπουμε έντονα σε κάθε μας διεκδίκηση γιά τή Σ.Σ.Ε., πού παρά τήν μεγαλύτερη από τις Κυβερνητικές κατευθύνσεις τελευταία μας αύξηση, τό εισόδημά μας χρόνο μέ τό χρόνο μειώνεται, ένώ έπίσημα έξαγγέλλεται αύξηση του έθνικού εισοδήματος. Ό άγώνας τών Χημικών Βιομηχανίας είναι άμεσα δεμένος μέ τό γενικότερο άγώνα τών έργαζόμενων γιά βελτίωση τών συνθηκών άμοιβής καί δουλειάς.

Τό Δ.Σ. του Π.Σ.Χ.Β. μέ πλήρη γνώση καί συναίσθηση τής θέσης καί τών δυνατοτήτων του κλάδου, στη συνεδρίασή του τής 12-9-79 άποφάσισε τήν ένεργό συμμετοχή μας στον άγώνα τών «Συνεργαζόμενων Άγωνιστικών Δημοκρατικών Έργοδοτούπαλληλικών Όργανώσεων». Έτσι σε πρώτη φάση:

- Καλούμε όλο τόν κλάδο νά πάρει μέρος στις προγραμματισμένες Πανελλαδικές κινητοποιήσεις. Η συμμετοχή του Συλλόγου σ' αυτές θά γνωστοποιηθεί ή μέ άπ' εύθείας έπαφή μέ τό Διοικητικό Συμβούλιο ή μέσω του Τύπου.

- Καλούμε τούς συνάδελφους τής περιοχής Άττικής νά πάρουν μέρος στη ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ τής ΤΡΙΤΗΣ 25 ΣΕΠΤΕΜΒΡΗ στην ΑΘΗΝΑ καί στην 24ωρη προειδοποιητική άπεργία τήν ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 28 ΣΕΠΤΕΜΒΡΗ.

Ίδιαίτερα πρέπει νά συντονισθεί ή δράση τών Χημικών Βιομηχανίας, μέ τή δράση τών άλλων έργαζόμενων στους χώρους δουλειάς τους γιά τήν πιό μαζική συμμετοχή όλων, στις κινητοποιήσεις αυτές.

Γιά τό καλύτερο άποτέλεσμα τών κινητοποιήσεων στο δικό μας χώρο, οι συνάδελφοι καλούνται νά έλθουν σε έπαφή μέ τό Δ.Σ. του Συλλόγου στα γραφεία του Συλλόγου.

Γιά τήν καλύτερη εμφάνιση του Π.Σ.Χ.Β. στη συγκέντρωση τής 25-9-79 οι συνάδελφοι τής περιοχής Άττικής καλούνται σε προσυγκέντρωση στα γραφεία του συλλόγου (Κάνιγγος 27), μία ώρα πριν από τήν πραγματοποίηση τής συγκέντρωσης.

Συνάδελφοι, οι Χημικοί Βιομηχανίας, μέ όλες τις σ' όριμένες περιπτώσεις ειδικές συνθήκες άπασχόλησης, πρέπει νά κάνουν κάθε προσπάθεια γιά τήν έπιτυχία τών εκδηλώσεων πού άμεσα καί ουσιαστικά ενδιαφέρουν καί τόν δικό μας άγώνα γιά σωστή άξιολόγηση καί άμοιβή τής δουλειάς πού προσφέρουμε καί τής θέσης μας στην παραγωγική διαδικασία.

Άθήνα 17/9/79

Μέ συναδελφικούς χαιρετισμούς  
Τό Δ.Σ. του Π.Σ.Χ.Β.



## Μερικοί Όρισμοί Περιβαλλοντολογικῶν Ένοιῶν

Κάθε καινούργια επιστημονική δραστηριότητα εισάγει και καινούργιες έννοιες. Για τή θλιώση τής επικοινωνίας και τήν άποφυγή συγχύσεων οί έννοιες αυτές πρέπει να προσδιορίζονται με ακρίβεια. Φιλοσοφικά, όποιοσδήποτε όρισμός είναι επιτρεπτός αλλά στην πραγματικότητα προσπαθεί κανείς να μεταχειριστεί σαν κριτήριο τήν σύμπτωση με τήν μέχρι τότε κοινή χρήση τής έννοιας και τήν χρησιμότητα του όρισμού.

Παρακάτω δίνονται χρήσιμοι, κατά τή γνώμη μου όρισμοί στις περιβαλλοντολογικές έννοιες «ρύπανση», «κριτήριο» και «πρότυπο» που συχνά δημιουργούν συγχύσεις. Για τήν καλύτερη κατανόηση αυτών τών όρισμών δίνονται επίσης διαγράμματα, όπου φαίνεται ή σχέση και ή άλληλοεξάρτηση αυτών και όρισμένων άλλων έννοιῶν.

Στό βιβλίο «Ρύπανση του Άέρα - Φυσικά και Χημικά Στοιχεία» ό J. Seinfeld δίνει τόν έξηξ όρισμό στην ρύπανση του άέρα: «Ρύπανση του άέρα είναι ή άτμοσφαιρική κατάσταση στην όποία οί συγκεντρώσεις όρισμένων ούσιῶν ξεπερνούν τις συνηθισμένες τους τιμές σε βαθμό που προξενεί άρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο τά ζωά, τά φυτά και τά ύλικά. Οί ούσιες μπορεί να είναι όποιαδήποτε χημικά στοιχεία ή ένώσεις φυσικής ή ανθρωπίνης προέλευσης που μπορεί να παραμείνουν στον άέρα».

Ό όρισμός τής ρύπανσης στό νομοσχέδιο «περί προστασίας του περιβάλλοντος και τών εργαζομένων εκ τής ρύπανσης τής προερχομένης εκ βιομηχανικών εγκαταστάσεων» δέν διαφέρει ούσιαστικά από τόν προηγούμενο, γι' αυτό είναι έξ ίσου χρήσιμος: «Ρύπανση είναι ή άμεσος ή έμμεσος έκπομπή εις τό έν γένει περιβάλλον ούσιῶν, θορύβου ή έτέρων μορφών ενεργείας εις ποσότητα συγκέντρωσιν ή διάρκειαν, δυναμένης να προκαλέσουν βλάβην τής υγείας του ανθρώπου, ύλικάς ζημίας, ή να επιδράσουν δυσμενώς επί τών ζώντων οργανισμών ή τών οικοσυστημάτων και έν γένει να καταστήσουν τό περιβάλλον ούχι κατάλληλον διά τας κατά προορισμόν έπωφελείς χρήσεις».

Βλέπουμε ότι κατά τόν όρισμό αυτόν ρυπαντές δέν είναι μόνο ούσιες και διάφορες μορφές ενεργείας.

Οί Sanderson και Wathin έδωσαν τούς έξηξ όρισμούς στις έννοιες «κριτήριο» και «πρότυπο».

Κριτήρια είναι τά ποιοτικά και ποσοτικά πειραματικά δεδομένα που επιτρέπουν τήν πρόβλεψη τής άλλαγής ή του μεγέθους τών επιπτώσεων που προξενούνται από ένα ή περισσότερους ρυπαντές πάνω σ' ένα καθορισμένο δέκτη κάτω από συνθήκες που καθορίζονται από τις μεταβλητές του περιβάλλοντος και του δέκτη.

Πρότυπα, έξάλλου, είναι τά με νόμο επιβεβλημένα όρια τά όποία άποφασίζονται άφου ληφθούν ύπ' όψιν τά κριτήρια (επιστημονικά δεδομένα) και οί οικονομικές, κοινωνικές και

πολιτικές συνέπειες τής έφαρμογής του νόμου.

Ό όρισμός τών κριτηρίων γίνεται άκόμη πιο κατανοητός εάν αναφερθούν μερικοί από τούς παράγοντες που επιδρουν πάνω σ' αυτά:

1. Μετατροπή του ρυπαντή: π.χ. ό άνόργανος ύδράργυρος μετατρέπεται σε πιο τοξικές οργανικές ένώσεις του ύδαργύρου.

2. Τρόπος εισόδου του ρυπαντή στον δέκτη: π.χ. τό ποσοστό του μολύβδου που άπορροφάται από ένα ζωά είναι περίπου 100% του μολύβδου που έναποτίθεται στις άλβιόλες, 10% του μολύβδου που εισχωρεί στο πεπτικό σύστημα και 0% του μολύβδου που έναποτίθεται στο δέρμα.

3. Δόσεις και χρόνος: Οί δυό άκραιοι περιπτώσεις είναι α) μεγάλες δόσεις σε σύντομο χρονικό διάστημα που έχουν σαν άποτέλεσμα συμπτώματα άξείας μορφής. β) Μικρές δόσεις σε μεγάλο χρονικό διάστημα που έχουν σαν άποτέλεσμα συμπτώματα χρόνιας μορφής.

4. Ίδιότητες του δέκτη: π.χ. ηλικία, μέγεθος κτλ.

5. Καθορισμός συμπτωμάτων: π.χ. θάνατος, ένζυμικές μεταβολές κτλ.

6. Συνθήκες που μεταβάλλουν τήν επίδραση τών ρυπαντών: π.χ. ή επίδραση μιάς τοξικής ούσιας πάνω σε ένα ύδρόβιο οργανισμό μπορεί να έξαρτάται από τό PH του νερού.

7. Σύνθεση επιδράσεων: Οί επιδράσεις δυό ή περισσότερων ρυπαντών μπορεί να είναι προσθετικές, άνταγωνιστικές ή συνεργατικές.

Τό διάγραμμα 1 δείχνει τή σχέση μεταξύ κριτηρίων και προτύπων.

Τό δεύτερο διάγραμμα (2) δείχνει τόν ρόλο τών κριτηρίων και άλλων παραγόντων στην προετοιμασία του Ε.Ι.Σ. (Environmental Impact Statement) που άποτελει έναν από τούς άκρογωνιαίους λίθους τής νομοθεσίας για τήν προστασία του περιβάλλοντος πολλών χωρών.

Στό νομοσχέδιο που αναφέρθηκε παραπάνω τό Ε.Ι.Σ. ονομάζεται Μελέτη ή Δήλωση Περιβαλλοντολογικῶν Επιπτώσεων (Μ.Π.Ε. ή Δ.Π.Ε.). Ή ύποβολή αυτών τών μελετών είναι ύποχρέωση τών ενδιαφερομένων για νέες και παλιές εγκαταστάσεις ύψηλης όχλησης άντιστοίχως.

Στις περισσότερες περιπτώσεις ή συγγραφή αυτών τών μελετών θά προστεθεί στα άλλα καθήκοντα τών χημικών και χημικών τής βιομηχανίας. Έκφράζω τήν εύχή να δημοσιευθούν οί οδηγίες για τήν σύνταξη αυτών τών μελετών άμέσως μετά τήν ψήφιση του νόμου και έλπίζω ότι οί οδηγίες αυτές θά είναι σαφείς και άπαλλαγμένες από γραφειοκρατικές άπαιτήσεις.

Διονύσης Σκιώτης

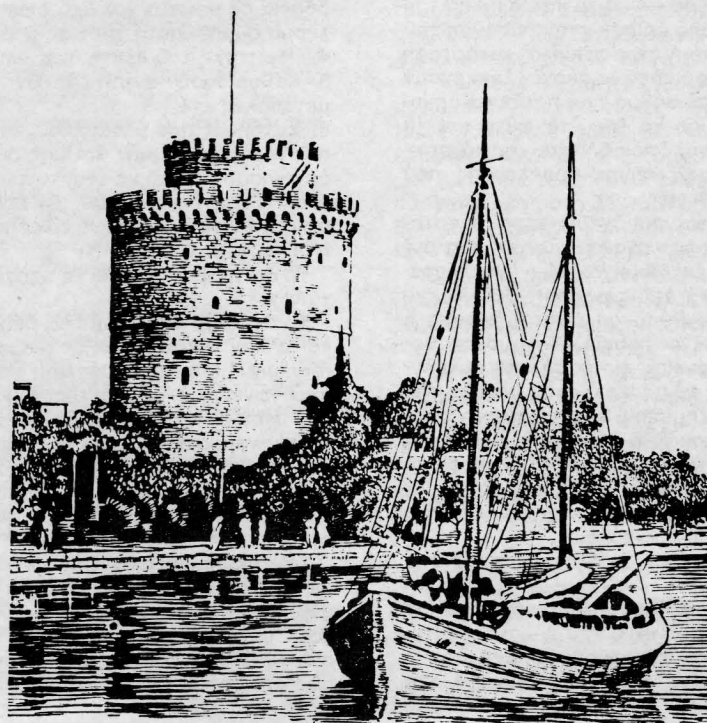
Λέκτωρ

Βασιλικό Ίνστιτούτο Τεχνολογίας Μεθούρνης

IXth INTERNATIONAL CONGRESS OF THE EUROPEAN  
ASSOCIATION OF POISON CONTROL CENTRES  
AND  
EUROPEAN MEETING OF THE INTERNATIONAL ASSOCIATION  
OF FORENSIC TOXICOLOGISTS

ΜΕ ΤΗΝ ΕΠΙΣΗΜΗ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΤΗΣ «ΕΝΩΣΗΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ»

*Under the Auspices of the  
World Federation of Associations of Clinical Toxicology Centers  
and Poison Control Centers  
and  
The International Association of Forensic Toxicologists*



TOUR BLANCHE - THESSALONIKI

THESSALONIKI - GREECE AUGUST 24-27, 1980.

## ABOUT THE MEETINGS

These meetings will bring together those concerned with the care and treatment of poisoned patients and the identification of poison. Mechanisms also of poisons' action and their metabolism are included in the interest area as well as prevention and social aspects on poisoning. Topics for the scientific program are:

*POISON CONTROL:* Prevention from industrial and household poisons. Treatment of patients. Medical and social aspects. Mechanisms and metabolism of poisons. Current role of Poison Control Centres and free presentations.

*TOXICOLOGY:* Detection of toxic substances of various origin (Pharmaceutical, Chemical, Industrial, Plant, Agriculture, Veterinary etc.). Food additives and pesticides. Environmental pollutants. New chemicals and their toxic and carcinogenic properties. Free presentation.

The scientific program of the Congress will include Free presentation, Invited lectures, Introductions and Round table discussions - Symposia.

*CONFERENCE LANGUAGE:* The official language will be English but each participant may use the language of his choice. There is a possibility for simultaneous translation in French or German but this will depend on economical charge.

*CONTRIBUTED PAPERS:* The application - registration form as well as the form of paper abstract form will

---

**finnigan** Instruments  
A DIVISION OF FINNIGAN CORPORATION

be sent to the members at the end of 1979 and they must return them to the Secretary by the 10th of May 1980 (Form A and B).

*LADIES and SOCIAL PROGRAM*: A social and ladies program will be organized before, during and after the Congress. Specially recommended are the organized excursions.

*REGISTRATION*: The registration fee will be \$ 70 and the accompanying member will be free of charge. The registration fee covers the expenses of the printed program, volumes of abstracts, congress reception, the formal Banquet and transportations.

*INTERNATIONAL EXHIBITION*: An international exhibition of biomedical laboratory equipments and materials, as well as of scientific publications will be organized.

*ACCOMMODATION*: Accommodation will be available in hotels and dormitories in the new University dormitories as indicated below:

Hotel class	A Superior	B Class	C Dormitories
Twinbedded	\$ 38-49	18-26	few rooms
Single	\$ 25-38	15-19	10-12

In dormitories price included breakfast, lunch and use of swimming pool. All hotel rooms have private bathroom.

*EXCURSIONS*: Two excursions will follow the congress program (if there is reasonable number of participants). One to Chalkidiki - Athos Monasteries for three days at a total cost of \$ 70 and the other to Meteora - Delphi - Athens - Peloponnese for four days at a total cost 130 \$. Participants can depart from Thessaloniki or Athens independently.

---

**PERKIN-ELMER**

U.S.A.  
W. Germany  
United Kingdom  
Japan  
Switzerland

Modern design Top performance Versatile operation Real economy

**C****PRELIMINARY REGISTRATION AND SUGGESTIONS**

During the congress there will be organized round table discussions or symposia on subjects which will be arranged according to participants' suggestions. Between them we can take into account problems on Narcotics (origin, distribution, social influence etc.) Metabolism and Carcinogenesis, Instrumental analysis (progress, cost, new technique) Water fluoridation, Addiction, Environmental pollution (origin, influence etc.), EDTA - Ca therapy, Hemoperfusion etc.

NAME AND ADDRESS

I hope to attend the congress and I hope to submit a paper entitled: .....

SUGGESTION I would suggest a symposium on .....  
I will participate on ..... (10 minutes)

My first choice of accommodation is .....

Please return this part (C) as soon as possible to the General Secretary: Dr Dr A. Kovatsis, University of Thessaloniki Greece.



Dr Dr

Anastassios Kovatsis

University of Thessaloniki

Greece

## Ἀπό τήν κίνηση τῶν φοιτητῶν τῶν χημικῶν τμημάτων τῶν ΑΕΙ

Ἡ Συντακτική Ἐπιτροπή τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, θεωρώντας ὅτι ἡ οὐσιαστική ἐπαφή ἀνάμεσα στήν ΕΕΧ καί στά Πανεπιστήμια προϋποθέτει διάλογο μ' ὅλους τούς φορεῖς πού ζοῦν καί δουλεύουν σ' αὐτά, ἔστειλε στούς συλλόγους φοιτητῶν Χημείας ὅλης τῆς χώρας τήν πιά κάτω ἐπιστολή. Σ' αὐτή τή μικρή εἰσαγωγή δέν ἔχει νά προσθέσει τίποτα ἄλλο, γιατί πιστεύει ὅτι ὁ προβληματισμός τῆς γύρω ἀπ' τό θέμα συμπυκνώνεται σέ γενικές γραμμές στό κείμενο πού ἀκολουθεῖ.

Ἀθήνα, 11-7-79

Συνάδελφοι,

Τά Χημικά Χρονικά, μηνιαῖο περιοδικό τῆς Ἐνώσης Ἑλλήνων Χημικῶν, εἶχαν καί στό παρελθόν προσπαθήσει νά ἀποκαταστήσουν κάποια ἐπαφή μέ τό σύλλογό σας, χωρίς ὅμως μόνιμο καί οὐσιαστικό ἀποτέλεσμα. Ἡ καινούργια Συντακτική Ἐπιτροπή τοῦ περιοδικοῦ, πού πρόκυψε ἀπό τίς ἐκλογές τοῦ Μάρτη 1979, θέλει νά ἐπαναλάβει τήν προσπάθεια αὐτή. Πιό συγκεκριμένα ἀποφάσισε:

1) νά σᾶς στέλνει κάθε μήνα 5 ἀνάτυπα τῶν Χημικῶν Χρονικῶν, μέ τήν εὐχή νά μή μένουν ἀποθηκευμένα στά γραφεῖα τοῦ συλλόγου. Φυσικά, εἶναι διατεθειμένη νά στέλνει μεγαλύτερο ἀριθμό περιοδικῶν κάθε μήνα, ἂν τῆς ζητηθοῦν.

2) νά ζητήσῃ τήν ἀποψή σας γιά τό περιεχόμενο τῆς ἐπικοινωνίας φοιτητῶν καί Χημικῶν Χρονικῶν (ἢ καί πλατύτερα, φοιτητῶν καί Ἐνώσης Χημικῶν), καθώς καί τή γνώμη σας γιά τό ἴδιο τό περιοδικό.

3) νά δημιουργήσῃ στό περιοδικό μιά στήλη, πού μέ τό γενικό τίτλο «ΑΠΟ ΤΗΝ ΚΙΝΗΣΗ ΤΩΝ ΦΟΙΤΗΤΩΝ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΤΜΗΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΕΙ», θά παρουσιάζει τίς δραστηριότητες τῶν συλλόγων φοιτητῶν Χημείας καί γενικότερα τῶν χημικῶν τμημάτων ὄλων τῶν Πανεπιστημίων τῆς χώρας. Ἀναφέρουμε ἐνδεικτικά θέματα πού θά μπορούσαν νά ἀπασχολήσουν τή στήλη αὐτή:

– ἐπιστημονικές ἐργασίες, σεμινάρια (ὅπως π.χ. τά σεμινάρια Κλινικῆς Χημείας πού δημοσιεύονται στό τεύχος Αὐγούστου 1979)

– ἐκδηλώσεις (ὅπως π.χ. ἡ ἐκδήλωση τοῦ Συλλόγου Φοιτητῶν Χημείας στά Γιάννενα μέ θέμα «Ὁ ρόλος τῆς Ἑλληνίδας Ἐπιστημόνισσας», πού δημοσιεύτηκε στό τεύχος Μαΐου 1979)

– φοιτητικά θέματα ἢ προβλήματα

– παρατηρήσεις πάνω στό περιεχόμενο καί τίς μεθόδους τῆς (ἐλληνικῆς) χημικῆς ἐκπαίδευσης, κ.ἄ. Φυσικά, θά θέλαμε καί τή δική μας ἀποψη γιά τό χαρακτήρα τῆς στήλης αὐτῆς.

Ἐλπίζουμε ἡ ἐπιστολή μας νά γίνει γνωστή σ' ὅλους τούς φοιτητές τοῦ τμήματός σας καί νά μή μείνει τό περιεχόμενό τῆς ὑπόθεση τοῦ Δ.Σ. τοῦ συλλόγου σας καί μόνο.

Μέ συναδελφικούς χαιρετισμούς  
Γιά τή Συντακτική Ἐπιτροπή τοῦ περιοδικοῦ  
Ὁ Ἀρχισυντάκτης  
Μ. Ι. Καραγιάννης  
Καθηγ. Πανεπιστημίου Ἰωαννίνων

Κοινοποίηση:  
Προέδρους τῶν Χημικῶν  
Τμημάτων

### ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ ΚΛΙΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Μετά τό τέλος τῶν μαθημάτων καί τῶν ἐργαστηρίων Κλινικῆς Χημείας τοῦ διδακτικοῦ ἔτους 1976-77, ἐκδηλώθηκε ἀπό φοιτητές τοῦ Φαρμακευτικοῦ, Χημικοῦ καί Βιολογικοῦ τμήματος ἐνδιαφέρον γιά περισσότερη ἐνημέρωση στόν τομέα αὐτόν. Τό Πανεπιστήμιο (ἀπόφαση Χημικοῦ Τμήματος Π.Α. Μαΐου 1977) ἔχει ἐνθαρρύνει τέτοιου εἴδους δραστηριότητες. Ἔτσι, μέ τή συνεργασία μιᾶς ἐπιτροπῆς (Γ.

Λάιος, φοιτητής Χημείας καί δ. Ντζάθα φοιτήτρια φαρμακευτικοῦ) καί μέ τήν καθοδήγηση τοῦ Α. Δεσούρη, πού διδάξε σάν εἰδικός ἐπιστήμονας τά στοιχεῖα Κλινικῆς Χημείας, παρουσιάστηκαν τόν Δεκέμβριο 1977 τά σεμινάρια αὐτά Κλινικῆς Χημείας. Τά σεμινάρια ἔγιναν στά πλαίσια τοῦ μαθήματος τῆς Βιοχημείας καί θέματα δόθηκαν ἀπό τόν κ. Β.Μ. Καπούλα, πού παρεχώρησε ἀμφιθέατρο, βιβλιογραφία κλπ. καί τόν κ. Δεσούρη πού ἔδωσε θέματα καί βιβλιογραφία καί διόρθωσε σημαντικά τά ἀρχικά κείμενα. Στό βιβλιογραφικό μέρος βοήθησε ἐπίσης ὁ φαρμακοποιός Γ. Κουλούρας.

## ΦΥΣΙΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΟΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ<sup>1</sup>

### ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ

Τό ουρικό όξύ σχηματίζεται από διάσπαση πουρινών και μέ άμεσο σύνθεση από 5-φωσφοριβοσυλοπυροφωσφορικό (5-PRPP) και γλουταμινικό όξύ. Οί έλεύθερες βάσεις τής πουρίνης και οί ένωμένες έντός των νουκλεοτιδίων, ύφιστανται άπαμίνωση μέ ειδικά ένζυμα. Ή άδενάση μετατρέπει τήν άδενίνη σε ύποξανθίνη, ή γουανάση τήν γουανίνη σε Ξανθίνη. Ή ύποξανθίνη όξειδώνεται πρός Ξανθίνη, ή όποία όξειδώνεται στή συνέχεια πρός ουρικό διά τής Ξανθοξειδάσης. Ή αύτόλυση σπληνικού πολφού και ήπατικού παρεγχύματος (σπλήν-ήπαρ περιέχουν σημαντικά ποσά πυρηνικής ουσίας) παρουσία αίματος δίδει γένεση σε Ξανθίνη. Έάν διοχετεύεται άερας διά μέσου τής αύτολυομένης μάζας ή Ξανθίνη όξειδούται πρός ουρικό.

Ή όξειδωση του ουρικού μπορεί νά έκφρασθεί μέ τόν ουρικολυτικό δείκτη.

$$N \text{ άλλαντοίνης} \times 100$$

$$N \text{ άλλαντοίνης} + N \text{ ουρικού όξέος.}$$

Ή δείκτης είναι 0,0 γιά τόν χιματζή και 2,0 γιά τόν άνθρωπο. Γιά άλλα θηλαστικά είναι 89-98. Ή θηρευτικός σκύλος τής Δαλματίας, περίεργα έμφανίζει χαμηλό δείκτη, 32, διότι τό ουρικό αποτελεί τό κύριο του τελικό προϊόν μεταβολισμού τής πουρίνης (όπως και στόν άνθρωπο). Στόν κύνα, τό ουρικό - ένδογενές και έξωγενές - όξειδώνεται από τήν ουρικήσση στό ήπαρ και άποβάλλεται ως άλλαντοίνη μέ τά ούρα. Σε κύνες μέ ήπατεκτομή ή πυκνότητα του ουρικού στό αίμα αύξάνει, έμφανίζονται δε στά ούρα ουρικά άλατα. Έάν σ' αύτή τήν περίπτωση ένεθεϊ ουρικό, δέν θά άποβληθεί ως άλλαντοίνη, αλλά αύτούσιο. Στόν άνθρωπο δέν άνευρίσκειται ουρικήσση στό ήπαρ άρα τό παραγόμενο ουρικό άποβάλλεται μέ τά ούρα άναλλοίωτο.

### ΑΠΕΚΚΡΙΣΗ

Μετά τό σχηματισμό του, τό ουρικό περνά στήν κυκλοφορία και άπεκκρίνεται κυρίως στά ούρα. Σε μικρότερη έκταση έκκρίνεται στά πεπτικά ύγρά (χολή) και σε μικρά ποσά στόν ιδρώτα και στό σάλο. Πιστεύεται, ότι τό ουρικό δέν καταστρέφεται στους ιστούς-έκτός από τά λευκοκύτταρα, πού σχηματίζουν μικρά ποσά άλλαντοίνης. Παρ' όλα αυτά, μία σημαντική ποσότητα του ουρικού όλοκλήρου του σώματος, πού εισέρχεται στό έντερο μέ τά πεπτικά ύγρά, είχε ύποτεθει ότι μπορεί νά καταστραφεί μέ βακτηριακή δράση.

Πρόσφατα όμως εύρέθη ότι ή διάσπαση στόν άνθρωπο δέν όφείλεται στά έντερικά βακτηρίδια. Χορηγήθηκε ένδοφλέβια ουρικό σε φυσιολογικά άτομα, όποτε τό 18% άποικοδομήθηκε πρός άλλα άζωτούχα προϊόντα, τό 6% βρέθηκε στά κόπρανα, και τό 76% του ουρικού θρέθηκε άναλλοίωτο στά ούρα. Τό πείραμα επανελήφθη στό ίδιο άτομο, άφου προηγουμένως είχαν δοθεί σουλφοναμίδια, πού ελάττωσαν τήν δραστηριότητα των έντερικών βακτηριδίων: Τά άποτελέσματα ήταν τά ίδια. Άρα, κάποια ουρικήσση συμβαίνει στα φυσιολογικά άτομα και ή έντερική χλωρίδα δέν συντελεί στό μεταβολισμό. Στα νεφρά, τό ουρικό ύφίσταται διήθηση επαναρόφηση και άπέκκριση. Τό ουρικό διηθείται κατ' άρχάς πρός τό πρόουρο. Φυσιολογικά, τό 98% του διηθημένου ουρικού ύφίσταται ένεργητική επαναρόφηση. Ή μηχανισμός επαναρόφησης άναστέλλεται από τήν προβενεσίδη και τήν φαινυλβουταζόνη, γεγονός πρακτικής σημασίας γιά τή θεραπεία τής ουρικής άρθρίτιδας. Επίσης ό μηχανισμός τής ένεργητικής επαναρόφησης μπορεί νά άνασταλεί είτε άνταγωνιστικά είτε μη άνταγωνιστικά. Ύπάρχει άκόμα ένας ένεργός μηχανισμός έκκρίσεως από τά σωληνάρια. Αυτός έμποδίζεται μέ χαμηλές δόσεις σαλικυλικών και άλλων ουρικοδιουρητικών. Ή άπομάκρυνση διά των νεφρών των ουρικών άλλάται αύξάνει άνάλογα μέ τό επίπεδο ουρικού στό πλάσμα και ύπάρχει σχετική γραμμική σχέση μέχρι 11mg/100ml πλάσματος. Πάνω από τό επίπεδο αυτό ή άπομάκρυνση αύξάνει πολύ γρήγορα. Πιθανόν ή έκκριτικός μηχανισμός γίνεται περισσότερο άποτελεσματικός. Ή ουρική άπέκκριση έμποδίζεται μέ διουρητικά και μειώνεται μέ ούσιες πού λιγοστεύουν τήν νεφρική κυκλοφορία π.χ. κατεχολαμίνες, άγγειοτενίνη. Ή μηχανισμός μέ τόν όποιο ρυθμίζεται ή διά των νεφρών άποβολή του ουρικού δέν έχει πλήρως διευκρινισθί. Οί βαθμίδες του μεταβολισμού των βάσεων τής πυριμιδίνης παραμένουν άκόμη άγνωστες.

### ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΟΥΡΙΚΟ

Ή πλήρης νηστεία δέν άναστέλλει όλοκληρωτικά τήν άπέκκριση του ουρικού. Φυσιολογικό άτομο πού λαμβάνει μικτή τροφή άπεκκρίνει 0,5-1,0gr/24hr, 1,5-2,0gr εάν ή τροφή περιέχει μεγαλύτερα ποσά προδρόμων των πουρινών. Είς τά ούρα άνευρίσκονται επίσης σε ελάχιστα ποσά βάσεις πουρίνης (15-20mg/24hr). Τό μεγαλύτερο μέρος, πιθανόν δε όλόκληρο τό ποσό του ουρικού πού άποβάλλεται προέρχεται από τίς πουρίνες ή από ούσιες πού περιέχουν πουρίνες. Τροφές πλούσιες σε πυρηνική ουσία (θύμος άδε-



νας, πάγκρεας, ήπαρ, νεφρά, εγκέφαλος, εκχύλιμα κρέατος σε μικρότερο βαθμό, πίσα, κρέας, κύαμοι και σπανάκι) επιφέρουν αύξηση του αποβαλλόμενου ούρικού. Τροφή πλούσια σε λεύκωμα αυξάνει το απέκκρινόμενο ούρικό ανάλογα με τις θερμίδες της. Το ούρικό των ούρων αυξάνεται μετά από έντονη μυϊκή εργασία και κατά τον πυρετό, ο οποίος συνοδεύεται από αυξημένο καταβολισμό λευκώματος. Ανάλογο φαινόμενο και με την ξανθίνη/ύποξανθίνη. Στις περιπτώσεις αυτές είναι δυνατό το ούρικό να προέρχεται από το αδενυλικό όξύ των μυών. Επίσης αύξηση του απέκκρινόμενου ούρικού παρατηρείται κατά την υπέρμετρη αύξηση του μεταβολισμού των πυρήνων (κατά την λευχαιμία μέχρι 12gr/24hr), την πολυκυτταραιμία, την δуктосуεуθροκυττάρωση, ή οποία παρατηρείται μετά από χορήγηση ήπατικών εκχυλισμάτων κατά την θεραπεία της κακοήθους αναιμίας κλπ.

Ορισμένα ροφήματα περιέχουν μεθυλοπουρίνες, όπως καφεΐνη, θεοφυλλίνη, θεοβρωμίνη. Οι ουσίες αυτές απέκκρινονται ως μεθυλοπουρίνες και όχι σαν ούρικό. Το ούρικό που απέκκρινεται αυξάνεται μετά χορήγηση μεθυλοπουρίνων, μόνον εφ' όσον αυτές δράσουν σαν ούρικοδιουρητικά. Σ' αυτή δε την περίπτωση η δράση τους δεν είναι ειδική. Για την ελάττωση του αποβαλλόμενου ούρικού θα πρέπει ή τροφή να μην περιέχει πουρίνες, να έχει λίγες θερμίδες και ελάχιστο λεύκωμα. Τροφές που στερούνται ή περιέχουν ελάχιστες πουρίνες είναι: γάλα, τυρί, άνθραγα και άμυλουχα.

### ΥΠΕΡΟΥΡΙΚΑΙΜΙΑ

Η αύξηση της πυκνότητας του ούρικού στο αίμα άνω των 5mg/100ml καλείται υπερούρικαίμια και παρατηρείται στην 1. ούρική αρθρίτιδα, 2. λευχαιμία και πολυκυτταραιμία, 3. πνευμονία, 4. νεφρίτιδα, 5. «τοξιναιμία» της κύησης και 6. Λεμφώματα (Hodgkin's).

Στη χρόνια νεφρίτιδα το ούρικό του αίματος αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση του ύπολειπόμενου N<sub>2</sub>. Υποστηρίζεται ότι το ούρικό αποτελεί μία από τις πρώτες ουσίες, οι οποίες αυξάνονται στο αίμα σε περίπτωση κατακράτησης N<sub>2</sub>, από νόσο των νεφρών.

Στην ούρική αρθρίτιδα παρατηρείται: 1. Ούρικό αίματος 6-10mg/100ml. 2. Έναποθέσεις κρυστάλλων ούρικού στους ιστούς, ιδίως στους χόνδρους των αρθρώσεων, οι οποίοι καλούνται «τόφοι», στις επιφύσεις των οστών, στους περιαρθρικούς ιστούς και στους νεφρούς. 3. Έπανεπιλημμένες προσβολές όξειας φλεγμονής των αρθρώσεων. Το αίτιο της έναποθέσης των κρυστάλλων του ούρικού Na δεν είναι γνωστό. Το πλάσμα δεν είναι κεκορεσμένο με ούρικό, σε άλλες δε νόσους (π.χ. λευχαιμία, χρόνια αρθρίτιδα) παρατηρείται μεγαλύτερη υπερούρικαίμια από την ούρική αρθρίτιδα χωρίς να σχηματίζονται κρυσταλλοί ούρικών αλάτων. Το σύνολο του ούρικού στον οργανισμό των πασχόντων από ούρική αρθρίτιδα είναι αυξημένο, γεγονός που αποδείχθηκε ύστερα από ένεση ραδιοενεργού ούρικού. Η υπερούρικαίμια της ούρικής αρθρίτιδας δεν οφείλεται στην υπέρμετρη παραγωγή ούρικού διότι τα απέκκρινόμενα ποσά ούρικού είναι φυσιολογικά. Καμιά φορά το αποβαλλόμενο ούρικό ελαττώνεται άμεσα προ της κρίσης, αυξάνεται δε πάλι κατά την έναρξη της. Φαίνεται, ότι η υπερούρικαίμια οφείλεται σε εκλεκτική κατακράτηση του ούρικού από τα νεφρά. Η κάθαρση (clearance) πλάσματος για το ούρικό σε πάσχοντες από ούρική αρθρίτιδα, και επί φυσιολογικού άκωμα επιπέδου του ούρικού στο αίμα, είναι κατώτερη του φυσιολογικού. Εάν ένεθεί ούρικό ένδοφλεβίως σε πάσχοντες από ούρική αρθρίτιδα, θα αποβληθεί με βραδύτερο ρυθμό απ' ό,τι σε φυσιολογικά άτομα. Τα σαλικυλικά άλατα, ή άτοφάνη και ή κιγχοφαΐνη αυξάνουν την απέκκριση του ούρικού τόσο στα φυσιολογικά άτομα, όσο και σε πάσχοντες

από ούρική αρθρίτιδα, και ανακουφίζουν από το άλγος.

**Πρωτοπαθής:** Είναι ή συμφυής μεταβολική διαταραχή, που εκδηλώνεται με υπερούρικαίμια, με επανεπιλημμένες προσβολές χαρακτηριστικής όξειας αρθρίτιδας και με τον σχηματισμό τόφων από απόθεση ούρικού Na. Στη διαδρομή της νόσου ενίοτε παρουσιάζεται ή ανάπτυξη νεφρολιθίασης και παρεγχυματικής νεφρικής νόσου. Η ούρική αρθρίτιδα δεν είναι άπλη νοσηρή όντότητα αλλά μάλλον σύνδρομο που προκύπτει από διάφορες βιοχημικές άνωμαλίες οι οποίες οδηγούν σε υπερούρικαίμια. Στάδια και κλινικές εκδηλώσεις του ούρικής αρθρίτιδας είναι: 1. Άσυμπτωματική υπερούρικαίμια, 2. Όξεια ούρική αρθρίτιδα, 3. Διαλείπουσα ούρική αρθρίτιδα, 4. Χρόνια ούρική αρθρίτιδα, 5. Νεφρολιθίαση, 6. Νεφρική νόσος επί ούρικής αρθρίτιδας, 7. Δευτεροπαθής ούρική αρθρίτιδα, 8. Παιδική και νεογνική ούρική αρθρίτιδα.

**Δευτεροπαθής:** Είναι ή επίκτητη μορφή της νόσου, που συμβαίνει κατά τη διαδρομή όρισμένων διαταραχών κατά τις οποίες έπέρχεται υπερούρικαίμια.

### ΦΑΡΜΑΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΥΡΙΚΗ ΑΡΘΡΙΤΙΔΑ

Η θεραπευτική αντιμετώπιση της έχει σαν στόχο την άμβλυνση των συμπτωμάτων της όξειας αρθρίτιδας, με χορήγηση φαρμάκων, όπως ή κολχικίνη. Η κολχικίνη δεν επιδρά στο μεταβολισμό του ούρικού, κατά συνέπεια αυτή ανακουφίζει από τις κρίσεις της με άναστολή της φαγοκυττάρωσης των κρυστάλλων του ούρικού από τα λευκά αιμοσφαίρια, έπεξεργασία διά της όποιας με ένα άγνωστο μηχανισμό προκαλούνται τα συμπτώματα από τις αρθρώσεις. Τα κορτικοειδή των επινεφριδίων, καθώς και τα συνθετικά τους παράγωγα, αυξάνουν την απέκκριση του ούρικού. Την ίδια επίδραση έξασκούν τα σαλικυλικά και ή προβενεσίδη που περιορίζουν την επαναρόφηση του ούρικού όξέος μέσω των ούροφόρων σωληναρίων. Το Αλλοουρίνη χρησιμοποιείται για την ελάττωση παραγωγής ούρικού.

**Φάρμακα που κατεβάζουν το επίπεδο ούρικών στο αίμα:** Ανάλογα με τον σχηματισμό δράσεώς τους ταξινομούνται σε 3 ομάδες:

1. **Ούρικοδιουρητικά:** Άναστέλλουν την ενεργητική μεταφορά του ούρικού στα ούροφόρα σωληνάρια, δηλαδή τόσο την επαναρόφηση όσο και την απέκκρισή του, αλλά το τελικό αποτέλεσμα είναι αύξηση της αποβολής του. Τέτοια είναι ή προβενεσίδη και ή βενζιοδαρόνη. Η προβενεσίδη, εκτός από την αύξηση της αποβολής του ούρικού, εμποδίζει την ενεργητική αποβολή των πενικιλινών, του ρ-άμινοσαλικυλικού και άλλων όργανικών όξέων και αυξάνει τα επίπεδά τους στο αίμα. Σάν συνέπεια της άνωτέρω επίδρασης αυξάνει ή διάρκεια δράσης των έν λόγω φαρμάκων. Η βενζιοδαρόνη κατεβάζει την τιμή του ούρικού του αίματος μέσα σε λίγες μέρες στο φυσιολογικό ή κάτω από το φυσιολογικό. Ο μηχανισμός δράσεώς της δεν έχει άκόμη διευκρινισθεί πλήρως, χορηγείται σε πολλά είδη ούρικής αρθρίτιδας, σε ιδιοπαθή υπερούρικαίμια. 2. **Άναστέλλοντα την σύνθεση του ούρικού.** 3. **Κολχικίνη** ή τα παράγωγά της.

**ΥΠΟΟΥΡΙΚΑΙΜΙΑ:** Δεν είναι τόσο συχνή. Συμβαίνει στις άκόλουθες περιπτώσεις:

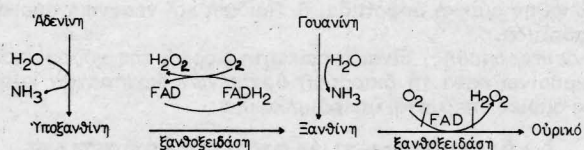
1. **Κληρονομική ξανθινουρία:** Μάλλον σπάνια άνωμαλία που οφείλεται στην έλλειψη ξανθινοξειδάσης με συνέπεια ούρικό αίματος <1mg/100ml και με λιγώτερα από 50mg ούρικού σε ούρα 24hr. Άντίθετα παρατηρούνται μεγάλα ποσά ξανθίνης και άκόμη ούρόλιθοι εκ ξανθίνης.

2. **Άνωμαλίες νεφρικών σωληναρίων:** Μείωση του επιπέδου ούρικών του αίματος παρατηρήθηκε σε μη ειδική άτελή επαναρόφηση των ούρικών ιόντων.

1. **Παρουσιάσθηκε απ' τη Χρυσούλα Ντζάθα, φαρμακοποιό. Βασισμένο στη Παθολ. Άνατομία του Harrison, Άιτρική Φυσιολογία του F. Canon και Φυσιολογία του Houssay.**

## ΒΙΟΧΗΜΕΙΑ ΚΛΙΝΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΟΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ <sup>2</sup>

Τό ούρικό είναι τό τελικό προϊόν μεταβολισμού τών πουρινών στον άνθρωπο. Στά ζώα άπαντάται σάν ένδιάμεσο προϊόν τής ίδιας βιομηχανικής πορείας. Σχηματικά ή ούρικογένεση έχει τήν μορφή:



Οι οργανισμοί διακρίνονται σέ ούρικοτελικούς καί μη ούρικοτελικούς. Οι ούρικοτελικοί, πτηνά καί έρπετά, λόγω μειωμένης προσλήψεως H<sub>2</sub>O αποβάλλουν τήν περίσσεια του N<sub>2</sub> σάν ούρικό. Στούς μη ούρικοτελικούς οργανισμούς μετά τόν σχηματισμό του ούρικού ακολουθεί ή ούρικόλυση δηλ. όξειδωση προς τήν περισσότερο διαλυτή άλλαντοίνη μέ τήν επίδραση τής ούρικο-όξειδάσης. Αυτό συμβαίνει σ' όλα τά θηλαστικά εκτός από τόν άνθρωπο καί τούς άνωτερους άθροποειδείς πιθήκους (άνωτερα θηλαστικά). Μοναδική εξαίρεση στήν κατηγορία αυτή είναι τά κυνηγόσκυλα τής Δαλματίας, πού διαφέρουν από τούς άλλους σκύλους στό ότι εκκρίνουν μέρος μόνον τών πουρινών μέ σχηματισμό άλλαντοίνης. Παρ' όλα αυτά, τό ήπαρ του σκύλου είναι σχετικά πλούσιο σέ ούρικό-όξειδάση. Μιά δυνατή εξήγηση αυτού του παραδόξου είναι, ότι ή νεφρική ούδος για τό ούρικό έμφανίζεται άνωμαλα χαμηλή, έτσι ώστε, τό ούρικό νά φεύγει γρήγορα μέ τά ούρα, πριν τό ένζυμο του ήπατος τό όξειδώσει όλο. Στά άλλα θηλαστικά τής κατηγορίας αυτής τό N<sub>2</sub> αποβάλλεται σάν άλλαντοίνη καί ή ούρικόλυση σταματά σ' αυτή τή φάση. Στά περισσότερα άλλα μη ούρικοτελικά ζώα, ή άλλαντοίνη στή συνέχεια αποικοδομείται προς άλλαντοϊκό όξύ, καί κατόπιν προς ούρία, πού είναι ή μορφή άποβολής του N<sub>2</sub> στό περισσότερο σπονδυλωτά, τά όποια όνομάζονται ούριοτελικά. Ο άνθρωπος ανήκει στήν κατηγορία τών ούριοτελικών οργανισμών. Στή συνέχεια ή ούρία μπορεί νά δώση NH<sub>3</sub>, άποτελεί τήν μορφή άποβολής άζώτου στους άμμωνιοτελικούς οργανισμούς (ύδρόβιοι οργανισμοί). Είναι αξιοσημείωτο ότι τό σύνολο τών ούρικολυτικών ενζύμων έλλείπει σέ πολλές όμάδες ζώων. Μέ τήν εξέλιξη τών πιο πολύπλοκων μορφών ζωής, ή τάση σχετικά μέ τόν μεταβολισμό τών πουρινών είναι νά χάνουν μάλλον τά παλιά ένζυμα παρά νά άποκοϋν νέα. Μελετήθηκε ό μεταβολισμός του ούρικού στον άνθρωπο μέ ούρικό σεσημασμένο μέ <sup>15</sup>N στούς άνθρακες 1,3. Διάλυμα αυτού χορηγήθηκε ένδοφλέβια σέ φυσιολογικά άτομα καί μέ ούρική άρθρίτιδα. Υπολογίστηκε έτσι ή ποσότητα του ούρικού πού ύπάρχει στα ύγρά του σώματος (Miscible pool). Σέ άτομα φυσιολογικά είναι ≈ 1131 mg καί στα μέ ούρική άρθρίτιδα πολύ μεγαλύτερη. Τό πλάσμα είναι πλουσιώτερο σέ ούρικό από όλα τά ύγρά του σώματος. Από τήν εξαφάνιση του <sup>15</sup>N στό ούρικό υπολογίστηκε τό turn-over. Τό ούρικό πού σχηματιζόταν στα φυσιολογικά άτομα ήταν 500-580 mg/24hr. Οι ποσότητες του ούρικού, πού εισήρχοντο στήν miscible pool, ύπερτερούσαν εκείνων πού εκκρίνονταν μέ ούρα κατά 100-250 mg/24hr. Άρα 20% του ούρικού πού χάνεται στό

σώμα, δέν εκκρίνεται σάν ούρικό, άλλα διασπάται. Επίθεβαιώσεις: βρέθηκε <sup>15</sup>N στήν ούρια καί NH<sub>3</sub>.

**Ούρικό αίματος:** Τό ούρικό πού περιέχεται φυσιολογικά στό πλάσμα ή τόν όρό είναι 2,7-7,0 mg/100 ml (άνδρες) καί 1,5-6,0 mg/100 ml για τίς γυναίκες πριν τήν έμμηνόπαυση (προσδιορισμός μέ φωσφοβολφωμικό αντίδραστήριο). Μέ τήν μέθοδο τής ούρικής όξείωσης οι αντίστοιχες τιμές είναι 3,8-7,1 mg/100 ml καί 2,6-5,6 mg/100 ml ενώ για τά παιδιά 2,0-5,5 mg/100 ml. Κορεσμός του πλάσματος μέ ούρικά άλατα Na επιτυγχάνεται σέ συγκέντρωση 7 mg/100 ml. Άρα ή ύπερουρικήμια δεικνύει ύπερκορεσμό. Τό πλάσμα σχηματίζει σχετικά σταθερά ύπερκορεσμένα διαλύματα. Πάνω από 1/3 του ούρικού δεσμεύεται χαλαρά από τίς πρωτεΐνες ως επί τό πλείστον άλβουμίνη - άλλα ένα μέρος αυτού καί από α<sub>1</sub>-α<sub>2</sub> σφαιρίνες. Έπειδή ή ουρική άρθρίτιδα άπαιτεί ύπερκορεσμό είναι πολύ πιο κοινή στούς άνδρες. Μόνον περίπου 5% από τούς άσθενείς είναι γυναίκες κυρίως μετά τήν έμμηνόπαυση. Τό ούρικό πλάσματος μετά τήν κλιμακτήριο είναι περίπου ίσο μέ τών άνδρών. Στο αίμα τό ούρικό μπορεί νά φτάσει τιμές 10mg/100 ml στήν ούρική άρθρίτιδα καί > 20mg/100ml στήν πνευμονία καί λευχαιμία. Στο κανονικό pH του αίματος, τό ούρικό ή καλύτερα τό ούρικό ίόν του πλάσματος, είναι διπλάσιο από ό,τι στα έρυθρά αίμοσφαιρία. Η κατανομή του ούρικού μεταξύ τών κυττάρων καί πλάσματος εξαρτάται από τό pH καί τήν περιεκτικότητα σέ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Άρα ή μεμβράνη τών κυττάρων είναι τελείως διαπερατή από τό ούρικό.

**Ούρικό ούρων:** Όπως καί για τό ούρικό του αίματος έτσι καί τό επίπεδο του ούρικού τών ούρων εξαρτάται από τό ποσόν τών προσλαμβανομένων πυρινοπρωτεϊνών - έξωγενές ούρικό - καί από τό ποσόν πού σχηματίζεται σάν άποτέλεσμα του μεταβολισμού τής πυρινοπρωτεϊνης τών ιστών - ένδογενές ούρικό. Ποσοτικά, ή ένδογενής σύνθεση είναι περισσότερο σημαντική στον άνθρωπο σέ σχέση μέ τήν έξωγενή.

Σέ δίαιτες έλεύθερες πουρινών τό ούρικό ούρων είναι άποκλειστικά ένδογενούς προελεύσεως καί μάλλον σταθερό, 450 mg/24 hr. Σέ δίαιτες μέ προδρόμους πουρινών τό άπεκκρινόμενο ούρικό φτάνει τά 2 gr/24 hr. Στούς ενήλικες μέ κανονική διαίτα, ή μέση ήμερήσια εκκρίση είναι περίπου 0,7gr καί περιλαμβάνει τό 1-2% του όλικού N<sub>2</sub>. Στο ούρα τών νεογνών περιέχονται σχετικά μεγάλες ποσότητες ούρικού - 7-8% του όλικού N<sub>2</sub>. Αυτό μπορεί νά δημιουργήση σωληναριακό έμφρακτο από ούρικό στα νεφρά τους εξ αίτιας τής σχετικής άδιαλυτότητας του ούρικού σέ όξινο περιβάλλον. Σέ ούρα μέ pH ≥ 6 τό ούρικό είναι παρόν κυρίως σάν διαλυτό ούρικό Na ή K. Σέ πολύ όξινα ούρα ύπερσχύει τό έλεύθερο ούρικό πού καθιζάνει. Σέ φυσιολογικά άτομα τό ποσόν τών ούρικών ιόντων, πού εκκρίνεται στα ούρα, είναι περίπου 5-10% εκείνου πού ύπάρχει στο δίηθημα τών έσπειραμένων σωληναρίων καί ένα μέρος θρίσκειται μέ μορφή ούρικού. Τά ούρικά του έσπειραμένου διηθήματος, κάτω από κανονικές συνθήκες επαναροφώνται στα σωληνάρια, καί φεύγοντας από τό σώμα μέ τά ούρα αντιπροσωπεύουν τήν ενεργό εκκρίση τών άλάτων. Η επαναρρόφηση συμπληρώνεται από ένα ενεργό μηχανισμό μεταφοράς. Σ' αυτό τό στάδιο έπεμβαίνουν ώρισμένοι ούρικοδιουρητικοί παράγοντες. Αυτό, όπως σαλικυλικά (σε μεγάλες δόσεις) κιχχοφαίνη, προβενεσίδη κ.ά. παρεμποδίζουν τήν επαναρρόφηση του ούρικού στα νεφρικά σωληνάρια,

μπλοκάροντας τον ενζυμιακό μηχανισμό μεταφοράς, μ' ένα πρώτο αποτέλεσμα την αύξηση της ούρικής απέκκρισής και ένα δεύτερο την πτώση του επιπέδου του ούρικού στο αίμα. Τά ίδια αποτελέσματα φέρουν ή ACTH και τά φλοιοεπινεφριδιακά στεροειδή.

**Υπερουρικήαιμία:** Υπερκορεσμός του πλάσματος σε ούρική. Η αύξηση στο ούρικό του αίματος μπορεί να οφείλεται σε έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους παράγοντες: α. υπερπαραγωγή β. ελαττωμένη απέκκριση γ. ελαττωμένη καταστροφή. Εκτός από τά λευκοκύτταρα, τά ούρικά δέν καταστρέφονται από ανθρώπινους ιστούς. Η ελαττωμένη καταστροφή δέν φαίνεται να παίζει κανένα ρόλο στην δημιουργία υπερουρικήαιμίας.

1. **Ελαττωμένη απέκκριση:** Παρατηρείται σ' όλα τά είδη νεφρίτιδος μέ κατακράτηση  $N_2$ . Η κατακράτηση ούρικού μπορεί να προηγηθί από εκείνη της ούρίας. Τό επίπεδο ούρικών του αίματος μπορεί να φτάσει 10mg/100ml και σπανιότερα 15mg/100ml. Υπερουρικήαιμία μπορεί να συμβαίνει σε σχέση μέ την κατακράτηση άλλων ούρικών συστατικών ή ούρική απόφραξη (λόγω σχηματισμού λίθων), ούρική αναστολή (σε όξεία σωληνώδη νέκρωση, shock), έκφυλιστικές αλλοιώσεις τών νεφρών (σε φυματίωση, πνευμονοφρίτιδα κλπ.), νεφρική έλλειψη ανάπτυξη και καρδιακή ύποσυστολή.

2. **Αιματολογικές άνωμαλίες:** Τό ούρικό του αίματος αύξανεται συνήθως σε χρόνια λευχαιμία και επίσης πολλές φορές στην πολυκυτταραιμία και τό πολλαπλούν μυέλωμα. Η υπερουρικήαιμία έδω πιθανόν να οφείλεται στην πολύ αύξημένη παραγωγή ούρικού που προκύπτει από την ύπερμετρο αύξηση τών κυττάρων μικράς ζωής, ήτοι αύξηση του turn-over τών νουκλεϊνικών όξεων και καταβολισμού τών πουρινών. Ένας παρόμοιος μηχανισμός είναι πιθανός και στην κακοήθη άναμία ή σε άλλες άνωμαλίες του αίματος όπως ή δρεπανοκυτταρική άναμία, νόσος του Cooley, αιμολυτικές άναιμίες, μυελοειδής μεταπλασία, λεμφοβλάστωμα, μακροσφαιριναιμία.

3. **Χρονία δηλητηρίαση διά Pb:** Παρατηρείται υπερουρικήαιμία σάν τελευταίο στάδιο και συνδυάζεται μέ την νεφρική θλάση.

4. **Ήπατιτις:** Έλαφρά αύξηση του ούρικού αίματος παρατηρήθηκε μερικές φορές. Πιθανόν να οφείλεται σε έπιπλοκή νεφρικής λειτουργίας. Χαμηλές τιμές έχουν παρατηρηθί σε διάφορες περιπτώσεις όξείας ήπατικής νεκρώσεως, που σημαίνει ότι τό ήπαρ είναι τόπος φυσιολογικής παραγωγής ούρικού όξεος για τόν άνθρωπο.

5. **Ούρική άρθρίτις:** Πρωτοπαθής, Δευτεροπαθής, Ψευδοουρική, Όξεία, Χρονία.

6. **Κληρονομικές άνωμαλίες:** Μερικές φορές παρατηρείται υπερβολική σύνθεση πουρινών σε συνδυασμό μέ υπερουρικήαιμία.

α. **Άσθένεια άποθηκέυσεως γλυκογόνου:** (GSD-glycogen Storage Disease). Παρατηρείται αύξηση συνθέσεως πουρινών, που μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της γλυκοζοσφωσφατάσης και στην πιθανή αύξηση της PRPP/ φωσφοριβοζοπυροφωσφατάσης.

β. **Σύνδρομο Lesch-Nyhan:** Παρουσιάζεται στην παιδική ηλικία σάν σοβαρό νευρολογικό σύνδρομο, μέ σπαστικότητα και διανοητική καθυστέρηση και μερικές φορές συνοδεύεται από ούρική άρθρίτιδα. Τό ούρικό στά ούρα είναι 5-6 φορές πάνω από τό φυσιολογικό, και οφείλεται στην παντελή έλλειψη της φωσφοριβοζο-τρανσφεράσης. Τό σύνδρομο έχει σάν άνωμαλία μερική έλλειψη ένεργείας της φωσφοριβοζο-τρανσφεράσης, που συνοδεύεται από παραγωγή ενός μεταλλακτικού ένζυμου. Αυτό τό ένζυμο διαφέρει από τό κανονικό ως προς την σταθερότητα στην θερμότητα. Μερικές οικογένειες παράγουν ένα περισσότερο και άλλες ένα λιγότερο θερμοανθεκτικό ένζυμο. Σε κάθε οικογένεια παράγεται ό ίδιος μεταλλακτής. Συνήθεις άκόμη είναι και όι λίθοι στά νεφρά. γ. **Διάφορες άλλες:** Υπερουρική

καμία έχει άναφερθί σε κληρονομική νεφροπάθεια στο σύνδρομο Down και σε νεφρογενή άποιο διαθήτη. 7. **Ένδροκρινείς άνωμαλίες:** Υπερουρικήαιμία παρατηρήθηκε σε ύποθυρεοειδισμό, ύπό-και ύπερπαραθυρεοειδισμό. 8. **Άγειακές παθήσεις:** Αύξηση ούρικού του αίματος μπορεί να συνοδεύει την ύπέρταση. 9. **Διάφορα:** Αύξηση ούρικών στο αίμα μπορεί άκόμα να προκαλέσουν ή παχυσαρκία, άσπία, ιδιοπαθής ύπερασβεστιουρία, ψωρίαση, χημιοθεραπεία και ραδιοακτινοθεραπεία.

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΥΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Η μεθοδολογία στράφηκε προς την βελτίωση της έξειδικεύσεως. Για τόν προκαταρκτικό διαχωρισμό του ούρικού από τίς ούσιες που έπιδρουν στον όρο χρησιμοποιήθηκαν:

α) άπομόνωση σάν άλατα Ag, Mg,  $NH_4$ ,  $Cu^{++}$  β) άπομόνωση μέ ιονταλλαγή γ) καθίζηση πρωτεϊνών και άνάλυση του διηθήματος. (Ίδέ και μεθόδους προσδιορισμού Ξανθίνης). Ένα θήμα ήταν ή παρασκευή διηθήματος έλευθέρου πρωτεϊνών και κατόπιν καθίζηση του ούρικού. Όμως λόγω της άνεπαρκούς έξειδικεύσεως στην καθίζηση του άλατος και της σημαντικής διαλυτότητός του παρουσιάστηκαν σημαντικά σφάλματα. Η έξειδικεύση αύξήθηκε μέ προσρόφηση του ούρικού επί ιονταλλακτικής ρητίνης και έν συνέχεια μέ άρσενοφωσφοροβολφραμική χρωματική αντίδραση στο έκπλυμα. Τά άποτελέσματα ήταν χαμηλότερα (=0,39 mg/100ml) από τά της φωσφοροβολφραμικο-ανθρακικής μεθόδου. Αυτές οι μεθόδοι άπαιτούν και πολύ χρόνο, δέν χρησιμοποιούνται σήμερα.

Σ' άλλες μεθόδους άπαιτείται μόνο ή άπομάκρυνση τών πρωτεϊνών πριν από τό στάδιο έμφανίσεως του χρώματος. Πρακτικότερη καθίζηση είναι μέ  $CCl_3COOH$  βολφραμικό ή φωσφοροβολφραμικό όξύ. Έχει χρησιμοποιηθί και πήξη τών πρωτεϊνών μέ θέρμανση και μετά, ύδατική εκχύλιση του ούρικού από τό πήγμα της πρωτεϊνης, ή διαχωρισμός του από τίς πρωτεϊνες μέ ύπερδιηθητή μεμβράνη. Μετά την άπομάκρυνση τών πρωτεϊνών, τό διήθημα άναλύεται μέ μία από τίς φωσφοροβολφραμικές μεθόδους. Οι περισσότερες φωτομετρικές μεθόδοι βασίζονται στην άναγωγή του φωσφοροβολφραμικού από τό ούρικό σε άλκαλικό διάλυμα που δίνει μπλε χρώμα. Χρησιμοποιήθηκε αυτή ή χρωματική αντίδραση για να προσδιορισθί ποσοτικά τό ούρικό, που πρώτα διαχωρίζονταν, όπως ό άλας του Ag, από ένα διήθημα αίματος έλεύθερο από πρωτεϊνες. Τό άνθρακικό αντίδραστήριο αντικαταστάθηκε μέ κυανιούχα για να αύξηθί ή εύαισθησία, να έμποδισθί τό ξεθώριασμα του χρώματος και να διαλυθί ό ούρικός Ag. Τό στάδιο της όξειδώσεως σε άλκαλικό περιβάλλον μπορεί να τελειώσει άπ' εύθείας σ' ένα διήθημα όρου έλεύθερο από πρωτεϊνες, μέ φωσφοροβολφραμικό όξύ, σάν όξειδωτικό, παρουσία κυανιούχων σε ρυθμιστικό ούρία.

Άλλα άλκάλια χρησιμοποιούνται επίσης για να έπαυξήσουν τό χρώμα. Γλυκερίνη-πυριτικό άλας, EDTA-βολφραμικό Na, ρυθμιστικό γλυκερινού Na και άνθρακικό άλας-ούρία-τριαιθανολαμίνη. Επίσης τό  $Na_2CO_3$ , τό  $Na_2SiO_3$  ή NaOH μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη του χρώματος. Έχουν χρησιμοποιησει άρσενοβολφραμικό ή άρσενοφωσφοροβολφραμικό όξύ, ή άναγωγή άλκαλικού σιδηρικού κυανιούχου μέ ούρικό πριν και μετά την καταστροφή του μέ ούρική, ή άναγωγή του άλκαλικού συμπλόκου χαλκού της 2,9-διμέθυλο-1,10 φαινανθρολίνης. Η ούρική αύξάνει την έξειδικεύση, όξειδώνοντας ούρικό προς άλλαντοϊνη, ή όποια αντίθετα από τό ούρικό δέν έχει μέγιστο άποροφήσεως στα 290-293nm. Προσδιορίζεται τό ούρικό σε πλάσμα μέ μέτρηση της μεταβολής της άποροφήσεως στα 290nm. Επίσης μετρήθηκαν οι διαφορές άποροφήσεως στα 293 nm για διηθήματα όρου μέ  $CCl_3COOH$  παρασκευασμένα πριν και μετά την έπίπωση του δειγματος μέ ούρική. Η άνθρακική φωσφοροβολφραμική μέθοδος δίδει άποτελέσματα

11% υψηλότερα από τη μέθοδο στο U.V. Το ρυθμιστικό των ένζυμικών μεθόδων επιδρά στο σχηματισμό των προϊόντων οξειδώσεως του ούρικού. Για να βελτιωθεί ή χωρίς ούρική μέθοδος εξάγεται με θέρμανση το ούρικό από όρο πηγμένο και μετρείται άμεσα ή απορόφηση στο υπεριώδες. Διαδοχικά, οι παρεμποδίζοντες αναγωγικές ουσίες απομακρύνονται με:

α) αλκαλική επώαση του όρου με άνθρακα, άλατα, ή  $\text{Na}_2\text{PO}_4$

β) αλκαλική επώαση με διαλύματα ελεύθερα πρωτεϊνών.

γ) διατήρηση ή επώαση του όρου σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Περιγράφονται δύο μέθοδοι:

1. Μιά άνθρακική - φωσφοροβολφραμική μέθοδος, με αντιδραστήριο φωσφοροβολφραμικό οξύ, το οποίο δρᾶ συγχρόνως στην καθίζηση των πρωτεϊνών και σαν οξειδωτικό με ταχεία εμφάνιση χρώματος στους  $100^\circ\text{C}$ . Έχει επαρκή ευαισθησία και αποφεύγει χρήση κυανιούχων. Μειονεκτήματα των κυανιούχων είναι α) αξιοσημείωτη απορόφηση «τυφλού» (ποικίλλει ανάλογα με την ηλικία του αντιδραστήριου και το είδος των κυανιούχων) β) ποικίλες καμπύλες του προτύπου γ) είναι ισχυρά δηλητήρια

2. Μιά διαφορική φασματοφωτομετρική μέθοδος στο υπεριώδες με ούρικό.

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΥΡΙΚΟΥ ΜΕ ΦΩΣΦΟΡΟΒΟΛΦΡΑΜΙΚΟ ΑΛΑΣ ΣΕ ΑΛΚΑΛΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Άρχη: Το ούρικό ανάγει το φωσφοροβολφραμικό άλας προς βολφράμιο-κυανού, το οποίο μετρείται στα 700nm. Η απορόφηση ενός «τυφλού» αντιδραστήριου είναι < 0,01 σε όλο το όρατο φάσμα.

### ΤΕΧΝΙΚΗ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ: Άντιδραστήριο φωσφοροβολφραμικού οξέος: Διαλύουμε 14gr  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ελεύθερου Mo σε 50ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Προσθέτουμε 11ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% και βράζουμε 2hr υπό κάθετο ψυκτήρα. Ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου, προσθέτουμε 50ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Άραιώνουμε μέχρι 11l με  $\text{H}_2\text{O}$ . Το αντιδραστήριο είναι σταθερό για 2 χρόνια τουλάχιστον με ψυγείο.

10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : Σταθερό 2 χρόνια τουλάχιστον με μπουκάλι από πολυαιθυλένιο.

Standard ούρικού οξέος 62,5mg/100ml: Διαλύουμε 60mg  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  σε 50ml  $\text{H}_2\text{O}$  με ήπια θέρμανση  $\leq 50^\circ\text{C}$ . Προσθέτουμε 62,5mg ούρικού. Προσθέτουμε 2ml διαλύματος φαρμαλευθής και 0,15 ml παγόμορφο  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Αναμιγνύουμε και αραιώνουμε στα 100 ml με  $\text{H}_2\text{O}$ . Σταθερό για δύο χρόνια σε ψυγείο (Είναι ισοδύναμο προς 5,0 mg ούρικού οξέος /100ml όρου).

Η μέθοδος δεν ισχύει για πλάσμα ή ολικό αίμα που περιέχουν αντιπηκτικό  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  επειδή σχηματίζεται αδιάλυτο φωσφοροβολφραμικό K.

1. Σε τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες «τυφλό», «Standard» και «άγνωστο» προσθέτουμε 3,0 ml αντιδραστήριου του φωσφοροβολφραμικού οξέος. 2. Προσθέτουμε 0,2 ml, όρου ή πλάσματος στο «άγνωστο», καλύπτουμε και αναμιγνύουμε με ήπια ανάστροφη τό σωλήνα. Δεν πρέπει να ανακινείται. 3. Φυγοκεντρούμε για 5'. 4. Προσθέτουμε 1,0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  και 20 ml ούρικού standard στο «standard» και 1,0 ml  $\text{H}_2\text{O}$  στο «τυφλό». Αναμιγνύουμε. 5. Προσθέτουμε, 1,0 ml 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στο «άγνωστο». Αναμιγνύουμε αναποδογυρίζοντας προσεκτικά μία φορά για να μη καταστραφή το ίζημα των πρωτεϊνών. Εάν αναλύονται περισσότερα από ένα άγνωστα δεν πρέπει να προσθέτουμε το 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  στον επόμενο σωλήνα έως ότου ο προηγούμενος ανάστραφη για να διαμοιρασθή ομαλά το άνθρακικό άλας. Θερμαίνουμε όλους τους σωλήνες στους  $100^\circ\text{C}$  για 1' ακριβώς. Εμβαπτίσαμε σε  $\text{H}_2\text{O} = 20-25^\circ\text{C}$  για 3'. Αναμιγνύουμε τα περιεχόμενα του «τυφλού» και του «standard» φιαλιδίου αλλά όχι του άγνωστου. Φυγοκεντρούμε το «άγνωστο» για 3' για να επανακαθίση το ίζημα των πρωτεϊνών. Βρίσκουμε τις απορροφήσεις του «standard» (Ac) του «άγνωστου» (Ax) έναντι του «τυφλού» στα 700nm. Η μέτρηση πρέπει να γίνεται μέσα σε 30'.

Πορεία στα ούρα:

1. Άν είναι θολά, θερμαίνουμε ένα δείγμα στους  $60^\circ\text{C}$  για 10' για να διαλυθούν τα ούρικά άλατα και το ούρικό που καθίζησαν. Φυγοκεντρούμε.

2. Άραιωση 1:10 με  $\text{H}_2\text{O}$ . Άρχιζουμε από το στάδιο 2 του όρου με 0,2 ml των αραιωμένων ούρων. Έφ' όσον δεν υπάρχει μετουσιωμένη πρωτεΐνη για ν' απομακρυνθή, παραλείπεται η φυγοκέντρωση.

Παρατηρήσεις: 1. Νόμος του Beer: Συνήθως ακολουθείται έως τα 20mg/100 ml, l όρου.

2. Σταθερότης των δειγμάτων: Το ούρικό είναι σταθερό σε όρο σε  $4-8^\circ\text{C}$  3-5 ημέρες και σε  $-20^\circ\text{C}$  6 μήνες και στα ούρα για 3 μέρες περίπου σε  $20-25^\circ\text{C}$  αν και μπορεί γρήγορα να καταστραφή από ανάπτυξη βακτηρίων.

3. Επίδραση του pH πλάσματος: Με την φωσφοροβολφραμική μέθοδο ή διανομή χρωμογόνων μεταξύ έρυθροκυττάρων και πλάσματος εξαρτάται από το pH. Πτώση του pH συνοδεύεται από μετατόπιση των χρωμογόνων από το πλάσμα μέσα στα κύτταρα. Η κατά μέσον όρο ελάττωση του ούρικού πλάσματος είναι 2,3mg/100ml για πτώση pH κατά 1 βαθμό. Η παρουσία ούρικού αν έρυθροκύτταρα έχει επιβεβαιωθεί από την διαφορική φασματομετρική μέθοδο με ούρική. Η σχέση ούρικού-κυττάρων / πλάσματος είναι 0,55. Δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή στη συγκέντρωση ούρικού όταν ο όρος είναι σε επαφή με θρόμβους, λόγω περιορισμένης επιφανείας επαφής μεταξύ όρου και έρυθροκυττάρων.

4. Το αντιδραστήριο φωσφοροβολφραμικού οξέος: Mo υπάρχει πάντα στα μεταλλεύματα Wo από τα οποία προέρχεται το βολφραμικό Na, και τα μολυβδαινικά άλατα είναι περισσότερο ευαίσθητα από τα βολφραμικά στο να ανάγουν ένωσης όπως φαινόλες, σχηματίζοντας το μπλέ χρώμα του Mo. Βολφραμικά άλατα ελεύθερα από Mo είναι διαθέσιμα στο εμπόριο. Εάν υπάρχει αμφιβολία για την καθαρότητα μιας ιδιαίτερης βολφραμικής ένωσης εφαρμόζεται η δοκιμασία ξανθογονικού K για το Mo. Υπάρχουν 2 είδη του φωσφο-18 βολφραμικού οξέος, και καθένα δίδει μία διαφορετική ένταση χρώματος στην αντίδραση με το ούρικό. Στην παρασκευή του αντιδραστήριου ούρικού είναι αναγκαίο να ελαχιστοποιήσουμε το σχηματισμό του φωσφοροβολφραμικού οξέος του είδους «A» διότι είναι υπερευαίσθητο και συμπεριφέρεται σαν αντιδραστήριο φαινόλης, επίσης δίδει ένα υψηλό «τυφλό». Χαμηλότερα «τυφλά» λαμβάνονται, εάν το περισσότερο φωσφοροβολφραμικό οξύ είναι του «B» είδους.

5. Συλλογή των ούρων: Για ούρα 24hr, προσθέτουμε αρχικά 10 ml NaOH 5% για να εμποδίσουμε την καθίζηση ούρικών αλάτων.

6. Παρεμβολές: Η χολερουθρίνη δεν παρεμποδίζει έως 6,6 mg/10 ml έχει θετική επίδραση 6% στα 8,5 mg/100 ml. Η αιμοσφαιρίνη έως 200 mg/100 ml έχει άμελητέα θετική επίδραση, 2-3%. Η επίδραση γίνεται προσδευτικά σοβαρότερη, +10% στα 24 mg/100 ml. Έτσι έλαφρά αιμολυμένοι όροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι όμως μέτρια ή πολύ αιμολυμένοι. Είναι δυνατόν εν τούτοις το παρατηρούμενο αποτέλεσμα να μην οφείλεται στην αιμοσφαιρίνη, αλλά σε αναγωγικά του αιμολύματος.

7. Σφάλμα έκτοπισης ογκου: Ο όγκος στον σωλήνα «άγνωστου» είναι 4,0 ml και όχι 4,2 ml όπως φαίνεται αν άθροίσουμε τους όγκους των αντιδραστηρίων και του δείγματος. Αιτή ή διαφορά μεταξύ επανακτωμένων και θεωρητικών ογκών οφείλεται στον όγκο που καταλαμβάνεται από την καθίζηση των πρωτεϊνών.

8. Η απορόφηση του «άγνωστου» μπορεί να αναγνωσθή σε μία οπτική παραδεκτή κυψελίδα, που περιέχει το πρωτεϊνικό ίζημα, ώστε να βρίσκεται αυτό κάτω από το επίπεδο της διόδου του φωτός.

9. Ορθότητα και ακρίβεια: Εκτός από το ούρικό ανάγουν το φωσφοροβολφραμικό οξύ ή εργοθειονίνη, γλουταθειονίνη, φαινόλες, ασκορβικό οξύ, γλυκόζη, τυροσίνη, τριπτοφάνη,

κυστίνη και κυστεΐνη. Έπειδή οι περισσότερες απ' αυτές τις μη ειδικές αναγωγικές ουσίες υπάρχουν στα έρυθροκύτταρα, ή εξειδίκευση βελτιώθηκε δι' αναλύσεως όρου ή πλάσματος αντί όλικου αίματος. Υπάρχουν ουσίες που εμποδίζουν τον σχηματισμό χρώματος σε διηθήματα ελεύθερα πρωτεϊνών. Υποκατάστατα ούρικά όξεα π.χ. τὰ μεθλουρικά τὰ εκκρινόμενα στα ούρα, μετά από πρόσληψη καφεΐνης ή θεοφυλλίνης, προσδιορίζονται επίσης με φωσφοροβολφραμικές μεθόδους. Σαλικυλικά λαμβανόμενα από το στόμα δημιουργούν άπατηλά αποτελέσματα στα ούρα. Το γεντισικό όξύ, μεταβολικό εκκριτικό προϊόν των σαλικυλικών θεωρείται σαν το συστατικό που αντιδρά. Το σαλικυλικό και το σαλικυλοοξύ δεν είναι χρωμογόνα. Η συγκέντρωση γεντισικού όξεος στον όρο είναι άσήμαντη. Το σαλικυλικό Na και το άκετυλοσαλικυλικό όξύ σε συγκέντρωση έως 25 mg / 100 ml δεν δημιουργούν παρεμβολή. Ο μέσος όρος των μη ούρικών χρωμογόνων στον όρο, μετά από έκθεση του όρου με ούρική για να καταστραφή το ούρικό όξύ, υπολογίζεται σε ≈ 2% της πραγματικής τιμής του ούρικού. Από συγκρίσεις της άνθρακικής φωσφοροβολφραμικής μεθόδου, μίας κυανιούχο - φωσφοροβολφραμικής και της διαφορικής φασματοφωτομετρικής μεθόδου με ούρική συμπεραίνουμε:

α) Οι δύο φωσφοροβολφραμικές μέθοδοι έδωσαν ούσιωδως ταυτόσημες τιμές β) Υπήρξε μεγάλος βαθμός συσχέτισεως μεταξύ της φωσφοροβολφραμικής και της με ούρική μεθόδου, αλλά οι μέθοδοι δεν ήταν ισόδυναμοι. Κοινό πρόβλημα των μεθόδων με χρήση διηθημάτων ελευθέρων πρωτεϊνών από όρο ή πλάσμα είναι έλλιπής επανάκτηση του ούρικού. Διότι το ούρικό συγκαθίζανει με πρωτεΐνες μετωσιωμένες από βολφραμικό όξύ (ιδέ και Ξανθίνη). Πράγματι η επανάκτηση ελαττώνεται σημαντικά σε διηθήματα με pH < 3. Με «μισές ποσότητες» των αντιδραστηρίων καθιζήσεως, το pH των διηθημάτων μετεθλήθη από 3,0-4,3 και οι επανακτήσεις ήταν από 93% - 103% χ 98%. Με «πλήρεις ποσότητες» των αντιδραστηρίων καθιζήσεως, το pH των διηθημάτων κυμαίνεται από 2,4-2,7 και οι επανακτήσεις ήταν από 74% - 97% X 87%. Με καθιζήση με CCl<sub>3</sub>COOH τὰ αποτελέσματα είναι αντιφατικά. Πειράματα επανακτήσεως έχουν επιβεβαιώσει την αξία της χρήσεως ενός μόνον αντιδραστηρίου φωσφοροβολφραμικού όξεος για την καθιζήση και για την όξειδωση. Το ούρικό του όρου έπισημάνστη με <sup>14</sup>C. Βρέθηκαν επανακτήσεις 92% - 94%. Η επανάκτηση του προστιθεμένου μη ραδιενεργού ούρικού μελετήθηκε επίσης σε τρία διαφορετικά επίπεδα. Η μέση επανάκτηση ήταν 94%. Η ακρίβεια στα όρια 95% αυτής της μεθόδου είναι ± 5% για τις τιμές όρου που κυμαίνονται από 2,9-8,4 mg/100 ml.

#### Τιμές αναφορής:

Όρος: Έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές. Άγνωστο αν όφείλονται σε διαφορές τεχνικής ή του δειγματοληπτικού πληθυσμού.

Η περιοχή τιμών για τους άνδρες είναι > των γυναικών. 1419 φυσιολογικά άτομα (20 και 49 ετών έδωσαν 4,0-8,5 για άνδρες και 2,8 - 7,5 mg/100 ml για γυναίκες). Οι τιμές είναι κατά τι υψηλότερες για τὰ νεογέννητα αλλά γύρω στον πρώτο χρόνο μειώνονται στις τιμές των ενήλικων.

Όυρα: Η κανονική απέκκριση είναι ≈ 250-750 mg/24hr.

Έπιδράσεις των μεταβλητών: Τάση προς υψηλότερα επίπεδα ανάλογα με την ηλικία και για τὰ δύο φύλα, αλλά μόνον η αύξηση για τις γυναίκες είναι στατιστικά σημαντική. Έντονη άσκηση μπορεί ν' αύξησει το ούρικό όρο μέχρι και 2,5mg/100ml και ν' έχει το ίδιο αποτέλεσμα στην αύξηση της απέκκρισεως όπως θά είχε 2 ημερών συνεχής άσκηση.

Έλαφρά μυϊκή εργασία 30' έχει σαν αποτέλεσμα μία μέση αύξηση 0.16 mg/100 ml όρου. Έχομε χαμηλότερα επίπεδα την νύχτα. Δεν υπάρχει αλλαγή μετά τὰ γεύματα, αλλά όπως ανέφερα μία δίαιτα ελεύθερη από πουρίνες έπιφέρει

ελάττωση στον όρο έως 0,8 mg/100 ml, ενώ μία δίαιτα πλούσια σε πουρίνες αύξάνει την ούρική απέκκριση έως και 1200 mg/ 24 hr

## ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΥΡΙΚΟΥ ΜΕ ΟΥΡΙΚΑΣΗ

Άρχη: Η άπορόφηση έχει ένα μέγιστο μεταξύ 290 και 293 nm ενώ τὰ προϊόντα άποικοδομήσεως μετά τή δράση της ούρικής δεν άποροφούν σ' αυτή την περιοχή. Η ελάττωση στην άπορόφηση μετράται και είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του ούρικού.

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

CH<sub>3</sub>COOH 0,05N 0,5 M Buffer γλυκίνης pH: 9. Διαλύουμε 37,5 gr γλυκίνης σε ≈ 800 ml H<sub>2</sub>O και προσθέτουμε 12,5 ml NaOH 10 N. Έλέγχουμε το pH με πεχόμετρο και, αν δεν είναι μεταξύ 8,9-9,1 το ρυθίζουμε. Αραιώνουμε μέχρι 1 λίτρο με H<sub>2</sub>O και διατηρούμε σε ψυγείο.

Όυρικήση: Διαλύμε αρκετή ούρικήση σε Buffer γλυκίνης 0,5M έτσι, ώστε η αντίδραση μ' ένα πρότυπο (standard) 20 mg ούρικού να συμπληρώνεται μέσα σε ≈ 15-30'. Το διάλυμα διατηρεί έπαρκή δραστηριότητα για 2 ή 3 ήμερες σε ψυγείο 0,1% KCN. Χρησιμοποιούμε άλας μεγάλης καθαρότητας. Σταθερό για μερικές ήμερες στο ψυγείο. Η καθαρότης του χρησιμοποιούμενου KCN θά πρέπει να έλέγχεται την πρώτη φορά που το Test άποροφήσεως γίνεται στα 290 nm. Προσθέτουμε 0,2 ml του διαλύματος σε 3,8 ml H<sub>2</sub>O και διαβάζουμε την άπορόφηση στα 290 nm έναντι H<sub>2</sub>O. Η άπορόφηση πρέπει να είναι < 0,005. Το διάλυμα 0,1% KCN πρέπει να έμφανίζει αύξηση άποροφήσεως στα 290 nm κατά τή φύλαξη.

Standard ούρικού 100 mg/100 ml (μητρικό διάλυμα). Τοποθετούμε 100 mg ούρικού όξεος και 60 mg Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> σε ≈ 50 ml H<sub>2</sub>O. Θερμαίνουμε στους 60°C για να διαλυθούν, ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου και αραιώνουμε με H<sub>2</sub>O έως 100 ml.

Standard ούρικού 0,10 mg/100 ml για χρήση: Αραιώνουμε με H<sub>2</sub>O ΤΕΧΝΙΚΗ

Πορεία: 1. Αναμιγνύουμε 2,0 ml όρου με 2,0 ml CH<sub>3</sub>COOH 0,05 N. Πωματίζουμε το σωλήνα και τον τοποθετούμε 4' μέσα σε νερό 100°C. Ψύχουμε σε θερμοκρασία δωματίου και φυγοκεντρούμε. Εάν κάποιες ιδιαίτερες ουσίες έμμένουν στο υπερδιήθημα διηθούμε με ύλοβάβακα.

2. Τυφλό: Αναμιγνύουμε 1,4 ml Buffer, 0,2 ml 0,1 KVN, 2,0 ml διάλυμα ένζυμου και 0,4 ml διηθήματος ελευθέρου πρωτεϊνών από όρο (από το στάδιο 1) ή 0,4 ml μίας άραιώσεως ούρων 1:10 (να μην το όξεινώσουμε). Αν τὰ αρχικά ούρα είναι θολά θερμαίνουμε στους 60°C για 10', αναμιγνύουμε και φυγοκεντρούμε. Πωματίζουμε τὰ σωληνάρια. Άγνωστο: Αναμιγνύουμε 1,4 ml Buffer 0,2 ml διάλυμα ένζυμου και 0,4 ml δείγμα (όπως για το τυφλό) 0,2 ml H<sub>2</sub>O. Πωματίζουμε τὰ σωληνάρια.

3. Έπαώζουμε σε θερμοκρασία δωματίου 30' και μεταφέρουμε σε κυψελίδες από χαλαζία (1 cm). Μηδενίζουμε με το τυφί' στα 290 nm (σημείωση 1) με ρύθμιση άποροφήσεως στα 0,600. Φωτομετρούμε.

4. Διαβάζουμε την άπορόφηση του άγνώστου. Παίρνουμε μία δεύτερη άνάγνωση 5-10' αργότερα για να θεβαιωθούμε ότι η αντίδραση της ούρικής έχει τελειώσει. Εάν η άποροφήση του άγνώστου φτάσει το 0, το τυφλό μπορεί να μηδενιστεί σε μία άπορόφηση υψηλότερη από 0,600 π.χ. 0,8 ή 0,9. Εάν αυτό δεν είναι αρκετό και η άποροφήση του άγνώστου είναι ακόμη μικρότερη από 0, επαναλαμβάνουμε το test μ' ένα άραιώμα του δείγματος.

### Παρατηρήσεις:

1. Τυποποίηση: Δύο πράγματα θάπρεπε να έλέγχωνται όταν ο προσδιορισμός πρωτογίνεται α) το μήκος κύματος της Maximum άποροφήσεως από το ούρικό όξύ για το χρησιμοποιούμενο φασματοφωτόμετρο (να είναι 288-293 nm). Αυτό το μήκος θά χρησιμοποιηθί για τούς προσδιορισμούς. Αναμιγνύουμε 0,2 ml standard ούρικού όξεος (0,1 mg/ml) με 3,8 ml H<sub>2</sub>O και διαβάζουμε την ένδειξη έναντι ενός τυφλού με H<sub>2</sub>O. Η άποροφήση στο MAX θά πρέπει να είναι 0,368.

β) Ένα test πρέπει να γίνει με το standard και ούρικήση. Προσθέτουμε 0,2 ml standard (σε 1,6 ml Buffer) Ab-As πρέπει να είναι γύρω στα 0,368.

2. Ευαισθησία της ούρικής στα κυανιούχα. Έχομε παρατηρήσει μεγάλες διαφορές στην ευαισθησία ως προς τὰ κυανιούχα για διαφορετικές παρτίδες ούρικής. Ατελής παρεμπόδιση της ούρικής θά έχει σαν αποτέλεσμα

τή χαμηλή επανάκτηση για τὰ standard. Όταν χρησιμοποιείται ύψηλης συγκεντρώσεως KCN π.χ. 10% με μία πολύ ευαίσθητη παρασκευή ενζύμου, αρκετά κυανιοϋχα μπορούν να «αποσταχθούν» από τὸ «τυφλό» στὸ «ἄγνωστο» στὴ θέση τῆς κυψέλης ἐνὸς φασματοφωτομέτρου καὶ μέσα σὲ 10' μπορεί νὰ σταματήσει τὴ δράση τοῦ ενζύμου. Αὐτὴ ἡ ἀπόσταση προσλαμβάνεται με κάλυψη κάθε κυψέλης.

#### Ὁρθότητα καὶ ἀκρίβεια:

Ἡ μέθοδος εἶναι ἐντελῶς ἐξειδικευμένη. Ἡ οὐρική οξείδωση μόνο τὸ οὐρικό οξύ καὶ καμιά ἄλλη πουρινική ἔνωση. Ὁρισμένοι ἐρευνητές χρησιμοποίησαν ὄρο περισσότερο παρά ἓνα διήθημα ἐλεύθερο πρωτεϊνῶν. Αὐτὴ ἡ τεχνική ἦταν ἐπιτυχής γιὰ μερικά χρόνια ἕως ὅτου ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα μετρήθηκαν ξαφνικά ἐνῶ ἐξαφανίσθηκαν με τὴν καθίζηση τῶν πρωτεϊνῶν τοῦ ὄρου. Ἡ επανάκτηση εἶναι 95 ἢ καλλίτερη. Ἡ ἀκρίβεια τῆς μεθόδου στὶς φυσιολογικές τιμές εἶναι περίπου  $\pm 8\%$  ἀλλὰ εἶναι καλλίτερη σὲ ἠξημένα ἐπίπεδα οὐρικού ὀξέος σὲ ὄρο. Ὡς πρὸς τὴν ἐξειδίκευση καὶ τὴν ευαίσθησις ὁ προσδιορισμὸς με οὐρική εἶναι ἡ μέθοδος ἐκλογῆς.

#### Τιμές ἀναφορᾶς:

Ἡ φυσιολογική περιοχή τιμῶν οὐρικού ὀξέος, ὄρου γιὰ τὴν μέθοδο τῆς οὐρικής θάπρεπε νὰ εἶναι περίπου 5% - 15% χαμηλότερη ἀπ' ὅ,τι γιὰ τὶς φωσφοροβολφραμικές μεθόδους. Ἄν ἀφαιρέσουμε 10% ἀπὸ τὶς κανονικές τιμές γιὰ τὴν φωσφοροβολφραμική μέθοδο, οἱ τιμές γιὰ τὴν μέθοδο τῆς οὐρικής εἶναι 3,6-7,7 καὶ 2,5-6,8 mg/100 ml γιὰ ἄνδρες καὶ γυναῖκες ἀντιστοίχως. Οἱ διακυμάνσεις κατὰ τὴν ἡμέρα καὶ ἀπὸ ἡμέρα σὲ ἡμέρα γιὰ κάθε φυσιολογικό ἄτομο ἀναφέρεται ὅτι εἶναι γύρω στὸ 1mg/100 ml.

Ὀὔρα. Ἡ κανονική ἀπέκκριση εἶναι  $\approx 250-750$  mg/24hr.

2. Παρουσιάστηκε ἀπὸ τὴ Μαρία Τσαλαβούτα καὶ τὴν Ἰφιγ. Χουβαρδᾶ (φαρμακοποιούς) βασισμένο: *Clin. Biochemistry: Curtis — Roth — Clin. Biochemistry Cantarow — Dynamic aspects of Biochemistry Baldwin.*

### ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΜΟΝΩΝ ΤΟΥ ΦΥΛΟΥ ΣΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΥΡΙΚΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΟΥΡΩΝ(3)

Ἡ συγκέντρωση τοῦ οὐρικού ὀξέος στὸ πλάσμα ὑγίων ἀτόμων ἐξαρτᾶται ἀπὸ πολλοὺς παράγοντες, ἀπὸ τοὺς ὁποίους ἡ ἡλικία καὶ τὸ φύλο ἔχουν ξεχωριστὴ σημασία. Στὶς γυναῖκες ἀναπαραγωγικῆς ἡλικίας τὰ ἐπίπεδα τοῦ οὐρικού πλάσματος εἶναι χαμηλότερα (1) ἀπὸ ἐκεῖνα τῶν ἐνηλίκων ἀνδρῶν ἀντιστοίχως ἡλικίας. Σημαντικὴ ἀντίστροφη συσχέτιση μεταξύ τῶν ἐπιπέδων οὐρικού ὀξέος πλάσματος καὶ τῶν ἐνδογενῶν οἰστρογόνων παρατηρήθηκε πρόσφατα ἐπὶ νεαρῶν γυναικῶν με φυσιολογικό κύκλο. Ἐξ ἄλλου ἐξωγενῶς χορηγηθέντα, συνθετικά ἢ φυσικῶς συνδεδεμένα οἰστρογόνα προκάλεσαν πτώση τῆς συγκεντρώσεως οὐρικού ὀξέος πλάσματος σὲ πολλές περιπτώσεις καὶ στὰ δύο φύλα, ἡ δὲ διαφορά συγκεντρώσεως πρὸς καὶ μετὰ τὴν ἀγωγή ὑπῆρξε στατιστικῶς σημαντικὴ.

Οἱ παρατηρήσεις αὐτές ὑποδηλοῦν ὅτι τὰ στεροειδῆ τοῦ φύλου παίζουν σημαντικὸ ρόλο στὴν ρύθμιση τῆς συγκεντρώσεως τοῦ οὐρικού στὰ βιολογικά ὑγρά. Ἡ μελέτη ἔγινε στὶς ἐξῆς ὁμάδες ἀτόμων: Α. Σὲ γυναῖκες μετὰ τὴν κλιμακτήριο. Β. Σὲ νέα κορίτσια μετὰ πρωτοπαθῆ ἀμηνόρροια. Γ. Σὲ ἐνήλικες ἄρρενες.

Ὅλα τὰ ἄτομα ἦταν ὑγιᾶ. Οἱ μετρήσεις ἔγιναν με τὴν χρωματομετρικὴ μέθοδο Brawn (2) τροποποίηση ἀπὸ τὸν Caraway (3). Τὰ ἀποτελέσματα ἔχουν ὡς ἐξῆς:

#### Μετὰ ἀπὸ χορήγηση οἰστρογόνων:

— Πτώση τοῦ οὐρικού πλάσματος, αὔξηση οὐρικού οὔρων στὴν ὁμάδα Α. Ἐλάττωση τοῦ οὐρικού πλάσματος στὴν ὁμάδα Γ.

#### Χορήγηση τεστοστερόνης:

Αὔξηση τοῦ οὐρικού πλάσματος στὴν ὁμάδα Α. Ἐλάττωση τοῦ οὐρικού πλάσματος στὴν ὁμάδα Β. Διάφορα ἀποτελέσματα στὴν ὁμάδα Γ.

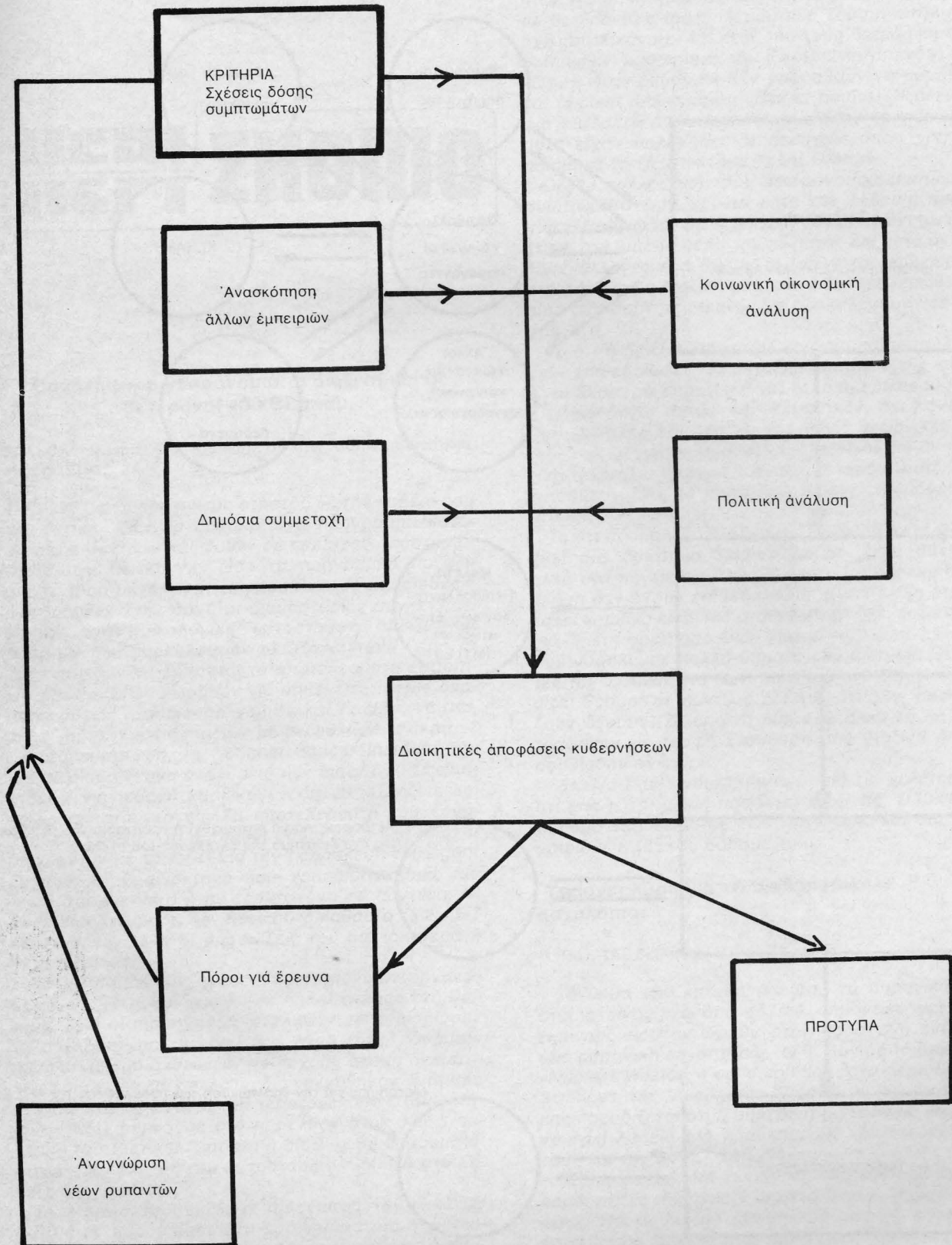
Φαίνεται συνεπῶς ὅτι τὰ στεροειδῆ τοῦ φύλου ἔχουν κάποιο ἀποτέλεσμα στὴ συγκέντρωση τοῦ οὐρικού ὀξέος στὰ διάφορα βιολογικά ὑγρά. Εἰδικὰ τὰ οἰστρογόνα ἀσκοῦν τὴν δράση τους μέσω ἐνὸς οὐρικοζουρικού ἀποτελέσματος καὶ στὰ δύο φύλα, ἐνῶ ἡ κατάσταση δὲν εἶναι σαφῆς στὴν περιπτώση τῶν ἀνδρογόνων. Τέλος ἡ συνθετικὴ προγεστερόνη ἀσκεῖ στὸ οὐρικό πλάσμα μίαν δρᾶση παρόμοια με ἐκεῖνη πού προκαλοῦν τὰ οἰστρογόνα στὶς γυναῖκες. Στὴν ἀνωτέρω ἔρευνα (4) δὲν μελετήθηκε ἡ πιθανὴ δρᾶση τῶν στεροειδῶν στὸ στάδιο μεταξύ ξανθίνης καὶ οὐρικού ὀξέος ἢ πρὸ τοῦ σχηματισμοῦ ξανθίνης. Γιὰ τὴν διερεύνηση τοῦ προβλήματος, αὐτοῦ, εὐρίσκειται ὑπὸ ἐξέλιξη μελέτη πού θὰ περιλαμβάνει καὶ τὴν μέτρηση ξανθίνης μαζί με τὸ οὐρικό οξύ αἵματος καὶ οὔρων πρὶν καὶ μετὰ τὴν χορήγηση οἰστρογόνων στὰ ἐξῆς ἄτομα: 1-20 ἐνήλικες ἄνδρες, 10-20 γυναῖκες ἀναπαραγωγικῆς ἡλικίας, 10-20 γυναῖκες μετὰ τὴν κλιμακτήριο. Εἶναι βεβαίως ἀπαραίτητα γιὰ τὴν ἀξιολόγηση μικρῶν διαφορῶν ἡ ὑπαρξὴ ευαίσθητων καὶ ἐξειδικευμένων μεθόδων. Γι' αὐτὸ ἐπελέγησαν γιὰ τὸν προσδιορισμὸ οὐρικού ὀξέος ἡ ἐνζυματικὴ, γιὰ τὴν ξανθίνην δὲ ὁ συνδυασμὸς τῶν στοιχείων τῶν μεθόδων πού ἔχουν ὡς βάση α) τὴν ἀποπρωτεϊνοποίηση με β) τὸν διαχωρισμὸ ὑποξανθίνης, ξανθίνης καὶ οὐρικού με ρητίνην καὶ ἀκολούθως μέτρηση τῆς ξανθίνης ἐνζυματικῶς.

1. Mikkelsen W.H. Dodge H.J. and Vankenbergh H.: *Amer J Med.* 39 1965, 242
  2. Braun H.J. *Biol. Chem.*, 158, 1965, 601
  3. Caraway W.T. *Microchemical methods of blood analysis.* C. Thomas Springfield: 1960, σελ. 36
  4. Adamopoulos D.A., Vlassopoulos C., Seitanides B, Contoyiannis P. and Vassilopoulos P. *Acta Endocrin, Biologica* 85, 1977, 198
3. Παρουσιάστηκε ἀπὸ τοὺς Γιάννη Κουλούρα καὶ Ἐναρέτη Ζῆση (φαρμακοποιούς).

**Παρατήρηση:** Στὴν κλινικὴ χημεία καὶ στὴν καθημερινὴ πράξη τὸ οὐρικό οξύ ἀποτελεῖ μία ἀπὸ τὶς πιὸ συχνὰ ζητούμενες ἀναλύσεις. Ἔτσι, μετὰ τὴν ἔρευνα θεωρητικῶς ἀναπτύχθηκαν πιὸ πάνω ἢ ἐξέταση αὐτὴ εἶναι μία ἀπὸ τὶς πρῶτες πού ἀντιμετωπίστηκαν με τὴν λύση τοῦ AUTO-ANALYZER καὶ τῶν προσφερομένων ΚΙΤ. Ἡ προσπάθεια εἶναι στὴν βελτίωση τῆς ἐξειδικεύσεως τῆς τεχνικῆς ἢ ἢ οὐρική «Εὐνοούμενο ἀντιδραστήριο». Ἀρκετὲς τροποποιήσεις ἔχουν προταθεῖ ὥστε νὰ ἐπιτυγχάνουμε ἀπλότητα στὴ μέθοδο, ευαίσθησις, ἀκρίβεια κ.λ.π.

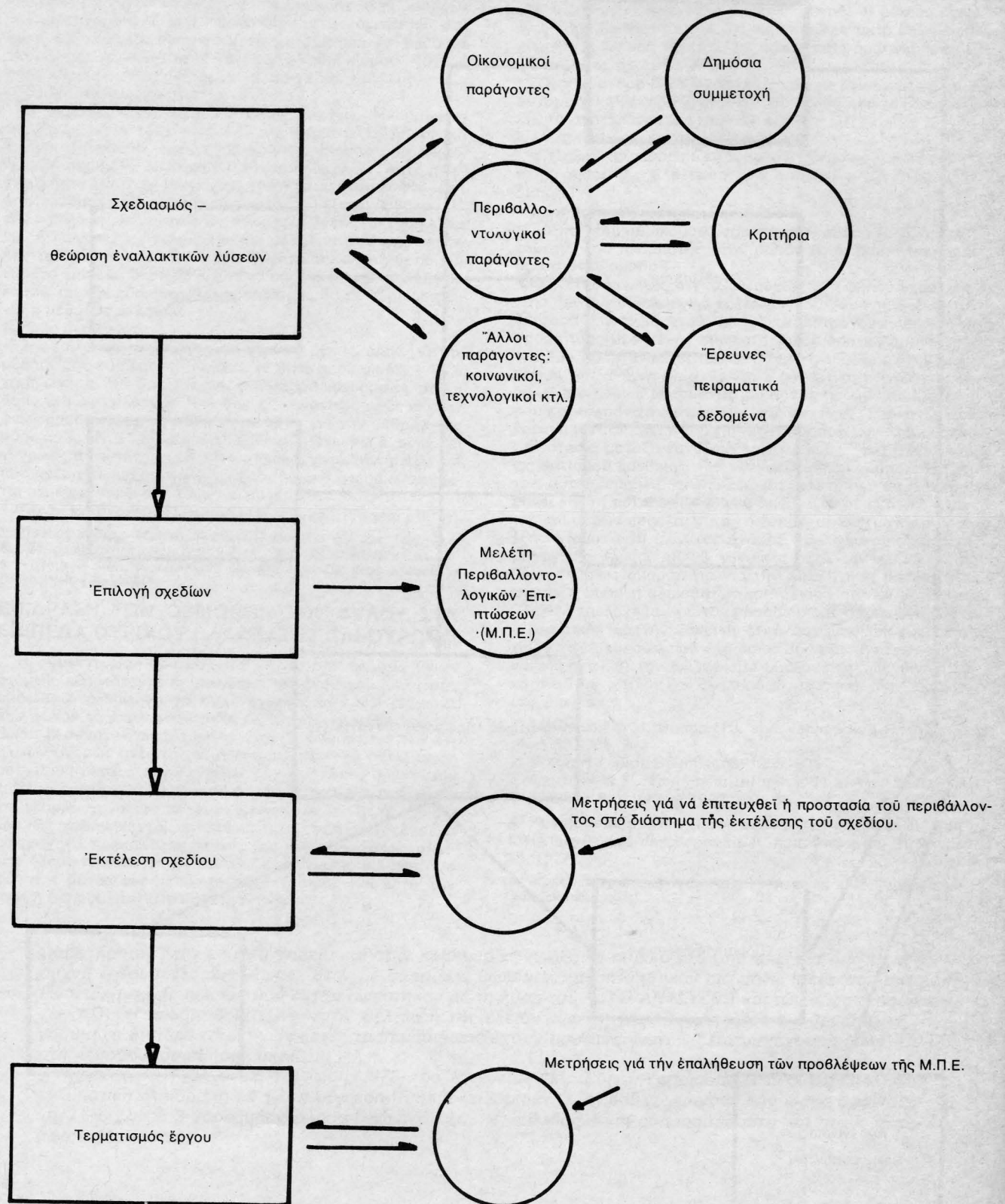
Παράδειγμα ἡ τελευταία βελτίωση (1978) τῆς Ἐταιρείας AMES ὅπου χρησιμοποιεῖται διπλῆ ἐπάλληλη ἐνζυματικὴ ἀντίδραση μετὰ τὴν οὐρική/ὑπεροξειδάση (P.O.D.) καὶ χρωμογόνο τὴν 4-ἀμινοφαιναζόνη/3,5-διχλωρο-2-ὑδροξυβενζοζολοσουλφονικό οξύ. Ἡ μέθοδος εἶναι εὐπροσάρμοστη καὶ στοὺς αὐτόματους ἀναλυτές.

### ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ Ι



Σχέση μεταξύ κριτηρίων και προτύπων

## ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2



Σχεδιασμός που περιέχει και περιβαλλοντολογική ανάλυση.



# ΠΕΡΙ ΠΕΡΙ ΣΚΟΠΙΟ

## Θανατηφόρα κληρονομιά: η διοξίνη και οι βετεράνοι του Βιετνάμ.

W.A. Thomasson, The Bulletin of the Atomic Scientists, Μάιος 1979, σ. 14

Τό 1961, ό άμερικανικός στρατός μέ τήν κυβέρνηση του Νοτίου Βιετνάμ άρχισαν ένα πρόγραμμα καταστροφής δέντρων και φυτών σέ περιοχές δραστηριότητας των Βιετκόνγκ. Όσο τό πρόγραμμα προχωρούσε τόσο μεγάλωναν οι άμερικανικές και διεθνείς αντιδράσεις. Στήν άρχή οι διαμαρτυρίες συγκεντρώνονταν στήν οικολογική καταστροφή δασών και σπαρτών πού προκαλούσαν τά ζιζανιοκτόνα. Από τό 1969 άρχισαν νά έρχονται τά άποτελέσματα έπιτοπίων έρευνών πού μιλούσαν γιά άσθένειες, όπως δερματοπάθειες, μούδιασμα χεριών και ποδιών, ναυτία, αλλά και γεννήσεις παιδιών μέ στρεβλωμένα άκρα.

Κατά σύμπτωση, τό National Cancer Institute τήν ίδια περίοδο έκανε αναλύσεις των διαφόρων ζιζανιοκτόνων γιά πιθανή καρκινογένεση, μεταλλάξεις και επίδραση στό νεογνά. Τά άποτελέσματα του έργαστηρίου έδειξαν ότι ή χημική ουσία 2,4,5-T (πού αναμιγνύονταν μέ τό 2,4-D γιά τήν παρασκευή του Agent Orange, τό ζιζανιοκτόνο πού χρησιμοποιήθηκε πιά πολύ στό Βιετνάμ) ήταν τερατογόνο σέ ποντίκια. Οι μελέτες έδειξαν ότι δέν ήταν αυτό καθαυτό τό 2,4,5-T τερατογόνο, αλλά οι προσμίξεις του και ιδιαίτερα ή ένωση διοξίνη.

Τό 1970, μετά από πιέσεις έπιστημονικών οργάνωσεων, σταμάτησε ή χρήση του Agent Orange στό Βιετνάμ, ένώ οι βιομηχανίες ανέλαβαν νά περιορίσουν τή συγκέντρωση τής διοξίνης. Από τότε, παρά τόν μεγάλο αριθμό ανθρώπων πού έχουν ακόμη δερματικές άσθένειες και πολλά παιδιά γεννήθηκαν ανάπηρα στό Βιετνάμ, ή ιστορία του τερατογενοϋς ζιζανιοκτόνου 2,4,5-T περνούσε στό παρελθόν όπως και ό πόλεμος του Βιετνάμ (ώστόσο ή διοξίνη ξαναπαρουσιάστηκε στήν έκρηξη του εργοστασίου ICMESA στό Σεβέζο τής Ιταλίας).

Τό Μάρτιο του 1978, ή τηλεόραση του Σικάγου WBBM-TV παρουσίασε ένα πρόγραμμα του δημοσιογράφου Bill Kurtis, όπου διαπιστώνονταν ότι τά συμ-

πτώματα δηλητηρίασης από διοξίνη παρουσιάστηκαν σέ βετεράνους του πολέμου πού ζούσαν στήν περιοχή του Σικάγου. Άρκετοί από τους βετεράνους παρουσίαζαν μούδιασμα των άκρων, κατάπτωση, καρκίνο, ή ήταν οξέθυμοι δέν μπορούσαν νά θυμηθούν και μερικοί απέκτησαν ανάπηρα παιδιά. Η πλειοψηφία των βετεράνων πού παρουσίασαν τά φαινόμενα αυτά είχαν πολεμήσει σέ περιοχές όπου χρησιμοποιήθηκε τό ζιζανιοκτόνο Agent Orange.

Οι πιά πολλοί από τους βετεράνους ανέπτυξαν τά συμπτώματα 8-12 χρόνια μετά τήν έκθεση, πράγμα πού είναι γνωστό ότι ή διοξίνη συγκεντρώνεται έκλεκτικά, στό λιπαρά μέρη του σώματος και μετά άν συμβούν αλλαγές στό θάρος του σώματος και περιοριστεί τό λίπος ή διοξίνη μπορεί νά άπελευθερωθεί στό αίμα σέ ποσότητες ικανές νά προκαλέσουν νέα συμπτώματα.

Τό ότι ή διοξίνη προκαλεί καρκίνο και μεταλλάξεις έχει έπιβεβαιωθεί. Η μεταλλακτικότητα τής ουσίας είναι ιδιαίτερα σημαντική γιά τους άμερικανούς γιατί ή πλειονότητα αυτών πού εκτέθηκαν, όχι μόνο στό Βιετνάμ αλλά και από τις διάφορες γεωργικές χρήσεις του ζιζανιοκτόνου, είναι άρσενικοί και άν ή διοξίνη προκαλεί πράγματι ανάπηρα παιδιά αυτών πού εκτέθηκαν, τότε τό πρόβλημα παίρνει τρομερές διαστάσεις.

Τό ότι προκαλεί ή διοξίνη μεταλλάξεις έχει άποδειχθεί στό βακτήριο *Salmonella* και άλλα βακτήρια, αλλά στό ποντίκια τά πειράματα είναι πανάκριβα και άκόμη δέν έχουν έπιβεβαιωθεί. Η άπόδειξη ότι προκαλεί καρκίνο είναι πιά σταθερή και είχε πιστοποιηθεί γιά πρώτη φορά από έναν γιατρό του Άνσί T.T. Tung, πού νοσήλευσε πολλά θύματα στό Βιετνάμ. Οι μελέτες του J. Allen στό Πανεπιστήμιο του Wisconsin Medical School σέ ποντίκια έδειξαν ότι 38% παρουσιάζουν όγκους (23 από τά 60), ένώ άλλα 50 πού ανατράφηκαν μέ τροφή έλεύθερη από διοξίνη δέν παρουσίασαν όγκους.

Έκείνο πού είναι σημαντικό από τις μελέτες είναι ότι απαιτείται μικρή ποσότητα διοξίνης, 1/10.000 του θάρους του σώματος των ποντικιών, και γιά ένδικα χοιρίδια 1/10<sup>9</sup> του θάρους τους.

## Ύπάρχει λύση γιά τά πυρηνικά κατάλοιπα;

R. Roy, The Sciences, Μάιος 79, σ. 12.

Τό θέμα των καταλοίπων από τά πυρηνικά έργοστάσια είναι ένα από τά πιά σημαντικά γιά όλους εκείνους πού αντιδρούν στήν παραγωγή ενέργειας από πυρηνικά εργοστάσια. Ο R. Roy μέ τό άρθρο του «Nuclear Wastes: a solid solution, στό περιοδικό The Sciences, τής Άκαδημίας Έπιστημών τής Νέας Ύόρκης, ισχυρίζεται ότι ή σημερινή τεχνολογία κατάφερε νά βρει λύσεις στό πρόβλημα μέ τήν στερεοποίησή τους και τήν άσφαλή άποθήκευση.

Στό παρελθόν τά πυρηνικά κατάλοιπα (διαλυτικά, νερό, μάζες πυρηνικών ύπολειμμάτων, ρούχα και έξαρτήματα μηχανών) άποθηκεύονταν σέ άστάλινα ή τοιμεντένια δοχεία πού πολλά από αυτά ρίχνονταν

στή θάλασσα. Με την αύξηση του όγκου των πυρηνικών καταλοίπων το πρόβλημα έγινε όξύτερο και πολλά από τα δοχεία έπαθαν ρωγμές με αποτέλεσμα να ξεφύγουν στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες ισχυρών ραδιενεργών στοιχείων.

Εδώ και αρκετά χρόνια στο έρευνητικό κέντρο Harwell της Άγγλιας άρχισαν να στερεοποιούν τα υγρά κατάλοιπα αναμιγνύοντάς τα με γυαλί (glass «Frit») και λυώνοντάς τα μαζί μέσα σε μεγάλα άτσάλινα δοχεία φτιάχνοντας ένα μονολιθικό κομμάτι γυαλιού. Οι ΗΠΑ και η Γαλλία άκολούθησαν τον ίδιο δρόμο, έτσι ώστε από το 1977 οι κυριώτερες πυρηνικές χώρες να φτιάχνουν φωσφορικά ή πυρηνικά γυάλινα κομμάτια με τα υγρά πυρηνικά κατάλοιπα.

Τώρα το δεύτερο ερώτημα είναι: πού θά μπορούσαμε να αποθηκεύσουμε με ασφαλή τρόπο τα στερεά αυτά; Με πολύ λίγες άμφισβητήσεις, οι περισσότεροι πυρηνικοί επιστήμονες - γεωλόγοι δέχονται ότι παλιά άλατωρυχεία θαθίς τρύπες σε βράχους άλατιού είναι ο καλύτερος τρόπος. Η πρώτη προσπάθεια να αποθηκευθούν πυρηνικά κατάλοιπα σ' ένα παλιό άλατωρυχείο στο Lyons του Κάνσας κατέληξε σε φιάσκο. Το άρυχείο ήταν γεμάτο από τρύπες (boreholes).

Ένα άλλο σημαντικό έπιχείρημα πού αναλύει ο συγγραφέας είναι ότι η πιό μεγάλη φασαρία από τις άργανώσεις ενάντια στα πυρηνικά έργοστάσια γίνεται για τις ειρηνικές χρήσεις της πυρηνικής ένεργειας, ενώ το 95% των πυρηνικών καταλοίπων πού υπόκεινται σε αναμόρφωση και γίνονται έτσι επικίνδυνα για άποθήκευση είναι των πυρηνικών όπλων. Έκει όμως σε όλες τις χώρες, υπάρχει για λόγους έθνικής άσφαλείας πλήρη μυστικότητα και το κοινό δέν ξέρει άπολύτως τίποτα για τον τρόπο άποθηκεύσεως και τα προβλήματα πού παρουσιάζονται.

Το πρόβλημα της άσφάλειας για τα πυρηνικά κατάλοιπα έχει δύο βασικά μέρη. Πρώτο, υπάρχει η «πηγή» της ραδιενέργειας. Ξεκινάει από το σημείο πού τα υγρά ή στερεά κατάλοιπα βγαίνουν από την διεργασία των έμπορικων έργοστασίων παραγωγής ένεργειας ή των πυρηνικών όπλων. Μετά υπάρχει η διαδικασία της στερεοποίησης σ' ένα έργοστάσιο και τελικά βγαίνουν με το μακροχρόνιο πρόβλημα της «στερεάς μορφής κατάλοιπα». Η «πηγή» αυτή ραδιενέργειας είναι διαφορετική από την πρώτη, γιατί είναι μικρού όγκου και μπορεί οικονομικά και τεχνολογικά να τακτοποιηθεί. Το δεύτερο, μέρος, πού είναι της «άπομόνωσης του συστήματος», ώστε να μās προστατεύσει από την άκτινοβολία πού επί χιλιάδες χρόνια θά εκπέμπεται από τα όριστικά άποθηκευμένα κατάλοιπα.

Όστόσο, όπως αναφέρει ο συγγραφέας η στερεοποιημένη μορφή με τους 42 πιό ραδιενεργούς πυρήνες των στοιχείων μπορεί να άναμιχθεί με τοιμέντο και άδρανη μέταλλα όπως ο μόλυβδος και να θαφτεί. Το υλικό αυτό μπορεί να περιβληθεί με μεταλλικό ή κεραμικό περίβλημα και τελικά να άποθηκευτεί μέσα σ' ένα στρώμα άπορροφητικών υλικών πού θά μειώσει σε μεγάλο βαθμό την έκπομπή ραδιενέργειας. Μέχρι σήμερα οι ΗΠΑ και η Σ. Ένωση έχουν άποθηκεύσει τα «ένδιάμεσα» πυρηνικά κατάλοιπα δημιουργώντας

μιά «λάσπη» των υγρών καταλοίπων με τοιμέντο ή πηλό σε μερικές περιοχές πού έχουν έπιλεγεί με προσοχή. Ο τρόπος αυτός είναι αρκετά φτηνός αλλά όχι και ο άσφαλέστερος.

### Τό συμπόσιο των Ένωμένων Έθνών (UNCSTD) στη Βιέννη

New Scientist 30.9.1979

Μετά από πολύμηνες προετοιμασίες τό περίφημο συμπόσιο του ΟΗΕ για την Έπιστήμη και Τεχνολογία για Ανάπτυξη άρχισε τον Αύγουστο '79 στη Βιέννη.

Έκείνο πού φαίνεται καθαρά από την άρχή του συνεδρίου, στο όποιο συμμετέχουν όλες οι χώρες του ΟΗΕ, είναι η μεγάλη διαφορά μεταξύ των πλούσιων βιομηχανικών χωρών και των χωρών του Τρίτου Κόσμου στο θέμα της έπιστήμης και της τεχνολογίας. Ένας σύντομος πίνακας από τις στατιστικές του OECD και της UNESCO Statistical Yearbook 1977 δείχνει καθαρά την κατανομή των δαπανών για έπιστήμη και τεχνολογία και του έπιστημονικού δυναμικού πού διαθέτουν οι δύο αυτοί κόσμοι.

#### ΠΙΝΑΚΑΣ

Κατανομή των δαπανών για έρευνα και ανάπτυξη (1973)	US \$	%
Σύνολο	96.4	100.0
Άναπτυγμένες χώρες	93.8	97.1%
Ύπανάπτυκτες και Άναπτυσσόμενες	2.8	2.9%
Κατανομή έπιστημόνων (R & D έπιστήμονες και μηχανικοί) (1973)	χιλιάδες	%
Άναπτυγμένες χώρες	1990	87.4
Ύπανάπτυκτες και Άναπτυσσόμενες	288	12.6
Φοιτητές στα πανεπιστήμια (1975)	χιλιάδες	%
Άναπτυγμένες	26.915	71.6
Ύπαν.& Άναπτ.	10.657	28.4
Φοιτητές για 10.000 κατοίκους	1960	1976
Άναπτυγμένες	100	230
Ύπαν.& Άναπτ.	15	38

Άπό τις στατιστικές αυτές φαίνεται καθαρά ότι παρά τον μεγάλο αριθμό φοιτητών και έπιστημόνων, πού όμως είναι μικρότερος από τις άναπτυγμένες χώρες, οι ύπανάπτυκτες και άναπτυσσόμενες χώρες δαπανούν μόνο τό 2.9% των συνολικών δαπανών στην έπιστήμη και την τεχνολογία αφήνοντας τό μονοπώλιο των έρευνών και της νέας τεχνολογίας στην δεκάδα των προηγμένων τεχνολογικά χωρών. Μιά άκόμη συνέπεια είναι και η άπομύζηση του έπιστημονικού και τεχνικού δυναμικού των ύπανάπτυκτων χωρών από τις άναπτυγμένες.



Από τό συνάδελφο καί γιατρό Άναστάσιο Κοβάτση, Γεν. Γραμματέα τών συνεδρίων Τοξικολογίας 1980, πήραμε τό παρακάτω γράμμα:

Συνάδελφοι,

Τόν Αύγουστο του 1980 θά γίνον στή Θεσσαλονίκη δύο συνέδρια πού άφορούν τούς δυό μεγάλους κλάδους τής Χημείας καί τής Ιατρικής Τοξικολογίας, μέ όλες τίς προεκτάσεις καί ύποδιαιρέσεις τους.

Η πρόσκληση γιά συμμετοχή στά συνέδρια αυτά γίνεται γιά νά σάς δοθεί ή εύκαιρία νά δήτε τή χημική ουσία άπό μία νέα διάσταση πού άφορά τή βλαπτικότητα τής στόν άνθρωπο καί τό περιβάλλον. Στά συνέδρια θά παρουσιασθούν καί θά συζητηθούν έρευνες καί άπόψεις πάνω στίς χημικές τοξικές ούσίες καί τούς δηλητηριασμένους καί θά σκιαγραφηθούν οι προοπτικές καί σχεδιασμοί γιά τήν αντιμετώπιση του τεράστιου αυτού θέματος πού τελευταία έγινε πιεστικό γιά τήν Έλληνική καί Παγκόσμια Χημική Βιομηχανία καί πραγματικότητα.

Ο κάθε χημικός όπου κι άν εργάζεται, θά έχει νά άκούσει καί νά πει κάτι ενδιαφέρον γιά τή δουλειά του καί άς μή διστάσει νά παρουσιάσει στά συνέδρια τής Θεσσαλονίκης ότιδήποτε μελέτησε, έρευνήσε, παρατήρησε ή αντιλήφθηκε καί τό όποιο νά άφορά τή σχέση τής χημικής ούσίας μέ τήν βλαπτικότητα τής. Άκόμη καί μία μικρή παρατήρηση γιά τήν επίδραση μιås χημικής ούσίας στούς εργάτες ή τό περιβάλλον ή στόν προσδιορισμό τής είναι εύπρόσδεκτη νά άκουστεί γιατί αυτή μπορεί νά γίνει άπαρχή μιås γενικώτερης έρευνας καί μελέτης. Άς μή μάς τρομάζει ή διεθνής συμμετοχή, στά συνέδρια αυτά κορυφαίων Τοξικολόγων καί ειδικών άπ' όλο τόν κόσμο. Ο κάθε έπιστήμονας έχει τή θέση του, καί τό ξεκι-

Στή στήλη αυτή δημοσιεύονται πληροφοριακά στοιχεία γιά συνέδρια, συμπόσια, σεμινάρια καί άλλες παρεμφερείς έκδηλώσεις πού γίνονται είτε στήν Ελλάδα είτε στό έξωτερικό καί πού μπορεί νά ενδιαφέρουν τούς συναδέλφους. Γιά περισσότερες πληροφορίες οι συνάδελφοι μπορούν νά άπευθύνονται στή βιβλιοθήκη τής ΕΕΧ.

Όπως είναι φυσικό, ή στήλη αυτή δέν μπορεί νά καλύψει έντελώς τόν τομέα, μέ τόν όποιο άσχολείται. Μέ χαρά λοιπόν, θά δημοσιεύει ανάλογα στοιχεία, πού μπορούν νά τής διαθέτουν οι συνάδελφοι χημικοί.

νημα τής Χημικής Τοξικολογίας στόν τόπο μας είμαι βέβαιος, ότι θά γίνει άπό τά συνέδρια αυτά. Η ένεργή συμμετοχή τών Έλλήνων Χημικών σίγουρα θά βοηθήσει στή συνειδητοποίηση τής ανάγκης δημιουργίας έδρας Χημικής καί Βιομηχανικής Τοξικολογίας, πού τή θεωρούμε άπαραίτητη στίς σημερινές συνθήκες άνάπτυξης.

Ιδιαίτερη σημασία γιά τούς χημικούς τής βιομηχανίας έχει ή ειδική συζήτηση στρογγυλής τράπεζας πού θά όργανωθεί μέ τή συνεργασία τής ΕΕΧ μέ γενικό τίτλο «τοξικές χημικές ούσίες καί Έλληνική πραγματικότητα» πού θά περιλαμβάνει 10λεπτες παρουσιάσεις άπό 5-6 ειδικούς σέ θέματα νομικά, χημικά, τοξικολογικά, βιομηχανικά, περιβαλλοντικά καί γενικά, μέ έπακόλουθη συζήτηση γιά τήν ποικιλή εύθύνη του χημικού βιομηχανίας στήν καταστράτηγηση τών νόμων άπό τή βιομηχανία πού εργάζεται.

Έπαναλαμβάνω καί τονίζω ότι, όποιαδήποτε ένεργητική συμμετοχή, έστω καί μέ τή μορφή έρώτησης, είναι έπιθυμητή καί ό κάθε χημικός έχει θέση στά συνέδρια αυτά, δεδομένου ότι κάθε χημικό μόριο μπορεί νά είναι μία τοξική ούσία γιά μάς καί τό περιβάλλον.

Είναι καιρός νά αρχίσουμε νά βλέπουμε τό χημικό μόριο σάν μία ζωντανή ένωση πού δρά όχι μόνο χημικά αλλά καί βιολογικά.

Οί σύλλογοι Χημικών Βιολόγων καί Χημικών Βιομηχανίας ιδιαίτερα προσκαλούνται στά παραπάνω συνέδρια, καί ή ένεργή συμμετοχή τους θά δώσει μία νέα διάσταση στήν έρευνα καί ενδιαφέροντά τους.

## ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Ύστερα άπό πρόσκληση του Δήμου Φαλήρου, ή έπιτροπή περιβάλλοντος τής ΕΕΧ συμμετείχε μέ τό μέλος τής Μ. Άγγελίδη σέ συζήτηση πού έγινε στίς 2/9/79 μέ θέμα «Η ρύπανση στό Σαρωνικό».

Τήν έκδήλωση είχαν όργανώσει έκπολιτιστικοί σύλλογοι καί σωματεία ύπό τήν αιγίδα του Δήμου Φαλήρου.

Σάν όμιλητές έκτός άπό τήν ΕΕΧ συμμετείχαν τό ΤΕΕ, ό Ιατρικός Σύλλογος Πειραιώς καί ό Δικηγορικός Σύλλογος Άθηνών. Τήν έκδήλωση άνοιξε ό Δήμαρχος Φαλήρου καί χαιρετισμούς άπηύθυναν πολιτικά κόμματα.

Όλοι οι όμιλητές τόνισαν τήν κρίσιμη κατάσταση στήν όποια βρίσκεται άπό πλευράς ρύπανσης ό Σαρωνικός κόλ-

πος. Κοινή πρόταση όλων ή δημιουργία ενός ενιαίου φορέα γιά τήν προστασία του περιβάλλοντος καθώς καί ή ανάγκη λήψεως άμεσων μέτρων γιά τόν άποχευτικό άγωγό του Κερασινίου. Επίσης οι όμιλητές αναφέρθηκαν στίς βιομηχανικές έγκαταστάσεις τής Έλευσίνας καί στά προβλήματα πού αυτές δημιουργούν.

Ειδικότερα στήν όμιλία του ό εκπρόσωπος τής έπιτροπής περιβάλλοντος τής ΕΕΧ αναφέρθηκε στούς ρυπαντές πού καταλήγουν στό Σαρωνικό δηλ. στίς όργανικές ούσίες (άστικά λύματα) καί στά βαρέα μέταλλα (βιομηχανικά απόβλητα). Έπισήμανε τήν έλλειψη συστηματικής μελέτης του προβλήματος άπό τήν πλευρά τών άρμοδίων φορέων καί τόνισε τούς κινδύνους πού διαγράφονται γιά τή διατήρηση τής ισορροπίας του οικοσυστήματος στό Σαρωνικό κόλπο καί τίς έπιπτώσεις στόν πληθυσμό τής Άθήνας.

Η συζήτηση ύπήρξε έπικοινωνιακή καί συγκέντρωσε τό ενδιαφέρον μεγάλου άριθμού κατοίκων τής περιοχής.

## ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΟ SMOG

του Σωτήρη Δ. Γκλαβά\*

### Γενικά

Από την «άρχή» του χρόνου μέχρι το 1900 ο πληθυσμός της γης έφτασε στα 1,7 δισεκατομμύρια, το 1974 έγινε 3,9 δισεκατομμύρια και για το 2000 προβλέπεται να φτάσει τα 7 δισεκατομμύρια. Ταυτόχρονα με την αύξηση του πληθυσμού έχουμε και αύξηση του εθνικού εισοδήματος όλων γενικά των χωρών. Ο Cook<sup>1</sup> συσχέτισε την αύξηση του κατά κεφαλή εισοδήματος με την κατανάλωση ενέργειας και βρήκε ότι η σχέση είναι άπλη ανάλογη, με συντελεστή αναλογίας εξαρτώμενο από τους οικονομικούς στόχους της κάθε χώρας. Αν δεχτούμε ότι αύξηση του κατά κεφαλή εισοδήματος σημαίνει βελτίωση των συνθηκών ζωής, δεχόμαστε ταυτόχρονα ότι καλύτερες συνθήκες ζωής σημαίνει μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας. Αυτή η κατανάλωση της ενέργειας σχετίζεται άμεσα με τη ρύπανση του αέρα, με τη ρύπανση του περιβάλλοντος γενικότερα.

Ο κόσμος των βιομηχανικά αναπτυγμένων χωρών άρχισε να ενδιαφέρεται μαζικά για το περιβάλλον του από τα τέλη της δεκαετίας του '60. Ήπεισόδια ένδεικτικά του προβλήματος για τον αέρα υπάρχουν από το 1930, όταν μέσα σε τρεις μέρες πέθαναν στην πεδιάδα Meuse του Βελγίου 63 άτομα, δέκα φορές περισσότερα από το συνηθισμένο. Το πιο σημαντικό απ' αυτά τα επεισόδια ήταν εκείνο του Λονδίνου το 1952, όταν μεταξύ 5-8 Δεκεμβρίου πέθαναν 3900 άνθρωποι περισσότεροι από το κανονικό, σαν αποτέλεσμα της αύξησης της καπνομίχλης που προέρχονταν από το κάψιμο του άνθρακα με αποτέλεσμα αυξημένες συγκεντρώσεις SO<sub>2</sub> και αιθάλης στον αέρα.

Υπάρχουν βασικά δύο διαφορετικά είδη smog<sup>2</sup>, του τύπου του Λονδίνου όπου το smog είναι αναγωγικό και του τύπου του Λός Άντζελες που είναι οξειδωτικό. Έδω θα ασχοληθούμε με το οξειδωτικό smog που υπάρχει και στη χώρα μας - στην Αθήνα είναι προφανές - αλλά και σ' όλα σχεδόν τα αστικά κέντρα του κόσμου.

Οι σημερινές νομοθεσίες ρύπανσης του αέρα, αναφέρονται στην παρουσία ουσιών-ρυπαντών που μπορούν να βλάψουν τον άνθρωπο, τα φυτά και τα ζώα ή ακόμη την ιδιοκτησία ή τέλος να παρεμποδίσουν την ευχαρίστηση της ζωής γενικά.

Ρυπαντές της ατμόσφαιρας θεωρούνται μία σειρά από ουσίες ή μίγματα ουσιών όπως, υδρογονάνθρακες, ενώσεις του θείου, του αζώτου, των αλογόνων, άλλες οργανικές ενώσεις, ραδιενεργές ουσίες και τέλος διάφορες άλλες ουσίες με διάμετρο σωματίων από 0,1-10 μ., που αποτελούν τα λεγόμενα αιωρούμενα σωματίδια.

Ορίζουμε το φωτοχημικό smog σαν την παραγωγή οξειδωτικών ουσιών που προσβάλλουν το ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα, με συμπτώματα έρεθισμό του λαιμού, πόνο σε βαθιές εισπνοές, βήχα, που μειώνουν τη φυσική απόδοση και που προκαλούν δύσπνοια, πονοκεφάλους και τέλος έρεθισμό των ματιών. Για τα ζώα έχει βρεθεί ότι ελαττώνουν την αντίστασή τους σε βακτηριακές μολύνσεις, προκαλούν μορφολογικές ανωμαλίες στο αναπνευστικό τους σύστημα και πιθανόν να προκαλούν γενετικές ανωμαλίες. Στα φυτά προκαλούν αύξηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης, κάψιμο των φύλλων, αύξηση της φυλλόπτωσης, ελάττωση της ανάπτυξης του φυτού και ακόμη το θάνατό τους. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του φωτοχημικού smog είναι η ελάττωση της ορατότητας, η οποία συνδέεται και με άλλους ρυπαντές.

### Πηγές Πρωτευόντων Ρυπαντών<sup>3</sup>

Οι ενώσεις που θεωρούνται υπεύθυνες για τη δημιουργία του φωτοχημικού smog - οι λεγόμενοι πρωτεύοντες ρυπαντές - είναι οι «υδρογονάνθρακες» και τα οξειδία του αζώτου. Ο όρος «υδρογονάνθρακες» περιλαμβάνει και τις αλδεΐδες και τις κετόνες.

Οι «υδρογονάνθρακες» που μπαίνουν στον αέρα από φυσικές πηγές είναι σχεδόν αποκλειστικά το μεθάνιο και τα τερπένια. Το μεθάνιο σχηματίζεται στα έλη, σε υγρές τροπικές περιοχές και από τη βιολογική διάσπαση οργανικής ύλης, ενώ τα τερπένια προέρχονται από τα κωνοφόρα δάση, κτλ. Οι «υδρογονάνθρακες»<sup>4</sup> που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες αποτελούν περίπου το 5% του συνόλου των εκπεμπομένων στην ατμόσφαιρα «υδρογονανθράκων» και είναι σε διαφορετική μορφή από το μεθάνιο και τα τερπένια. Οι κύριες πηγές των «υδρογονανθράκων» ανθρώπινης προέλευσης, για τις βιομηχανικές χώρες, είναι κατά 20-40% η καύση πετρελαιοειδών για μεταφορές, 15-25% άλλες καύσεις, 10-20% εξάτμιση διαλυτών, ~10% εξάτμιση πετρελαιοειδών και απώλειες στη μεταφορά του, 3-7% από βλητά διυλιστηρίων, κτλ.

Τα οξειδία του αζώτου<sup>4</sup> που ενδιαφέρουν τη ρύπανση του αέρα είναι το NO και NO<sub>2</sub>. Η ανθρώπινη συνεισφορά στις φυσικές πηγές αποτελεί περίπου το 7%. Οι πιο σημαντικές ανθρώπινες πηγές είναι οι καύσεις άνθρακα για βιομηχανικές διεργασίες και παραγωγή ενέργειας (~45%) και οι καύσεις πετρελαιοειδών κυρίως για μεταφορές (~53%). Στις υψηλές θερμοκρασίες καύσεων σχηματίζεται NO με άμελη-τά ποσά NO<sub>2</sub>.

Οι συγκεντρώσεις βέβαια με τις οποίες βρίσκονται οι παραπάνω ενώσεις στον αέρα, καθορίζονται και από τους τρόπους απομάκρυνσης τους απ' αυτόν, με κυριότερο τρόπο την έκπλυσή τους από το νερό της βροχής.

\* Χημικός, Ph. D.

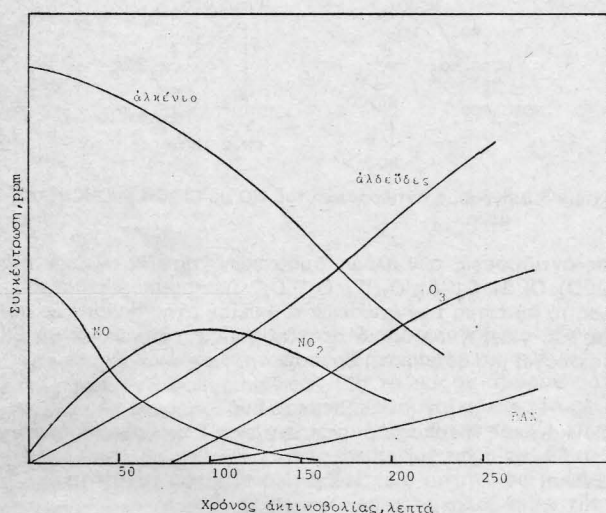
Έπιμελητής Έργαστηρίου Άνοργάνου Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

**Άλλοι Ρυπαντές**

Έκτός από τους «υδρογονάνθρακες» και τα όξειδια του άζωτου άλλοι πρωτεύοντες ρυπαντές είναι τα CO, SO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>ClH<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub> τα διάφορα Freons, DDT, dieldrin, άλλα έντομοκτόνα, κ.τ.λ. Στους δευτερεύοντες ρυπαντές που έχουν προσδιοριστεί στον αέρα βρίσκουμε το O<sub>3</sub>, το PAN και άλλα υπεροξειδία.

**Μηχανισμός**

Για να εξηγηθεί ο ρόλος των πρωτευόντων ρυπαντών και ο τρόπος σχηματισμού των δευτερευόντων έχουν γίνει πειράματα με συνθήκες κατά το δυνατό ατμοσφαιρικές. Το Σχήμα 1 μας δίνει τα αποτελέσματα ενός τέτοιου πειράματος και παριστάνει τη φωτόλυση ενός αλκενίου παρουσία NO και ίχνων NO<sub>2</sub>.



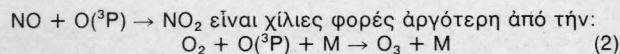
Σχήμα 1 Φωτόλυση αλκενίου παρουσία NO και με ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Τά κύρια χαρακτηριστικά του Σχήματος 1 είναι αρχικά (πρώτα 50') ή μετατροπή του NO προς NO<sub>2</sub> και η κατανάλωση του υδρογονάνθρακα. Ταυτόχρονα παρατηρείται και σχηματισμός μικρών ποσοτήτων αλδευδών. Στα επόμενα 50' έχει εξαφανιστεί σχεδόν όλο το NO ενώ το NO<sub>2</sub> έχει φτάσει τη μεγαλύτερη τιμή του. Ήδη έχει αρχίσει ο σχηματισμός των οξειδωτικών O<sub>3</sub> και PAN (CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) που αργότερα παίρνουν σημαντικές τιμές καθώς ή συγκέντρωση του NO τείνει προς το μηδέν.

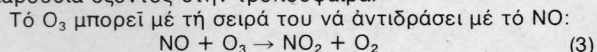
Η ποσοτική μετατροπή του NO προς NO<sub>2</sub> δεν μπορεί να εξηγηθεί από την αντίδραση  $NO + 1/2 O_2 \rightarrow NO_2$  στο χρόνο των 50' και για τις μικρές συγκεντρώσεις του NO. Μπορεί όμως να σχηματίσει ίχνη NO<sub>2</sub> απαραίτητα για το ξεκίνημα της δημιουργίας του smog, αφού ούτε το NO, ούτε το αλκένιο, ούτε το N<sub>2</sub>, ούτε το O<sub>2</sub> απορροφούν ακτινοβολία (λ > 290 nm). Το NO<sub>2</sub> απορροφώντας αυτή την ακτινοβολία φωτοδιίσταται:



Η αντίδραση (1) είναι από τις πιο σημαντικές στην εξέλιξη του φωτοχημικού smog, γιατί εισάγει στην ατμόσφαιρα τα δραστικά άτομα του οξυγόνου. Τα άτομα αυτά μπορούν να αντιδράσουν με το NO και να ξανασχηματίσουν το NO<sub>2</sub>. Αυτή όμως ή αντίδραση



Η αντίδραση (2) ευνουείται ακόμη από τη συγκέντρωση του O<sub>2</sub> με αποτέλεσμα ή οξειδωση του NO προς NO<sub>2</sub> με O(^3P) να είναι άσημαντη. Με την αντίδραση (2) εξηγείται ή παρουσία όζοντος στην τροπόσφαιρα.



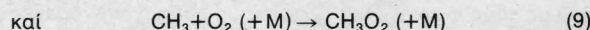
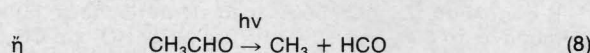
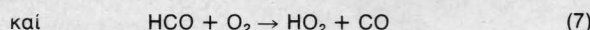
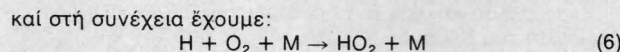
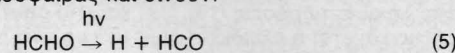
Τό σύστημα των αντιδράσεων (1), (2), και (3) μας δίνει σέ πρώτη προσέγγιση ή συγκέντρωση του O<sub>3</sub> στα πρώτα ~500 μέτρα της τροπόσφαιρας που είναι:

$$[O_3] = k_1 [NO_2] / k_3 [NO] \quad (4)$$

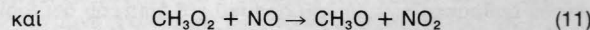
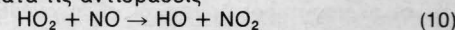
όπου ή k<sub>1</sub> σχετίζεται με την ένταση της ήλιακής ακτινοβολίας για τά μήκη κύματος από 290-400nm, την περιοχή δηλαδή όπου είναι δυνατή ή φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub> και k<sub>3</sub> είναι ή σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (3). Για γωνία ζενίθ του ήλιου z=40° έχουμε k<sub>1</sub>/k<sub>3</sub> = 0.021 ppm<sup>5</sup> και παίρνοντας [NO<sub>2</sub>] / [NO] = 0,3 (τυπική τιμή του λόγου [NO<sub>2</sub>] / [NO] στον αέρα στις 6:00 ώρα τό πρωί), έχουμε [O<sub>3</sub>] < 0,01 ppm. Οί παρατηρούμενες όμως στα αστικά κέντρα, με την πρόοδο της μέρας τιμές του όζοντος κυμαίνονται περί τά 0,1ppm, έχουν όμως μετρηθεί τιμές μέχρι 0,6ppm, με τό μέγιστο γύρω στις 12:00 τό μεσημέρι. Θά πρέπει λοιπόν να δικαιολογήσουμε λόγους [NO<sub>2</sub>] / [NO] πολύ μεγαλύτερους από 0,3, ή να εξηγήσουμε διαφορετικά ή μετατροπή του NO προς NO<sub>2</sub>.

Στήν ατμόσφαιρα εκλύονται αλδεΐδες, κετόνες, όξέα κτλ. ως προϊόντα καύσεων. Από τις αλδεΐδες που είναι και οι σπουδαιότερες απ' αυτά τά προϊόντα, πιο σημαντικές είναι ή φορμαλδεΐδη και ή άκεταλδεΐδη.

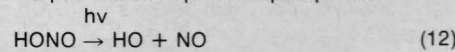
Οί αλδεΐδες αυτές φωτολύονται από την ήλιακή ακτινοβολία της τροπόσφαιρας και δίνουν:



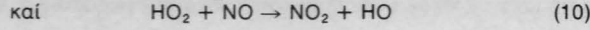
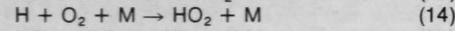
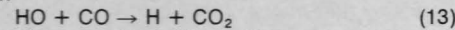
με τις αντιδράσεις (5), (6), (7), (8) και (9) βάλαμε στή χημεία της τροπόσφαιρας τά δραστικά χημικά είδη HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Οί ρίζες αυτές παίζουν σημαντικό ρόλο στή μετατροπή του NO προς NO<sub>2</sub> κατά τις αντιδράσεις<sup>6,7</sup>

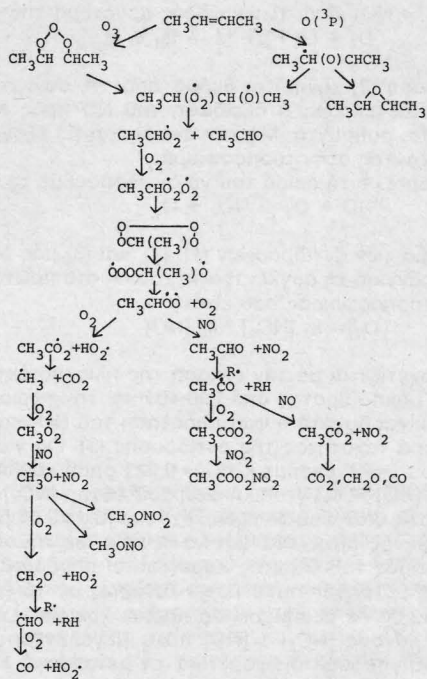


Μιά άλλη ένωση μεγάλης σπουδαιότητας στή χημεία της ατμόσφαιρας είναι ή HONO που φωτολυόμενη δίνει:



Η αντίδραση (12) είναι πολύ σημαντική γιατί παράγει τό 90% των δραστικών ριζών HO στον αέρα. Η ρίζα αυτή μπορεί να οξειδώσει τό NO προς NO<sub>2</sub> κατά τό σχήμα που πρότεινε ό Heicklen<sup>8</sup>

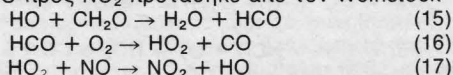




Σχήμα 2 Διάγραμμα αντιδράσεων του O<sub>3</sub> και O(<sup>3</sup>P) με CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>3</sub> στον αέρα.

επειδή οι αντιδράσεις (13), (14) και (10) αποτελούν αλυσίδα, επιτυγχάνεται η οξειδωση αρκετών μορίων NO, ανάλογα με τό μήκος της αλυσίδας.

Ένας άλλος κύκλος αντιδράσεων των ριζών HO για την οξείδωση του NO προς NO<sub>2</sub> προτάθηκε από τον Weinstock<sup>9</sup>



καί Η φωτόλυση των αλδευδών κατά τις αντιδράσεις (5) και (8) παράγει τό 30% του συνόλου των ριζών HO<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, τό υπόλοιπο προέρχεται από τις αντιδράσεις των O, O<sub>3</sub> και HO με τούς φωτοχημικά δραστικούς «υδρογονάνθρακες».

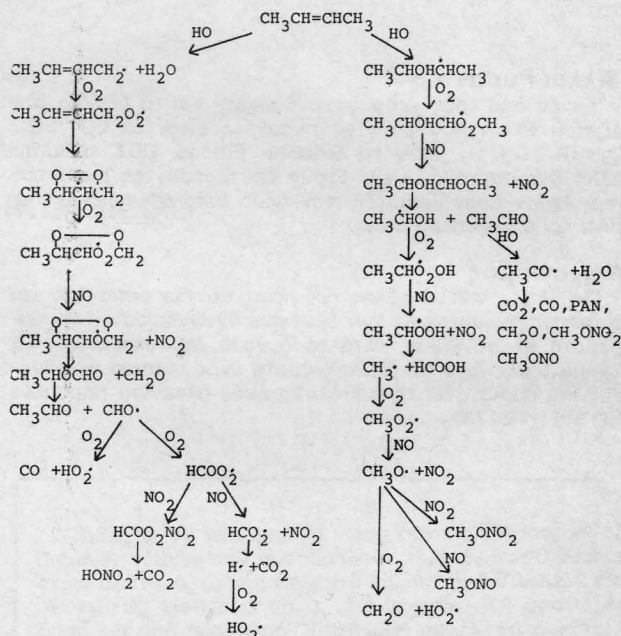
Φωτοχημικό smog δέν προκαλούν όλοι οι «υδρογονάνθρακες». Ο Πίνακας Ι<sup>10</sup> μās δίνει τις σχετικές σταθερές ταχυτήτων του O(<sup>3</sup>P) και HO με διάφορους «υδρογονάνθρακες».

Από τόν Πίνακα Ι βγάζουμε δύο συμπεράσματα, πρώτο ότι οι περισσότεροι δραστικοί υδρογονάνθρακες είναι οι όλεφίνες και άπ' αυτές εκείνες πού έχουν ύποκατάστατες στους άνθρακες του διπλού δεσμού και δεύτερο ότι ή ρίζα HO είναι γενικά δραστικότερη του O(<sup>3</sup>P), ενός εξαιρετικά δραστικού είδους.

Οι αντιδράσεις των χημικών ειδών O(<sup>3</sup>P), HO και του O<sub>3</sub> με ένα δραστικό υδρογονάνθρακα τόν CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>3</sub>, δίνονται από τά Σχήματα 2 και 3<sup>11</sup>.

Οι αντιδράσεις αυτές εξηγούν τό σχηματισμό πολλών ενώσεων πού παρατηρούνται στό φωτοχημικό smog, δέν είναι όμως πειραματικά επιβεβαιωμένα όλα τά στάδια αυτών των σχημάτων.

Είναι φανερό από τά παραπάνω ότι τό σύστημα των αντιδράσεων πού συμμετέχουν στό φωτοχημικό smog είναι εξαιρετικά πολύπλοκο. Προσπαθήσαμε νά δώσουμε μιά ποιοτική μάλλον εικόνα και γι' αυτό τό λόγο δέν περιλάβαμε



Σχήμα 3 Διάγραμμα αντιδράσεων του HO με CH<sub>3</sub>CH = CHCH<sub>3</sub> στον αέρα.

τις αντιδράσεις των άλλων δραστικών χημικών ειδών όπως O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S), O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ), O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>. Δέν συμπεριλάβαμε τέλος τό σύστημα των ενώσεων του θείου στην παραπάνω συζήτηση γιατί ή σπουδαιότητά τους είναι τέτοια πού νά δικαιολογεί μιά ξεχωριστή έργασία.

Πίνακας Ι

Συγκριτικός Πίνακας Δραστηκότητων «Υδρογονανθράκων»

Ένωση	Σχετική σταθερά ταχύτητας	
	k <sub>O</sub>	k <sub>HO</sub>
CH <sub>4</sub>	6,2×10 <sup>-7</sup>	1,6×10 <sup>-4</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,9×10 <sup>-5</sup>	4,7×10 <sup>-3</sup>
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,01	0,049
Βενζόλιο	1,6×10 <sup>-3</sup>	-
Τολουόλιο	5,7×10 <sup>-3</sup>	-
Άκετυλένιο	9,5×10 <sup>-3</sup>	2,9×10 <sup>-3</sup>
Αιθυλένιο	0,049	0,079
Προπυλένιο	0,19	0,27
1-Βουτένιο	0,25	0,60
cis-2-Βουτένιο	0,95	0,94
trans-2-Βουτένιο	1,13	1,1
Ίσοβουτένιο	1,0	1,0
2-Μεθύλ-2-Βουτένιο	3,17	1,84
CH <sub>2</sub> O	0,023	0,24
CH <sub>3</sub> CHO	0,025	0,24

Βιβλιογραφία

1. Cook, E., Sci. Amer., 225, 135 (1971).
2. Η λέξη smog προέρχεται από τις άγγλικές λέξεις smoke και fog. Αντίστοιχος επιτυχής ελληνικός όρος δέν υπάρχει.
3. Robinson, E. και Robbins, R.L., Stanford Research Institute, Final Report, «Sources, Abundance and Fate of Gaseous Atmospheric Pollutants», (1968) and Supplement (1969).

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ ΤΩΝ ΕΚΛΕΚΤΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

των **Μ.Α. Κουπάρη**  
**Κ.Η. Εύσταθίου**  
**Δ.Σ. Παπασταθόπουλου**  
καί  
**Θ.Π. Χατζηϊωάννου\***

### Εισαγωγή

Η αρχή λειτουργίας των εκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων, τα χαρακτηριστικά ποιότητας και οι διάφοροι τύποι αυτών περιεγράφησαν προηγουμένως<sup>1</sup>. Είς το παρόν άρθρον θά περιγραφούν διάφοροι αναλυτικά εφαρμογιά αυτών. Τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια ιόντων (Ε.Η.Ι.) ήσαν άγνωστα εις την χημικήν ανάλυσιν μόλις πρό μιᾶς δεκαετίας περίπου, σήμερον όμως χρησιμοποιούνται εύρως εις αὐτήν, διότι ἐπιτρέπουν τήν μέτρησιν καί τήν συνεχή παρακολούθησιν τῆς ἐνεργότητος (συγκεντρώσεως) ἐνός ὠρισμένου ἰόντος εις ἕν διάλυμα καί παρουσίᾳ ἄλλων ἰόντων. Ἐπειδή δέ ἡ χημική ἀνάλυσις ἀποτελεῖ ἀναπόσπαστον τμήμα τῆς ὅλης ἐρευνητικῆς καί ἀναπτυξιακῆς διαδικασίας εις πολλάς ἐπιστήμας καί εις τήν τεχνολογίαν, τὰ Ε.Η.Ι. ἀποτελοῦν πολύτιμον «πειραματικόν ἐργαλεῖον» εις πολλούς ἐπιστημονικούς τομείς, ὡς π.χ. εις τήν Βιοϊατρικήν ἔρευναν, τὰς Βιολογικάς ἐπιστήμας, τήν Κλινικήν Ἰατρικήν, τήν Κλινικήν Χημείαν, τήν Φαρμακευτικήν Χημείαν, τήν Ἐδαφολογίαν, τήν Γεωργικήν Χημείαν, τήν Γεωλογίαν, τήν Ὀκεανογραφίαν, τήν Χημείαν Τροφίμων, τήν Πετροχημείαν, τήν Χημείαν τοῦ περιβάλλοντος, τήν Βιομηχανίαν Πλαστικῶν κλπ. Κατά τὰ τελευταῖα ἔτη τὰ Ε.Η.Ι. χρησιμοποιοῦνται ἐν ἐκτάσει καί εις τήν βιομηχανίαν, διότι ἐπιτρέπουν τήν ταχεῖαν καί ἀδιάλειπτον παρακολούθησιν τῆς συστάσεως ἐνός διαλύματος μέ τήν βοήθειαν τοῦ παραγομένου καί μεταδιδόμενου ἠλεκτρικοῦ σήματος. Ἡ τοιαύτη ταχεῖα καί συνεχῆς πληροφόρησις δύναται νά χρησιμοποιηθῆι διά τήν διατήρησιν χαρακτηριστικῶν παραμέτρων τοῦ διαλύματος ἐντός τῆς βελτίστης περιοχῆς καί τόν ἔλεγχον τῆς ὅλης παραγωγικῆς διαδικασίας. Τὰ Ε.Η.Ι. δύναται νά χρησιμοποιηθοῦν καί ὡς ἀνιχνευταί εις τήν Χρωματογραφίαν Ἰονταλλαγῆς, ὑπό τήν προϋπόθεσιν, ὅτι τὸ ἔκλουσμα δέν περιέχει παρεμποδίζοντα ἰόντα.

Κατά τήν ἀνάπτυξιν καί τήν χρησιμοποίησιν μιᾶς μεθόδου ἀναλύσεως εις τήν ὁποίαν χρησιμοποιοῦνται Ε.Η.Ι., πρέπει νά λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν τὰ κάτωθι:

\* Ἐργαστήριον Ἀναλυτικῆς Χημείας Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

1. Εἰς τήν ἄμεσον ποτενσιομετρίαν, διά μεγαλύτεραν ἀκρίβειαν, ἢ συγκέντρωσις τῆς προσδιοριζομένης οὐσίας εις τὰ δείγματα πρέπει νά εὑρίσκειται ἐντός τῆς περιοχῆς γραμμικότητος τῶν εκλεκτικῶν ηλεκτροδίων (ἢ νά φέρεται ἐντός αὐτῆς διά κατάλληλου προεργασίας).

2. Ἐπιλέγεται τὸ κατάλληλον ζεῦγος Ε.Η.Ι. – ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς. Τὰ κριτήρια ἐπιλογῆς τῶν Ε.Η.Ι. περιεγράφησαν ἄλλοῦ<sup>1</sup>. Αἱ οὐσιώδεις ἐπιθυμηταὶ ιδιότητες ἐνός ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς εἶναι ἡ σταθερότης καί ἡ ἐπαναληπτικότης αὐτοῦ. Ἡ τιμὴ τοῦ δυναμικοῦ ἐνός ηλεκτροδίου ἀναφορᾶς συνήθως δέν ἀποτελεῖ κριτήριον διά τήν ἐπιλογὴν αὐτοῦ, ἢ σταθερότης ὁμως αὐτοῦ ὑπὸ τὰς συνθήκας τοῦ πειράματος ἀποτελεῖ βασικόν παράγοντα διά τήν ἐπιλογὴν. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται τὰ ηλεκτρόδια Ag/AgCl καί Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ἠλεκτρόδιον καλομέλανος).

3. Κατὰ κανόνα, τὸ pH τῶν διαλυμάτων ρυθμίζεται εις τήν βελτίστην περιοχὴν λειτουργίας τοῦ Ε.Η.Ι., διά κατάλληλου ρυθμιστικοῦ διαλύματος, τὸ ὁποῖον συνήθως ρυθμίζει καί τήν ἰονικὴν ἰσχύν τῶν διαλυμάτων.

4. Ἡ ἰονικὴ ἰσχὺς μ τῶν προτύπων διαλυμάτων καί τῶν δειγμάτων πρέπει νά εἶναι, κατὰ τὸ δυνατόν, ἡ αὐτή, διότι τὰ Ε.Η.Ι. μετροῦν τήν ἐνεργότητα καί ὄχι τήν συγκέντρωσιν ἐνός ἰόντος. Τοῦτο ἐπιτυγχάνεται διά προσθήκης καταλλήλου ἀντιδραστηρίου, ὁπότε ἡ τιμὴ τοῦ συντελεστοῦ ἐνεργότητος  $f_x$  τοῦ προσδιοριζομένου ἰόντος εἶναι πρακτικῶς ἡ αὐτὴ εις ὅλα τὰ μετρούμενα διαλύματα καί, ὡς ἐκ τούτου, ὑπάρχει γραμμικὴ σχέσις μεταξύ ἐνεργότητος  $a_x$  τοῦ ἰόντος καί τῆς συγκεντρώσεως  $C_x$  αὐτοῦ ( $a_x = f_x C_x$ ).

5. Ἐάν μέρος τοῦ προσδιοριζομένου ἰόντος εὑρίσκειται ὑπὸ μορφήν συμπλόκων εις τὸ δεῖγμα καί ἐπιδιώκεται ὁ προσδιορισμὸς τῆς ὅλικῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ καί ὄχι τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἐλευθέρου ἰόντος, τήν ὁποίαν καί μόνον μετρᾷ τὸ Ε.Η.Ι., ἐπιβάλλεται ἡ προκατεργασία τοῦ δείγματος διά τήν ἀπελευθέρωσιν τοῦ ἰόντος (βλέπε ἠλεκτρόδιον φθοριούχων σελ. 49)

6. Κατά τήν ἀνάπτυξιν μιᾶς νέας μεθόδου ἀναλύσεως ἐπιβάλλεται ὁ καθορισμὸς τῶν μεγίστων ἐπιτρεπομένων ὀρίων διά τὰς ἐνεργότητος (συγκεντρώσεως) τῶν παρεμποδίζόντων ἰόντων. Ἐάν ἡ συγκέντρωσις ἐνός παρεμποδίζοντος ἰόντος εις ἕν δεῖγμα εἶναι μεγαλύτερα τῆς ἐπιτρεπομέ-

νης, αυτή μειούται εις τό επιτρεπτόν όριον διά καταλλήλου προκατεργασίας του δείγματος (συνήθως διά συμπλοκοποίησης ή καθίζησης).

7. Κατά την λήψιν της καμπύλης αναφοράς, ή σύστασις των προτύπων διαλυμάτων πρέπει νά είναι κατά τό δυνατόν παρομοία πρός την σύστασιν των δειγμάτων, αι πειραματικά συνθήκαι δέ (θερμοκρασία, ταχύτης αναδέυσεως κλπ.) πρέπει νά διατηρώνται σταθεραί δι' όλας τάς μετρήσεις, διότι επηρεάζουν την τιμήν της Η.Ε.Δ. του στοιχείου.

### Μέθοδοι χημικής αναλύσεως διά των Ε.Η.Ι.<sup>2-4</sup>

Αί συνήθεις μέθοδοι αναλύσεως δι' έκλεκτικόν ήλεκτροδίων διακρίνονται εις τάς άμεσους ποτενσιομετρικάς μεθόδους (άπόλυτος ή άμεσος ποτενσιομετρία), τάς ποτενσιομετρικάς όγκομετρήσεις και τάς κινητικάς μεθόδους αναλύσεως. Η επιλογή της μεθόδου διά μίαν συγκεκριμένην εφαρμογήν εξαρτάται από πολλούς παράγοντας, ως π.χ. την σύστασιν των δειγμάτων, την επιδιωκομένην ακρίθειαν, τόν διαθέσιμον χρόνον κλπ.

#### α. Άμεσοι ποτενσιομετρικά μέθοδοι (άπόλυτος ή άμεσος ποτενσιομετρία)

Η άπόλυτος ποτενσιομετρία, ήτοι ό προσδιορισμός μιάς ουσίας διά μετρήσεως του δυναμικού του ήλεκτροδίου, βασίζεται επί της ύφισταμένης γραμμικής σχέσεως μεταξύ του δυναμικού του ήλεκτροδίου (εις volts) και του λογαρίθμου της ενεργότητας του προς μέτρησιν ιόντος<sup>1</sup>, ως περιγράφεται διά της εξισώσεως

$$E = \text{σταθερόν} \pm \frac{2,303 RT}{zF} \log a \text{ ιόντος} \quad (1)$$

Αί χρησιμοποιούμεναι μέθοδοι εις την άπόλυτον ποτενσιομετρίαν είναι ή μέθοδος (τεχνική) της καμπύλης αναφοράς, ή μέθοδος της προσθήκης γνωστής ποσότητας και ή μέθοδος της μειώσεως κατά γνωστήν ποσότητα<sup>3</sup>.

Εις την μέθοδον της καμπύλης αναφοράς μετρείται τό δυναμικόν του Ε.Η.Ι. εις μίαν σειράν προτύπων διαλυμάτων του προσδιοριζόμενου ιόντος, της αύτης κατά τό δυνατόν συστάσεως πρός τά δείγματα, και κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς<sup>1</sup>, εξ αύτης δέ υπολογίζεται ή ενεργότης (συγκέντρωσις) του ιόντος εις τά άγνωστα διαλύματα βάσει των αντίστοιχων δυναμικών. Πρός επίτευξιν μεγαλυτέρας ακριθείας τά δείγματα πρέπει νά μετρώνται ενδιαμέσως μέ τά πρότυπα και νά άποφεύγεται οιαδήποτε προτίμησις εις την σειράν αναλύσεως αυτών, κατά διαστήματα δέ νά επανελέγχεται ή καμπύλη αναφοράς. Τό επί τοις εκατόν σχετικόν σφάλμα εις την άπόλυτον ποτενσιομετρίαν δίδεται υπό της σχέσεως

$$\% \text{ σφάλμα} = 100 \cdot \Delta C_i / C_i \approx 4 |z_i| \Delta E \quad (2)$$

όπου ΔΕ είναι τό σφάλμα μετρήσεως του δυναμικού εις mV και z<sub>i</sub> τό σθένος του μετρούμενου ιόντος.

Εις την μέθοδον προσθήκης γνωστής ποσότητας, τό δυναμικόν του ήλεκτροδίου μετρείται πρό και μετά την προσθήκην μικρού όγκου V<sub>s</sub> προτύπου διαλύματος συγκεντρώσεως C<sub>s</sub> του προσδιοριζόμενου ιόντος εις όγκον V<sub>u</sub> του άγνωστου διαλύματος συγκεντρώσεως C<sub>u</sub>. Υπό τάς συνθήκας αυτάς (C<sub>s</sub> ≥ 100C<sub>u</sub>, όποτε V<sub>s</sub> ≪ V<sub>u</sub>, ώστε V<sub>u</sub> + V<sub>s</sub> = V<sub>u</sub>), ή άγνωστος συγκεντρωσις C<sub>u</sub> υπολογίζεται έκ της σχέσεως

$$C_u = \frac{\Delta C}{10^{\Delta E/S} - 1} \quad (3)$$

όπου ΔC = C<sub>s</sub>(V<sub>s</sub>/V<sub>u</sub>), είναι ή αύξησις της συγκεντρώσεως, ή όποια όφείλεται εις την προσθήκην, ΔΕ είναι ή προκύπτουσα διαφορά δυναμικού (ΔΕ = |E<sub>1</sub> - E<sub>2</sub>|) και S είναι ή κλίσις της καμπύλης αναφοράς, ίση πρός 2,303 RT/zF. (Εάν τό ήλεκτρόδιον δέν άποκρίνεται κατά Nernst, ή κλίσις S προσδιορίζεται διά σειράς προτύπων διαλυμάτων). Η εξίσωσις 3 ισχύει υπό την προϋπόθεσιν ότι τά δυναμικά διαχύσεως, ό συντελεστής ενεργότητας του προσδιοριζόμενου ιόντος και ό βαθμός συμπλοκοποίησης αυτού παραμένουν σταθεροί κατ' άμφοτέρας τάς μετρήσεις του δυναμικού. Η μέθοδος επιτρέπει τόν προσδιορισμόν της όλικής συγκεντρώσεως του προσδιοριζόμενου ιόντος και όταν μέρος αυτού είναι συμπλοκοποιημένον.

Ανάλογος είναι και ή μέθοδος της μειώσεως κατά γνωστήν ποσότητα, εις την όποιαν ή συγκέντρωσις C<sub>u</sub> του προσδιοριζόμενου ιόντος μειούται κατά γνωστήν ποσότητα ΔC, διά προσθήκης καταλλήλου αντιδραστηρίου γνωστής συγκεντρώσεως, τό όποιον σχηματίζει σύμπλοκον ή δυσδιάλυτον ένωσην μετά του μετρούμενου ιόντος. Π.χ. προστίθενται ιόντα Cd<sup>2+</sup> κατά τόν προσδιορισμόν S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> κατά τόν προσδιορισμόν Pb<sup>2+</sup> κλπ. Εις την περίπτωσην αυτήν, ή άγνωστος συγκεντρωσις C<sub>u</sub> υπολογίζεται έκ της σχέσεως

$$C_u = \frac{\Delta C}{(10^{-\Delta E/S}) - 1} \quad (4)$$

Εις ώρισμένας περιπτώσεις εφαρμόζονται αι αντίστροφοι των άνωτέρω μέθοδοι, ήτοι ή προσθήκη του δείγματος είτε εις πρότυπον διάλυμα του προσδιοριζόμενου ιόντος (analate addition), είτε εις πρότυπον διάλυμα καταλλήλου αντιδραστηρίου, μετά του όποιου αντιδρά τό προσδιοριζόμενον ιόν (analate subtraction). Τό κύριον πλεονέκτημα της μεθόδου προσθήκης του δείγματος εις γνωστόν διάλυμα είναι ότι επιτρέπει την άνάλυσιν λίαν μικρών όγκων δείγματος, οι όποιοι δέν είναι δυνατόν νά αναλυθούν δι' άλλων μεθόδων, διότι δέν επαρκούν διά την κάλυψιν των άκρων των ήλεκτροδίων.

Αί μέθοδοι προσθήκης πλεονεκτούν της μεθόδου της καμπύλης αναφοράς ως πρός τό ότι δέν άπαιτούν προκατεργασίαν των μετρούμενων διαλυμάτων πρός εξίσωσιν της ιονικής ισχύος αυτών, άπαιτούν όμως ακριβή γνώσιν του παράγοντος S. Επειδή δέ ή κλίσις S πολλάκις δέν είναι ή θεωρητική κατά Nernst, άπαιτείται προσδιορισμός αύτης.

Ειδικήν περίπτωσην της άπόλυτου ποτενσιομετρίας άποτελει ή ποτενσιομετρία ίσοσταθμίσεως μηδενός (null-point potentiometry). Αύτη άποτελει παραλλαγήν της τεχνικής των γαλθανικών στοιχείων έκ διαφοράς συγκεντρώσεων<sup>1</sup> και βασίζεται εις την σύγκρισιν της συγκεντρώσεως C<sub>u</sub> του μετρούμενου ιόντος εις τό άγνωστον διάλυμα πρός την γνωστήν συγκέντρωσιν προτύπου διαλύματος του αυτού ιόντος, την όποιαν μεταβάλλομεν έως ότου λάβη τοιαύτην τιμήν C<sub>s</sub>, ώστε ή Η.Ε.Δ. του στοιχείου νά μηδενισθή, όποτε C<sub>u</sub> = C<sub>s</sub>. Η ρύθμισις της γνωστής συγκεντρώσεως δύναται νά γίνη δι' άραιώσεως ή διά προσθήκης γνωστών ποσοτήτων<sup>4</sup>.

Η άπόλυτος ποτενσιομετρία χρησιμοποιείται και εις τάς περιπτώσεις κατά τάς όποιάς άπαιτείται συνεχής παρακολούθησις της συγκεντρώσεως ενός ιόντος, όπως π.χ. κατά τά διάφορα στάδια παραγωγής ενός προϊόντος εις την βιομηχανίαν, τόν έλεγχον ρυπάνσεως αποβλήτων υδάτων κλπ. (τεχνική συνεχούς ροής, flow-through technique). Εις την τεχνικήν αυτήν χρησιμοποιείται τροποποιημένη μορφή του σώματος των Ε.Η.Ι. (κυρίως του τύπου ύγρου ιονανταλλάκτου), ώστε νά είναι δυνατή ή συνεχής ροή του δείγματος διά των ήλεκτροδίων. Μεταβολή του δυναμικού του Ε.Η.Ι. ενεργοποιεί αυτόματους διατάξεις διά την προσθήκην αντιδραστηρίων ή διακοπήν μιάς διεργασίας. Η τεχνική



αυτή χρησιμοποιείται και εις βιολογικές αναλύσεις, κατά τας οποίας χρησιμοποιούνται δείγματα μικρού όγκου ενίμενα εις σύστημα συνεχούς ροής. Τό αναπτυσσόμενον δυναμικόν καταγράφεται υπό μορφήν κορυφών. Δια τής τεχνικής αυτής δύνανται νά αξιοποιηθούν και χημικά συστήματα άπαιτούντα άναερόβιους συνθήκας.

**β. Ποτενσιομετρικά όγκομετρήσεις**

Κατά τας ποτενσιομετρικές όγκομετρήσεις τά Ε.Η.Ι. χρησιμοποιούνται ως ένδεικτικά ηλεκτρόδια διά τήν παρακολούθησιν τής μεταβολής τής ενεργότητος ενός ίόντος και τόν προσδιορισμόν του ίσοδύναμου σημείου. Έφαρμόζονται εις όλα τά είδη τών όγκομετρήσεων, κυρίως όμως εις συμπλοκομετρικάς όγκομετρήσεις και όγκομετρήσεις καθιζήσεως. Παράδειγμα άποτελεί ή όγκομέτρησης  $Ca^{2+}$  μέ πρότυπον διάλυμα EDTA παρουσία έκλεκτικού ηλεκτροδίου άσβεστίου.

Έν συγκρίσει προς τας άμέσους ποτενσιομετρικάς μεθόδους, αι ποτενσιομετρικά όγκομετρήσεις χαρακτηρίζονται από μεγαλυτέραν ακρίβειαν και επαναληπτικότητα, είναι όμως βραδύτεραι και πολυπλοκώτεραι. Η αύξησις τής ακρίβειας όφείλεται κυρίως εις τούς εξής δύο λόγους: 1) Εις τήν περιοχήν του ίσοδύναμου σημείου λαμβάνουν χώραν ταχεία μεταβολάι συγκεντρώσεως, ως έκ τούτου δέ ή ταχύτης μεταβολής του δυναμικού εις τήν περιοχήν αυτήν είναι πολύ μεγάλη. 2) Εις τας όγκομετρήσεις ένδιαφέρει κυρίως ή μεταβολή του δυναμικού (συναρτήσει του όγκου του προστιθεμένου αντιδραστήριου) και όχι ή άπόλυτος τιμή αυτού. Ός έκ τούτου, παράγοντες ως ή ιονική ισχύς, τό δυναμικόν διαχύσεως κ.λ.π. ουδεμίαν ή μικράν άσκοούν

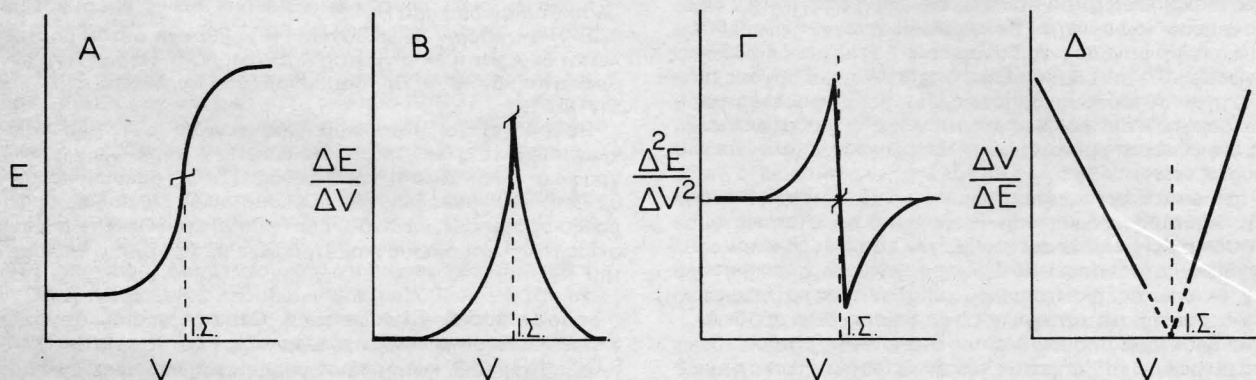
επίδρασιν επί τής ακρίβειας.

Τό Ε.Η.Ι. δυνατόν νά άποκρίνεται είτε εις τό όγκομετρούμενον ίόν, είτε εις τό ίόν του προτύπου διαλύματος όγκομετρήσεως, ως έκ τούτου δέ είναι δυνατόν νά προσδιορισθούν και ίόντα διά τά όποια δέν υπάρχουν έκλεκτικά ηλεκτρόδια. Π.χ. ίόντα  $SO_4^{2-}$  όγκομετρούνται μέ πρότυπον διάλυμα  $Pb^{2+}$  παρουσία έκλεκτικού ηλεκτροδίου μολύβδου. Τά Ε.Η.Ι. δύνανται νά χρησιμοποιηθούν και διά τήν παρακολούθησιν τής πορείας τής ένδεικτικής αντίδράσεως και τόν καθορισμόν του τελικού σημείου εις τας καταλυτικές όγκομετρήσεις<sup>5</sup>.

Ό προσδιορισμός του ίσοδύναμου σημείου μιás ποτενσιομετρικής όγκομετρήσεως γίνεται είτε από τήν καμπύλην όγκομετρήσεως, ή όποία λαμβάνεται σημείον προς σημείον ή αυτομάτως διά προσθήκης του προτύπου διαλύματος διά προχοϊδος σταθεράς ροής συγχρονισμένης μέ καταγραφικόν σύστημα, είτε από τήν καμπύλην πρώτης ή δευτέρας παραγώγου (σχήμα 1). Είναι δυνατόν διά καταλλήλου ηλεκτρονικού κυκλώματος νά τερματισθ ή όγκομέτρηση εις τό ίσοδύναμον σημείον ή πολύ πλησίον αυτού (αυτόματος όγκομέτρησης).

Έτέρα μέθοδος γραφικού προσδιορισμού του ίσοδύναμου σημείου βασίζεται εις τήν κατασκευήν καμπυλών τής μορφής  $\Delta V/\Delta E$  συναρτήσει του όγκου V, κατά Gran (σχ. 1Δ). Εις τήν μέθοδον αυτήν επαρκούν μερικά μετρήσεις εις τό άρχικόν στάδιον τής όγκομετρήσεως και πέραν του ίσοδύναμου σημείου, διά νά προσδιορισθ ή τοϋτο μέ ικανοποιητικήν ακρίβειαν. Προς τόν σκοπόν αυτόν υπάρχουν ειδικά βαθμολογημένα έντυπα διαγράμματα (Gran's plots)<sup>3</sup>.

- Σχήμα 1 -



Σχήμα 1: Καμπύλαι όγκομετρήσεως: Α) Συνήθης καμπύλη όγκομετρήσεως. Β) Καμπύλη πρώτης παραγώγου. Γ) Καμπύλη δευτέρας παραγώγου. Δ) Καμπύλη όγκομετρήσεως κατά Gran.

**γ. Κινητικά μέθοδοι αναλύσεως**

Η ικανότης τών Ε.Η.Ι. νά παρακολουθούν τήν μεταβολήν τής ενεργότητος (συγκεντρώσεως) ενός ίόντος εις διάλυμα χρησιμοποιείται ποικιλοτρόπως διά τήν κινητικήν μελέτην αντιδράσεων, εις στατικά συστήματα και εις συστήματα συνεχούς ροής και γενικώτερον εις τας κινητικές μεθόδους αναλύσεως. Ίδιαίτερον ένδιαφέρειν παρουσιάζει ή χρησιμοποίησης τών έκλεκτικών ηλεκτροδίων εις κινητικούς προσδιορισμούς ένζύμων και ύποστρωμάτων, όπου συνδυάζεται ή εύαισθησία τών κινητικών μεθόδων μέ τήν εξειδίκευσιν τών ηλεκτροδίων ένζύμων.

Η χρησιμοποίησης έκλεκτικών ηλεκτροδίων διά τήν παρακολούθησιν και κινητικήν μελέτην αντιδράσεων ένδεικνυται κυρίως εις τήν περίπτωσην κατά τήν όποίαν παρακολουθει-

ται τό αντιδρόν ίόν, ώστε νά ύπάρχη ύπόστρωμα άποκρίσεως του ήλεκτροδίου.

Διά καταλλήλου ρυθμίσεως τών συγκεντρώσεων τών αντιδραστήριων επιτυγχάνονται συνήθως συνθήκαι ψευδοπρώτης τάξεως, ώστε τό δυναμικόν νά είναι γραμμική συναρτήσει του χρόνου και νά λαμβάνωνται εύθύγραμμα καταγράφηματα, εις τά όποια δύνανται νά εφαρμοσθούν εύκόλως αι γνωστά τεχνικά τών κινητικών μεθόδων αναλύσεως (μέθοδος έφαπτομένων ή μέθοδος τών κλίσεων, μέθοδος σταθερού χρόνου και μέθοδος αντίστροφου χρόνου ή σταθεράς μεταβολής συγκεντρώσεως)<sup>2,6</sup>. Διά χρήσεως ειδικών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων επιτυγχάνεται αυτοματοποίησης τών άνωτέρω μεθόδων οϋτως, ώστε νά καθίστανται ταχεία και άπλα<sup>7</sup>.

## Όργανα μετρήσεως δυναμικού έκλεκτικων ηλεκτροδίων ιόντων

Τά Ε.Η.Ι. ως πηγαία τάσεως χαρακτηρίζονται υπό εξαιρετικώς μεγάλης εσωτερικής αντίστασης, της τάξεως των  $10^6$ - $10^9$  Ω. Ως εκ τούτου, το σύστημα μετρήσεως πρέπει να παρουσιάσει αντίστασιν εισόδου τουλάχιστον χιλιαπλασίαν της εσωτερικής αντίστασης των ηλεκτροδίων. Τιοιούτοτρόπως το διαρρέον τά ηλεκτρόδια ρεύμα κατά την μέτρηση είναι της τάξεως των  $10^{-9}$ - $10^{-12}$  Α και ούτως αποφεύγεται ο κίνδυνος πολώσεως αυτών.

Μετρήσεις δυναμικού διά κοινών βολτομέτρων ή ακόμη και διά συνήθων ηλεκτρονικών βολτομέτρων είναι αδύνατοι ή όδηγούν εις έσφαλμένως ένδειξεις και ένδεχομένως καταστροφήν της μεμβράνης. Τήν διάθεσιν εις τό εμπόριον των Ε.Η.Ι. ήκολούθησε παράλληλος ανάπτυξις και διάθεσις έμπορικώς ειδικών οργάνων μετρήσεως δυναμικού, τά όποια χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρόμετρα. Τά όργανα αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικώς μεγάλην αντίστασιν εισόδου ( $>10^{12}$  Ω), ώστε να δύνανται να χρησιμοποιηθούν με όλους τούς υπάρχοντας τύπους Ε.Η.Ι. Τά ηλεκτρόμετρα αυτά διατίθενται εις μεγάλην ποικιλίαν μορφών, φορητά δι' έπιτοπίους μετρήσεις, εργαστηριακά με αναλογικήν ή ψηφιακήν άνάγνωσιν κλπ.

Τά γνωστά ηλεκτρόμετρα μετρήσεως pH πληρούν κατ' άρχήν τούς απαιτούμενους όρους από την άποψιν της εσωτερικής αντίστασεως και δύνανται να χρησιμοποιηθούν εις μετρήσεις δι' Ε.Η.Ι. Πλήν όμως ή άκρίβεια άναγνώσεως του δυναμικού δι' αυτών είναι μικρότερα της απαιτούμενης διά την λήψιν άκριβών άποτελεσμάτων δι' Ε.Η.Ι.

Σήμερον διατίθενται εις τό εμπόριον ηλεκτρόμετρα γνωστά ως *πιονόμετρα* (pion-meters), διά των όποιων είναι δυνατός ό προσδιορισμός pH με άκρίβειαν άναγνώσεως 0,001 πεχαμετρική μονάδος ή δυναμικού Ε.Η.Ι. με άκρίβειαν άναγνώσεως 0,1 mV. Προσφάτως διατίθενται και όργανα με δυνατότητα αυτοβαθμονομήσεως και παρουσιάσεως των άποτελεσμάτων απ' εύθείας εις μονάδας συγκεντρώσεως, χάρις εις ένσωματωμένον μικροηλεκτρονικόν ύπολογιστήν (microprocessor).

Τά περισσότερα των ηλεκτρομέτρων με ψηφιακήν άνάγνωσιν διαθέτουν βοηθητικήν έξοδον του σήματος εις κώδικα BCD (binary coded-decimal), ώστε να είναι εύκολον να διασυνδεθούν (interface) με διάφορα ψηφιακά συστήματα, ως π.χ. έκτυπωτάς, ηλεκτρονικούς ύπολογιστάς και γενικώς διάφορα συστήματα αυτοματισμού. Επίσης, όλα τά διατιθέμενα ηλεκτρόμετρα διαθέτουν αναλογικήν έξοδον, διά την καταγραφήν του σήματος των ηλεκτροδίων με κοινούς εργαστηριακούς καταγραφείς.

Η επίδρασις της άκρίβειας άναγνώσεως του δυναμικού διά των άνωτέρω οργάνων είναι κρίσιμος διά την άκρίβειαν των άναλύσεων με Ε.Η.Ι. Ένδεικτικώς άναφέρεται, ότι ή άκρίβεια άναγνώσεως 0,1 mV των ψηφιακών ηλεκτρομέτρων προκαλεί σχετικόν σφάλμα 0,4% διά τά μονοσθενή ιόντα και 0,8% διά τά δισθενή, ενώ έν εύθηνόν αναλογικόν ηλεκτρόμετρον, με άκρίβειαν άναγνώσεως  $\pm 2$  mV, προκαλεί σφάλματα 8% και 16%, αντίστοιχως (έξίσωσις 2).

## Άναλυτικά έφαρμογαί έκλεκτικων ηλεκτροδίων ιόντων

Κατωτέρω περιγράφονται έφαρμογαί των σπουδαιότερων έκλεκτικων ηλεκτροδίων ιόντων εις την χημικήν άνάλυσιν<sup>8-13</sup>.

### Α. Ηλεκτρόδια στερεάς καταστάσεως

1. *Ηλεκτρόδιον άργύρου-θειούχων*. Τό ηλεκτρόδιον έχει μεμβράνην εκ  $Ag_2S$ , άποκρίνεται δε έκλεκτικώς εις τά ιόντα  $Ag^+$  και  $S^{2-}$  κατά Nernst, εις την περιοχήν από κεκορεσμένα διαλύματα μέχρι  $10^{-8}$  M. Τό όριον άνιχνεύσεως<sup>1</sup> περιορίζεται μόνον από τας πειραματικές δυσκολίας διά την παρασκευήν λίαν άραιών διαλυμάτων ιόντων  $Ag^+$  ή  $S^{2-}$ , λόγω της προσροφήσεως των ιόντων επί των τοιχωμάτων των δοχείων και των ηλεκτροδίων και άποπροσροφήσεως αυτών. Όταν όμως λαμβάνη χώραν ισχυρά συμπλοκοποιήσις των άνωτέρω ιόντων, είναι δυνατός ό προσδιορισμός άργύρου και θειούχων εις πολύ χαμηλάς συγκεντρώσεις, αι όποιαί άντιστοιχούν εις συγκεντρώσεις του έλευθέρου ιόντος της τάξεως των  $10^{-20}$  M<sup>10-13</sup>. Παρεμποδιστικώς δρούν κυρίως τά ιόντα  $Hg^{2+}$  και  $CN^-$ .

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός χλωριούχων εις διαλύματα καθαρισμού λεβήτων<sup>14</sup>, κυανιούχων εις απόβλητα ύδατα<sup>15</sup>, άερίου ύδροθειού<sup>16</sup>, πρωτεϊνών εις τόν όρρον του αίματος με άυτοαναλυτήν συνεχούς ροής<sup>17</sup>, άργύρου εις ίχνοσότηας<sup>18</sup>, θειούχων εις καπνόν σιγαρέτων<sup>16</sup>, εις απόβλητα<sup>19</sup>, εις τό έδαφος<sup>20</sup>, εις τό πόσιμον ύδωρ<sup>21</sup> και εις ξέσματα ξυλού<sup>22</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων, κατόπιν καταλλήλου προκατεργασίας του δείγματος. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός των κάτωθι ούσιων με πρότυπον διάλυμα  $AgNO_3$ . Άζιδίου ( $N_3^-$ ), θειουρίας, θειοακεταμιδίου<sup>9</sup>, χλωριούχων εις ζωικά και φυτικά λίπη, εις συσκευασμένα λαχανικά, εις λουτρά έπιμεταλλώσεως εκ κυανιούχου χαλκού<sup>23</sup> και εις ούρα<sup>24</sup>, κυανιούχων εις λουτρά έπιμεταλλώσεως χρυσοϋ<sup>23</sup>, θειούχων εις πρωτεϊνας<sup>25</sup> και ύδατοδιαλυτών και μη θειολών<sup>26-27</sup>. Επίσης, ένγένετο όγκομετρικός προσδιορισμός θρωμίου και χλωρίου εις οργανικές ούσιαι με πρότυπον διάλυμα  $Hg^{2+}$ <sup>28</sup>.

2. *Ηλεκτρόδιον θρωμιούχων*. Η μεμβράνη αυτού αποτελείται εκ  $AgBr$  ή εκ μίγματος  $AgBr$  και  $Ag_2S$ . Περιοχή γραμμικότητας:  $5 \times 10^{-1}$  - 1M. Παρεμποδίζουν κυρίως τά ιόντα  $I^-$ ,  $CN^-$  και  $S^{2-}$ .

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός θρωμιούχων παρουσία χλωριούχων εις διαλύματα, εις βιολογικά ύγρά<sup>29</sup>, εις φωτογραφικά γαλακτώματα και εις ύδατα<sup>30</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός έποξυ-ομάδων εις ρητίνας, διά προσθήκης γνωστής περισεως  $HBr^{31}$  και όπισθογκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα  $Hg^{2+}$ <sup>32</sup>.

3. *Ηλεκτρόδιον θειοκυανικών*. Περιοχή γραμμικότητας:  $5 \times 10^{-6}$  - 1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές:  $S^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $Br^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $NH_3$ ,  $Cl^-$ , κατά σειράν μειουμένης παρεμποδιστικής δράσεως. Τό ηλεκτρόδιον θειοκυανικών έχρησιμοποιήθη διά τόν προσδιορισμόν θειοκυανικών διά διαφόρων μεθόδων<sup>33</sup>.

4. *Ηλεκτρόδιον ιωδιούχων*. Η μεμβράνη αυτού αποτελείται εκ  $AgI$  ή εκ μίγματος  $AgI$  και  $Ag_2S$ . Περιοχή γραμμικότητας:  $2 \times 10^{-7}$  - 1M. Τό έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον ιωδιούχων άποκρίνεται επίσης προς άνιόντα τά όποια δύνανται να διαλύσουν την εκ  $AgI$  μεμβράνην, υπό σχηματισμόν συμπλόκων, ως π.χ. ιόντα  $CN^-$ , χρησιμοποιείται δε και διά τόν προσδιορισμόν των έν λόγω ιόντων<sup>12</sup>. Παρεμποδιστικώς δρούν κυρίως τά ιόντα  $CN^-$ ,  $S^{2-}$  και  $S_2O_3^{2-}$ .

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός ιωδιούχων εις φυτικών ιστούς<sup>34</sup>, εις φαρμακευτικά σκευάσματα<sup>35</sup>, εις ραδιοενεργά δείγματα<sup>36</sup> και εις τό σεληνιον<sup>37</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων, κατόπιν καταλλήλου προκατεργασίας του δείγματος. Επίσης ένγένετο προσδιορισμός των κάτωθι ούσιων, έμμέσως, βάσει της παραγωγής ή καταναλώσεως ιόντων ιωδίου: Βρωμίου, χλωρίου και ύποβρωμιωδών εις ύδατικά διαλύματα<sup>38</sup>, χρυσοϋ εις διαλύματα μετάλλων, έδραζι-

νης<sup>39</sup>, Hg(II) εις οργανικές ενώσεις<sup>40</sup> και οξειδωτικών εις τόν αέρα<sup>41</sup>. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός ιωδιούχων με πρότυπον διάλυμα AgNO<sub>3</sub><sup>42</sup>, ως και μίγματος αλογονοϊόντων παρουσία Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, πρόσ παρεμπόδιση της προσροφήσεως αυτών επί του ιζήματος<sup>43</sup>. γ) Κινητικός προσδιορισμός διαφόρων ουσιών, αι όποια συμμετέχουν εις ένζυμικές αντιδράσεις, κατά τας όποιες παράγεται ένδιαμέσως H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, τό όποιον έν συνεχεία αντιδρά με ίοντα Γ. Η ταχύτης της αντιδράσεως H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Γ μετρείται με ηλεκτρόδιον ιωδιούχων και συσχετίζεται προς την συγκέντρωσιν της προσδιοριζομένης ουσίας. Έπί αυτής της άρχης βασίζονται αι άναπτυχθείσαι μέθοδοι διά τόν προσδιορισμόν χοληστερόλης εις τόν όρρον του αίματος<sup>43</sup>, γλυκόζης<sup>44,45</sup> και φαιουλαλάνινης<sup>46</sup>. Κατ' άνάλογον τρόπον προσδιορίσθησαν διάφορα ίχνοστοιχεία, ως π.χ. W, Mo<sup>47</sup>, Cr(VI)<sup>48</sup>, βάσει της καταλυτικής δράσεως αυτών επί της αντιδράσεως H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Γ.

5. *Ηλεκτρόδιον καδμίου*. Περιοχή γραμμικότητας: 10<sup>-7</sup>-1M. Κυριώτεροι παρεμποδισεις<sup>3</sup>: Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ως και Pb<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup> εις ύψηλάς συγκεντρώσεις.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός Cd<sup>2+</sup> εις λουτρά έπιμεταλλώσεως<sup>23</sup>, διά της μεθόδου γνωστής προσθήκης. β) Προσδιορισμός Cd<sup>2+</sup> με EDTA ή NTA<sup>13</sup>, ως και Ca<sup>2+</sup> εις ύδωρ τροφοδοσίας λεθών, τρόφιμα και εις άλευρα, δι' όγκομετρήσεως με διάλυμα EDTA παρουσία δείκτου Cd-EDTA<sup>49</sup>.

6. *Ηλεκτρόδιον κυανιούχων*. Η μεμβράνη άποτελείται εκ μίγματος AgI και Ag<sub>2</sub>S. Περιοχή γραμμικότητας 10<sup>-6</sup>-10<sup>-2</sup>M. Κυριώτεροι παρεμποδισεις<sup>3</sup>: S<sup>2-</sup>, Γ. Διαλύματα έχοντα [CN<sup>-</sup>] 10<sup>-2</sup>M πρέπει να άραιούνται πρό της μετρήσεως, διότι πυκνά διαλύματα κυανιούχων διαλύουν τόν AgI της μεμβράνης.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός κυανιούχων εις απόβλητα και τόν αέρα<sup>12</sup>, εις καπνόν σιγαρέττων<sup>50</sup>, εις φυτικούς ιστούς<sup>51</sup> και εις λουτρά έπιμεταλλώσεως<sup>23</sup>, ως και άμυγδαλίνης, δι' ύδρολύσεως υπό παραγωγήν HCN<sup>9</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός κυανιούχων με πρότυπον διάλυμα AgNO<sub>3</sub><sup>12</sup>. γ) Κινητικός προσδιορισμός τών ένζύμων β-γλυκοζιτάση<sup>52</sup> και ροδανάση<sup>53,54</sup>, κυανο-κοβαλαμίνης (βιταμίνης B<sub>12</sub>)<sup>55</sup>, φορμαλδεΰδης και έξαμεθυλενοτετραμίνης (ούροτροπίνης)<sup>56</sup>.

7. *Ηλεκτρόδιον μολύβδου*. Περιοχή γραμμικότητας: 10<sup>-7</sup>-1M. Κυριώτεροι παρεμποδισεις<sup>3</sup>: Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, ως και Cd<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup> εις ύψηλάς συγκεντρώσεις.

Έφαρμογαί: α) Διαπίστωση δηλητηριάσεως διά μολύβδου εις μωρά παιδία<sup>57</sup> και προσδιορισμός μολύβδου με την μέθοδον προσθήκης γνωστής ποσότητας. β) Προσδιορισμός μολύβδου εις λουτρά έπιμεταλλώσεως<sup>23</sup> δι' όγκομετρήσεως με μολυβδαινικόν ή θολφραμικόν νάτριον. Έπίσης, προσδιορισμός θεικών εις φυσικά ύδατα και τό έδαφος<sup>58,59</sup>, θείου εις άνθρακα<sup>60</sup> και εις οργανικές ενώσεις<sup>61</sup>, θολφραμικών και όξαλικών<sup>62</sup>, δι' όγκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

8. *Ηλεκτρόδιον νατρίου*. Περιοχή γραμμικότητας: 10<sup>-6</sup>M έως κεκορεσμένον διάλυμα. Κυριώτεροι παρεμποδισεις<sup>3</sup>: Ag<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, κατά σειράν μειουμένης παρεμποδιστικής δράσεως. Τό ηλεκτρόδιον νατρίου τύπου NAS 11-18 (% γραμμομόρια: 11 Na<sub>2</sub>O, 18 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 71 SiO<sub>2</sub>) παρουσιάζει την καλύτεραν έκλεκτικότητα διά τόν προσδιορισμόν Na<sup>+</sup> παρουσία K<sup>+</sup> (K<sub>Na,K</sub><sup>pot</sup> = 0,00036).

Έφαρμογαί: Προσδιορισμός νατρίου εις την ύαλον, εις πολτώδεις χυμούς<sup>63</sup>, εις τό θαλάσσιον ύδωρ, εις την διαλυτήν σακχαρίνην, εις τό έδαφος<sup>64</sup>, εις τά ούρα, εις τά ύδατα ύψηλης καθαρότητος διά την τροφοδότησιν λεθών<sup>65</sup> και εις τόν οίνον, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων.

9. *Ηλεκτρόδιον φθοριούχων*. Τό ηλεκτρόδιον φθοριούχων είναι τό σπουδαιότερον μετά τό ηλεκτρόδιον ύάλου εξ όλων τών έκλεκτικών ηλεκτροδίων ίόντων, με έκατοντάδες

έφαρμογών εις ποικιλίαν δειγμάτων<sup>2</sup>. Περιοχή γραμμικότητας: 10<sup>-6</sup> M έως κεκορεσμένον διάλυμα. Έμφανίζει μεγάλην έκλεκτικότητα, άποκρινόμενον μόνον εις τά ίοντα F<sup>-</sup> και OH<sup>-</sup>.

Έφαρμογαί: α) Η σπουδαιότερα εκ τών πολλαπλών έφαρμογών είναι ό προσδιορισμός φθορίου εις τό ύδωρ (φυσικόν, πόσιμον, θαλάσσιον, όμβριον κλπ.)<sup>3,66,67</sup>. Κατά την φθορίωσιν του ύδατος διά τόν έλεγχον της ποιότητας αυτού, ένδιαφέρει περισσότερο η συγκέντρωσις του φθορίου και όχι η ένεργότης αυτού. Κατά την άνάλυσιν ύδάτων όμως άνακύπτουν προβλήματα, λόγω τών μεγάλων διαφορών εις την ιονικήν ισχύν τών δειγμάτων και της πιθανής παρουσίας μεταλλοϊόντων, τά όποια σχηματίζουν σταθερά φθοριοσύμπλοκα, ως π.χ. Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> κ.ά. Τά προβλήματα επιλύονται διά προσθήκης εις όλα τά δείγματα της αυτής ποσότητας ειδικού ρυθμιστικού διαλύματος, TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), μέγλης ιονικής ισχύος (1,75), τό όποιον έχει την ακόλουθον σύστασιν: CH<sub>3</sub>COOH 0,25M, CH<sub>3</sub>COONa 0,75 M, NaCl 1,0 M, 1,2- διαμινουκυκλοεξανοτετραοξικόν όξύ (DCTA) 1%. Διά της τοιαύτης προσθήκης επιτυγχάνονται τά ακόλουθα: 1) Η ιονική ισχύς όλων τών δειγμάτων καθίσταται πρακτικώς ή αυτή. 2) Τό pH ρυθμίζεται εις 5-5,5, όποτε άποφεύγεται ή παρεμποδιστική δράσις τών ίόντων OH<sup>-</sup> και ό σχηματισμός φθοριοσυμπλόκων του ύδρογόνου και 3) τό DCTA αντιδρά με τυχόν ύπάρχοντα φθοριοσύμπλοκα Fe(III) και Al(III), όποτε τό φθόριον έλευθερούται υπό μορφήν έλευθέρου ίόντος και μετρείται διά του ηλεκτροδίου φθορίου<sup>12</sup>.

Άλλαι άξιόλογοι έφαρμογαί είναι ό προσδιορισμός φθορίου εις τόν αέρα και τά άερια καπνοδόχων<sup>68</sup>, τόν κρυόλιθον και τό άννυδρον φθοριούχον άργίλιον<sup>69</sup>, εις άεριούχα ποτά<sup>70</sup>, όστα<sup>71</sup>, άπορρυπαντικά<sup>72</sup>, όξεία<sup>73</sup>, περιττώματα<sup>74</sup> και τροφάς<sup>75</sup>, ίχθυς και τας πρωτεϊνικους ιστούς<sup>76,77</sup>, φθοράνθρακα<sup>78</sup>, την ύαλον και την γύψον<sup>79</sup>, εις πυρηνικά καύσιμα<sup>80</sup>, οργανικές ουσίας<sup>81</sup>, φυτικούς ιστούς<sup>82</sup>, γάλα<sup>83</sup>, όρρον και βιολογικά ύγρά<sup>84</sup>, έδαφος<sup>85</sup>, σακχαροκάλαμον<sup>86</sup>, όδόντας<sup>87,88</sup>, όδοντόπαστας<sup>89,90</sup>, ούρα<sup>91</sup>, βλαστούς<sup>92</sup>, βιταμινούχα σκευάσματα<sup>93</sup>, απόβλητα ύδατα<sup>94</sup> και εις φθοριομένας φαρμακευτικές ενώσεις, κατόπιν όξειδωτικής διασπάσεως και έλευθερώσεως τών ίόντων F<sup>-</sup><sup>95-97</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός φθοριούχων με πρότυπον διάλυμα La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ή Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, ως και φωσφορικών διά προσθήκης γνωστής περισείας λανθανίου και όπισθογκομετρήσεως με πρότυπον διάλυμα φθοριούχων<sup>3,13</sup>.

10. *Ηλεκτρόδιον χαλκού*. Περιοχή γραμμικότητας: 10<sup>-9</sup>M έως κεκορεσμένον διάλυμα. Κυριώτεροι παρεμποδισεις<sup>3</sup>: S<sup>2-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, ως και Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup> και Cd<sup>2+</sup> εις ύψηλάς συγκεντρώσεις. Παρουσία ώρισμένων συμπλεκτικών, ως αιθυλενοδιαμινοτετραοξικου όξέος (EDTA) και νιτριλοτριοξικου όξέος (NTA), συνιστάται ή χρησιμοποίησις ειδικού ρυθμιστικού διαλύματος, LIPB (Ligand Interference Preventive Buffer), (τριαθυλενοτετραμίνη 0,40 M, HNO<sub>3</sub> 0,20 M, KNO<sub>3</sub> 2,0 M), άφ' ένός μεν προς άρσιν της παρεμποδιστικής δράσεως αυτών, άφ' έτέρου δε προς ρύθμισιν του pH και έξιψωσιν της ιονικής ισχύος τών διαλυμάτων<sup>98</sup> (δράσις άνάλογη προς τό TISAB διά τό ηλεκτρόδιον φθοριούχων).

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός Cu<sup>2+</sup> εις λουτρά έπιμεταλλώσεως<sup>23</sup> και εις φυσικά ύδατα<sup>99</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρίας. Έπίσης, προσδιορισμός αναγωγικών σακχάρων εις μέλι, μαρμελάδα και χυμούς φρούτων<sup>100</sup>, ως και εις τά ούρα<sup>101</sup> διά κατεργασίας του δείγματος με φελλίγγειον ύγρον και προσδιορισμού της περισείας χαλκού με την μέθοδον προσθήκης γνωστής ποσότητας. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός κιτρικών, EDTA και NTA με Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ως και Co(II), Mn(II), Ni(II) και Zn(II) με EDTA<sup>13,102</sup>.

11. *Ηλεκτρόδιον χλωριούχων*: Η μεμβράνη αυτού από-

τελείται από AgCl ή μίγμα AgCl και Ag<sub>2</sub>S. Περιοχή γραμμικότητας:  $5 \times 10^{-5}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: S<sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, Γ και CN<sup>-</sup>.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός χλωριούχων εις ύδατα τροφοδοτήσεως κλιθάνων<sup>103</sup>, διαλύματα χλωρίου<sup>104</sup>, τυρόν<sup>105</sup>, γάλα<sup>106</sup>, καρυκεύματα φαγητών, γύψον, έλαια λιπάνσεως μηχανών και εις τό κρέας<sup>3</sup>, εις διαλύματα σακχάρως<sup>107</sup>, θαλάσιον ύδωρ<sup>108</sup>, πυριτικά πετρώματα<sup>109</sup>, έδαφος<sup>110</sup>, φαρμακευτικά σκευάσματα<sup>111</sup> και εις τόν ιδρώτα<sup>112</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός χλωριούχων εις φαρμακευτικά σκευάσματα<sup>111</sup>, φυτικούς ιστούς<sup>113</sup> και οργανικές έκρηκτικές ύλας<sup>114</sup>, άζιδίου<sup>115</sup> και άμινοομάδων, μετά τήν αντίδρασιν των με HCl<sup>116</sup>, μέ πρότυπον διάλυμα AgNO<sub>3</sub>. Επίσης όγκομετρικός προσδιορισμός ύπερχλωρικών, μετά τήν άναγωγήν των πρός χλωριούχα, μέ διάλυμα Hg(II)<sup>117</sup>.

Προσπάτως, ηλεκτρόδια έτερογενούς μεμβράνης (τύπου ίζήματος) έχρησιμοποιήθησαν εις μή ύδατικούς διαλύτας<sup>118</sup>. Η τοιαύτη έφαρμογή παρουσιάζει ιδιαίτερον ένδιαφέρον, διότι πολλαί ένώσεις διαλύονται μόνον εις μή ύδατικούς διαλύτας.

## B. Ήλεκτρόδια ύγρου ιονανταλλάκτου

1) Ήλεκτρόδιον άσβεστίου. Τούτο είναι τό σπουδαιότερον έκ των έκλεκτικών ήλεκτροδίων ύγρου ιονανταλλάκτου, μέ πολλαπλάς έφαρμογάς εις ποικίλιαν δειγμάτων. Περιοχή γραμμικότητας:  $10^{-5}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> κατά σειράν μειουμένης παρεμποδιστικής δράσεως.

Έφαρμογαί: α) Ήδιαίτεραν σπουδαιότητα παρουσιάζουν αι έφαρμογαί του ήλεκτροδίου άσβεστίου εις τήν βιοϊατρικήν ανάλυσιν, όπου ένδιαφέρει ή ένεργότης των έλευθέρων ιόντων άσβεστίου και όχι ή όλική συγκέντρωσις αυτού. Προσδιορισμός άσβεστίου εις τό πλάσμα και τό αίμα<sup>119</sup>, εις ζύθον<sup>120</sup>, άργυλλον<sup>121</sup>, γάλα<sup>122</sup>, θαλάσιον ύδωρ<sup>123</sup>, έδαφος<sup>124</sup>, διαλύματα σακχάρως<sup>125</sup>, ύδωρ<sup>126</sup> (χρησιμοποιείται ρυθμιστικόν διάλυμα περιέχον καλυπτικά αντίδραστήρια διά τήν δέσμευσιν του Mg<sup>2+</sup>) και εις οίνον<sup>127</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός άσβεστίου, μαγνησίου και όλικής σκληρότητος εις τό ύδωρ μέ EDTA. Ό προσδιορισμός του άσβεστίου ή μαγνησίου έπιτελείται εις pH 9,7. Εις δείγματα περιέχοντα άσβέστιον και μαγνήσιον, ό έν προσδιορισμός του άσβεστίου έπιτελείται εις pH 12, παρουσιάζει το μαγνησίου υπό μορφήν ύδροξειδίου του μαγνησίου, ό δέ προσδιορισμός του άθροίσματος άσβεστίου και μαγνησίου εις pH 9,7, όποτε τό μαγνήσιον προσδιορίζεται έκ διαφοράς<sup>128</sup>. Τό ήλεκτρόδιον άσβεστίου δύναται νά χρησιμοποιηθή ως ένδεικτικόν ήλεκτρόδιον και κατά τήν όγκομέτρησιν Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> μέ EDTA<sup>129</sup>.

2. Ήλεκτρόδιον διασθενών κατιόντων (σκληρότητος ύδατος). Περιοχή γραμμικότητας:  $6 \times 10^{-6}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>. Τό ήλεκτρόδιον παρουσιάζει τήν αύτην έκλεκτικότητα διά τά ιόντα Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup>, ως έκ τούτου δέ άποκρίνεται κατά Nernst εις τό άθροισμα Ca<sup>2+</sup> και Mg<sup>2+</sup>.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός μαγνησίου εις ένώσεις αυτού μέ νουκλεινικά όξέα<sup>130</sup>, εις θαλάσιον ύδωρ<sup>131</sup> και πόσιμον ύδωρ<sup>132</sup> και εις τό έδαφος (μετά τήν συμπλοκοποίησιν του άσβεστίου)<sup>3,124</sup>, δι' άμέσων ποτενσιομετρικών μεθόδων. β) Όγκομετρικός συμπλοκομετρικός προσδιορισμός όλικής σκληρότητος ύδατος<sup>133</sup>.

3. Ήλεκτρόδιον καλίου. Εις τήν ανάλυσιν χρησιμοποιούνται κυρίως οι έξής δύο τύποι ήλεκτροδίων καλίου: 1) Τό ήλεκτρόδιον ύγρου ιονανταλλάκτου της Corning (τετρα(π-χλωροφαινυλο)θορικών κάλιον εις νιτροξυλόλιον). 2) Τό ήλεκτρόδιον ούδέτερου φορέως (βαλινομυκίνης) της

Orion. Τούτο έπιτρέπει τόν προσδιορισμόν K<sup>+</sup> παρουσιάζει Na<sup>+</sup>. Περιοχή γραμμικότητας:  $10^{-5}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: Ca<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, TI<sup>+</sup>.

Έφαρμογαί: Ό προσδιορισμός του καλίου γίνεται μόνον δι' άμέσου ποτενσιομετρίας. Τό ήλεκτρόδιον ύγρου ιονανταλλάκτου χρησιμοποιείται διά τόν προσδιορισμόν του καλίου εις τόν όρρον του αίματος, εις ζωικούς ιστούς και τό κύτταρον (εις τόν έξωκυτταρικών και τόν ένδοκυτταρικών χώρον)<sup>12,134</sup>. Ειδικόν μικροηλεκτρόδιον (διάμετρος χείλους 0,5-1,0 μm) έπιτρέπει τόν προσδιορισμόν K<sup>+</sup> εις κυτταρικά παρασκευάσματα<sup>135</sup>. Τό ήλεκτρόδιον βαλινομυκίνης προτιμάται έναντι του ήλεκτροδίου ύγρου ιονανταλλάκτου, χειρι δέ πολλαπλάς έφαρμογάς, ως π.χ. διά τόν προσδιορισμόν K<sup>+</sup> εις διαλύματα άδενσοινوترιφωσφορικού όξέος (ATP)<sup>136</sup>, λιπάσματα, χώμα, όρρον αίματος και εις τόν οίνον<sup>137</sup>.

4. Ήλεκτρόδιον νιτρικών. Περιοχή γραμμικότητας:  $6 \times 10^{-6}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Γ, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Έφαρμογαί: α) Τό έκλεκτικόν ήλεκτρόδιον νιτρικών είναι ιδιαίτερος χρήσιμον, διότι αι άλλα μέθοδοι προσδιορισμού νιτρικών δέν είναι ικανοποιητικά. Χρησιμοποιείται διά τόν προσδιορισμόν NO<sub>3</sub><sup>-</sup> δι' άμέσου ποτενσιομετρίας εις ποικίλιαν δειγμάτων, ως π.χ. εις άσβεστόλιθον<sup>138</sup>, κρέας<sup>3</sup>, πυροθεικόν όξύ (άτμίζον θεικόν όξύ, oleum)<sup>139</sup>, φυτικούς ιστούς και έκχυλίσματα έδαφών<sup>3,140</sup>, γεώμηλα<sup>141</sup>, ύδατα<sup>142,143</sup>, τροφάς<sup>144</sup> και εις σακχαρότευτλα<sup>125</sup>. Επίσης διά τόν προσδιορισμόν όξειδίου του άζώτου εις τά άέρια των καπνοδόχων, κατόπιν μετατροπής των εις νιτρικά ιόντα<sup>145</sup>. β) Όγκομέτρησιν νιτρικών μέ θεικόν διφαινυλοθάλλιον (III), (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TI SO<sub>4</sub><sup>146</sup>.

5. Ήλεκτρόδιον ύπερχλωρικών. Περιοχή γραμμικότητας:  $2 \times 10^{-6}$ -1M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές: OH<sup>-</sup>, Γ, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. Τό ήλεκτρόδιον άποκρίνεται και πρός τά ιόντα IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> και MnO<sub>4</sub><sup>-</sup><sup>147</sup>.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> εις έκρηκτικά μίγματα δι' άμέσου ποτενσιομετρίας. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> μέ πρότυπον διάλυμα χλωριούχου τετραφαινυλαρσωνίου<sup>147,148</sup>.

Τό ήλεκτρόδιον ύπερχλωρικών έχρησιμοποιήθη ως μέσον παρακολουθήσεως των αντίδρασεων των ύπεριωδικών ιόντων, έπετεύχθησαν δέ οι ακόλουθοι προσδιορισμοί: α) Vic-γλυκολών δι' άμέσου ποτενσιομετρίας<sup>149</sup>. β) Καταλυτική όγκομέτρησιν EDTA και όπισθογκομέτρησιν Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> διά πρότυπου διαλύματος Mn<sup>2+</sup> - διαιθυλανιλίνης, βάσει της καταλυομένης υπό του Mn<sup>2+</sup> βραδυτάτης αντίδρασεως IO<sub>4</sub><sup>-</sup> - διαιθυλανιλίνης, διά διαπιστώσεως της άποτόμου μειώσεως των IO<sub>4</sub><sup>-</sup> εις τό ισοδύναμον σημειον διά του ήλεκτροδίου<sup>5,150</sup>. γ) Κινητικός προσδιορισμός vic-γλυκολών<sup>149</sup>, σακχάρων<sup>151</sup>, Cr(III) βάσει της προαγωγικής δράσεως αυτού επί της βραδείας αντίδρασεως IO<sub>4</sub><sup>-</sup> - As(III)<sup>152</sup> και Mn<sup>2+</sup> βάσει της δράσεως αυτού επί των αντιδράσεων IO<sub>4</sub><sup>-</sup> - α-άμινοαλκοολών<sup>153</sup> και IO<sub>4</sub><sup>-</sup> - ακετυλακετόνης<sup>154</sup>. Επίσης έμελετήθη διά του ήλεκτροδίου ύπερχλωρικών ή κινητική των αντίδρασεων των ύπεριωδικών ιόντων μετά διαφόρων vic-γλυκολών<sup>155</sup>.

6. Ήλεκτρόδιον φθοριοβορικών. Περιοχή γραμμικότητας:  $3 \times 10^{-6}$  M έως κεκορεσμένον διάλυμα. Παρεμποδιστικές δρούν κυρίως τά ιόντα NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>3</sup>.

Έφαρμογαί: α) Προσδιορισμός τετραφθοριοβορικών ιόντων (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) εις λουτρά έπιμεταλλώσεως<sup>23</sup>, δι' άμέσου ποτενσιομετρίας. Όμοίως, διά μετατροπής του βορίου προς BF<sub>4</sub><sup>-</sup> έπετεύχθη ό προσδιορισμός αυτού εις ύδωρ και γεωργικά δείγματα<sup>156</sup>, εις καρβίδια άργιλίου-βορίου<sup>157</sup>, εις πυρίτιον<sup>158</sup> και εις τήν ύαλον<sup>3</sup>. β) Όγκομετρικός προσδιορισμός BF<sub>4</sub><sup>-</sup> μέ πρότυπον διάλυμα χλωριούχου τετραφαινυλαρσωνίου<sup>148</sup>.

7. Ήλεκτρόδιον χλωριούχων. Περιοχή γραμμικότητας:

$8 \times 10^{-6}$ -1M. Κυριώτερα παρεμποδιστές:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ , κατά σειράν μειουμένης παρεμποδιστικής δράσεως.

Εφαρμογαι: Κατά κανόνα, είναι προτιμότερον νά χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια χλωριούχων στερεάς καταστάσεως διά τόν προσδιορισμόν τών χλωριούχων, εκτός εάν τό δείγμα περιέχη ιόντα  $\text{I}^-$  ή  $\text{S}^{2-}$ , όποτε χρησιμοποιείται τό ηλεκτρόδιον χλωριούχων ύγρου ιονανταλλάκτου, διότι τά έν λόγω ιόντα παρεμποδίζουν λίαν ισχυρώς μέν τήν λειτουργίαν του ηλεκτροδίου στερεάς καταστάσεως, άσθενώς δέ τήν λειτουργίαν του ηλεκτροδίου ύγρου ιονανταλλάκτου<sup>13</sup>. Ειδικά μικροηλεκτρόδια έχρησιμοποιήθησαν διά τόν προσδιορισμόν τών χλωριούχων εις κυτταρικά σκευάσματα<sup>135</sup>.

### Γ. Ήλεκτρόδια άερίων

1. Ήλεκτρόδιον άμμωνίας (άμμωνίου). Περιοχή γραμμικότητας:  $10^{-6}$ -1M. Πτητικά άμιναι δρούν παρεμποδιστικώς.

Εφαρμογαι: Τό ηλεκτρόδιον άμμωνίας χρησιμοποιείται εύρως και εις ποικιλίαν δειγμάτων, διά τόν προσδιορισμόν ιόντων  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  (μετά τήν άναγωγήν των προς ιόντα  $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{NH}_3$  και οργανικού άζώτου, μετά τήν χώνευσην του δείγματος μέ τήν μέθοδον Kjeldahl. Ός και μέ τά άλλα ηλεκτρόδια άερίων, χρησιμοποιούνται μόνον άμεσοι ποτενσιομετρικά μέθοδοι. Άντιπροσωπευτικά παραδείγματα τών πολλαπλών εφαρμογών του ηλεκτροδίου αποτελούν ό προσδιορισμός  $\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)$  εις περιττώματα<sup>159</sup>, πλάσμα<sup>160</sup>, ούρα<sup>161</sup>, γλευκος και οίνον<sup>162</sup>, έδαφος<sup>163</sup>, άέρια καπνοδόχων<sup>3</sup>, ύδα διαφόρου προελεύσεως (ή σπουδαιότερα εφαρμογή)<sup>164-171</sup>, άέρα<sup>172</sup>, λιπάσματα<sup>173</sup> και εις τόν καπνόν σιγαρέττων<sup>174</sup>. Επίσης, ό προσδιορισμός όλικου όργανικού άζώτου εις τό έδαφος<sup>175</sup>, εις προϊόντα κρέατος και δημητριακών<sup>176</sup> και εις ζύθον και γλευκος<sup>177</sup>, ούρίας εις βιολογικά ύγρά<sup>178-180</sup> και απόβλητα ύπονόμων<sup>181</sup> (κατόπιν προσθήκης ούρεάσης), άπαμινάσης τής άδενοσίνης<sup>182</sup> και νιτρικών<sup>183</sup>.

2. Ήλεκτρόδιον διοξειδίου του άνθρακος. Περιοχή γραμμικότητας:  $10^{-4}$ - $10^{-2}$  M. Πτητικά άσθενή όξέα δρούν παρεμποδιστικώς.

Εφαρμογαι: Προσδιορισμός  $\text{CO}_2$  εις βιολογικούς ιστούς<sup>184</sup> και αίμα<sup>185</sup>, ως και όλικου άνοργάνου και όργανικού άνθρακος εις φυσικά ύδατα<sup>186</sup>.

3. Ήλεκτρόδιον διοξειδίου του θείου (θειωδών). Περιοχή γραμμικότητας:  $3 \times 10^{-6}$ - $10^{-2}$  M. Κύρια παρεμποδιστές:  $\text{HF}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Εφαρμογαι: Προσδιορισμός διοξειδίου του θείου εις τόν άέρα και τά άέρια τών καπνοδόχων, εις τρόφιμα και ποτά<sup>187</sup>, ύδωρ και οίνον<sup>188</sup>. Επίσης προσδιορισμός θείου εις πετρέλαια, δι' άναλύσεως τών προϊόντων τής καύσεως αυτού<sup>189</sup>.

4. Ήλεκτρόδιον όξειδίου του άζώτου,  $\text{NO}_x$  (νιτρωδών). Περιοχή γραμμικότητας:  $5 \times 10^{-7}$ - $10^{-2}$  M. Κυριώτεροι παρεμποδιστές:  $\text{CO}_2$  και πτητικά άσθενή όξέα.

Εφαρμογαι: Προσδιορισμός νιτρωδών εις τρόφιμα<sup>190</sup>, ύδωρ και έδαφος<sup>191</sup>, ως και όξειδίων του άζώτου εις τόν άέρα<sup>190</sup> και τά άέρια τών καπνοδόχων<sup>191</sup>.

### Δ. Ήλεκτρόδια έμπορικώς μή διαθέσιμα

Πλήν τών έκλεκτικών ηλεκτροδίων στερεάς καταστάσεως, ύγρου ιονανταλλάκτου και άερίων, τά όποια διατίθενται εις τό έμπόριον και τών όποιων άντιπροσωπευτικά εφαρμογαι περιεγράφησαν, ικανός άριθμός έκλεκτικών ηλεκτροδίων κατεσκευάσθησαν και έχρησιμοποιήθησαν εις αναλύσεις εις διάφορα έρευνητικά εργαστήρια. Ένδεικτικώς αναφέρονται τά ηλεκτρόδια:  $\text{HPO}_4^{2-}$ <sup>192</sup>,  $\text{Hg}^{2+}$ <sup>193</sup>, όργανικών κατιόντων<sup>194</sup>, τετραφαινωλοαρσωνίου<sup>195</sup>, ανιόντων μακράς αλύσεως ύδρογονανθράκων<sup>196</sup>, σαλικυλικών<sup>197</sup>,  $\text{Fe}^{3+}$

και  $\text{Mn}^{2+}$ <sup>198</sup>, άκετυλοχολίνης<sup>199</sup>, άμινοξέων<sup>200</sup>,  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>201</sup>, νιτρικών<sup>202</sup>, κινναμωμικών<sup>203</sup>,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ <sup>204</sup>, μεθυλαμίνης<sup>205</sup>,  $\text{Ti}^{+206}$ ,  $\text{Sb}(\text{V})^{207}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ <sup>208</sup>, δωδεκυλοθειικών<sup>209</sup>, έφεδρίνης και μεθυλοεφεδρίνης<sup>210</sup>, μέλανος έριοχρώματος  $\text{T}^{211}$ , λευκίνης<sup>212</sup>,  $\text{Sr}^{2+213}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ <sup>214</sup>, τολουολο-π-σουλφονικών<sup>215</sup>, ανιονικών άπορρυπαντικών<sup>216</sup>,  $\text{Mo}(\text{V})^{217}$ , σακχαρίνης<sup>218</sup>,  $\text{VO}_2^{2+219}$ ,  $\text{CO}_3^{2-220}$ , ζεφυραμίνης<sup>221</sup>, φαινοβαρβιτάλης<sup>222</sup>,  $\text{CrO}_4^{2-223}$ , μηλεϊνικών και φθαλικών ιόντων<sup>224</sup>, ιόντων άρωματικών σουλφοξέων<sup>225</sup>, χολίνης και χολικών έστέρων<sup>226</sup>,  $\text{Co}^{2+227}$ , μεθαδόνης<sup>228</sup> και άμμωνίας<sup>229</sup>. Επίσης κατεσκευάσθησαν και έχρησιμοποιήθησαν τά κάτωθι ηλεκτρόδια ένζύμων: Κρεατινίνης<sup>230</sup>, γαλακτικού όξέος<sup>231</sup>, λευκίνης<sup>232</sup>, ούρίας<sup>178</sup>, 5-άδενοσινομονοφωσφορικού όξέος (AMP)<sup>233</sup>, 3',5'-κυκλικού άδενοσινομονοφωσφορικού όξέος (3',5'-cAMP)<sup>234</sup>,  $\text{SO}_4^{2-235}$ , ούρικού όξέος<sup>236</sup>, άμινοξέων<sup>237</sup>, φωσφορικών<sup>238</sup>, πολυαμινών<sup>239</sup>, πενικιλίνης<sup>240</sup>, άμυγδαλίνης<sup>241</sup>, φαινυλανίνης<sup>242</sup> και τυροσίνης<sup>243</sup>.

Κατωτέρω μελετώνται περιληπτικώς έκλεκτικά ηλεκτρόδια κατασκευασθέντα εις τό Έργαστήριον Άναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Άθηνών, εις τό πλαίσιον τής διεξαγομένης έν αύτῳ έρεύνης εις τόν τομέα τών έκλεκτικών ηλεκτροδίων ιόντων, τά όποια έχρησιμοποιήθησαν ποικιλοτρόπως εις τήν άνάλυσην.

Ήλεκτρόδιον χλωραμίνης -  $\text{T}^2$ . Τό ηλεκτρόδιον τούτο είναι του τύπου ύγρου ιονανταλλάκτου, μέ ηλεκτρενεργόν ουσίαν τό μετά χλωραμίνης-Τ άλας του συμπλόκου  $\text{Ni}(\text{II})$ -βαθοφαινανθρολίνης, διαλελυμένη έντός 2-νιτρο-π-κυμολίου. Έχει περιοχήν γραμμικότητας  $10^{-4}$ -1M, αι κυριώτεροι παρεμποδιστές δέ είναι τά ύπερχλωρικά και βενζοϊκά ιόντα. Έφηρμόσθη εις τόν άμεσον ποτενσιομετρικόν προσδιορισμόν χλωραμίνης-Τ, άσκορβικού όξέος, άρσενικώνδών, ύδραζίνης, ισονιαζιδίου, θειούχων και θειοθειικών<sup>244,245</sup>. Επίσης εις τόν κινητικόν καταλυτικόν προσδιορισμόν μικροποσοτήτων  $\text{I}^-$  και  $\text{Os}(\text{VIII})$ , θάσει τής καταλυτικής δράσεως αύτων επί τής βραδείας αντιδράσεως χλωραμίνης -  $\text{T}$  -  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ <sup>246</sup>, ως και  $\text{I}^-$  θάσει τής καταλυομένης ύπ' αυτού αντιδράσεως χλωραμίνης -  $\text{T}$  -  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>247</sup>. Τέλος έχρησιμοποιήθη διά τόν προσδιορισμόν τής σταθεράς ιονισμού του άσθενούς όξέος τής χλωραμίνης -  $\text{T}^2$ .

Ήλεκτρόδιον πικρικών<sup>248</sup>. Τούτο περιέχει ως ύγρόν ιονανταλλάκτην διάλυμα του πικρικού άλατος του τετραπεντυλαμμωνίου έντός 2-νιτρο-τολουολίου. Έχει περιοχήν γραμμικότητας  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  M. Τό έκλεκτικόν ηλεκτρόδιον πικρικών έχρησιμοποιήθη διά τόν άμεσον ποτενσιομετρικόν προσδιορισμόν πικρικών και διά τόν όγκομετρικόν προσδιορισμόν πικρικών μέ πρότυπον διάλυμα τετραφαινωλοαρσωνίου, ως και τεταρτοταγών άλάτων του άρσωνίου μέ διάλυμα πικρικών<sup>249</sup>. Επίσης διά τόν όγκομετρικόν προσδιορισμόν  $\text{Ag}^+$  και θειουρίας<sup>250</sup>, ως και διά τόν κινητικόν προσδιορισμόν κρεατινίνης εις τά ούρα, θάσει τής αντιδράσεως Jaffé<sup>251</sup>.

Ήλεκτρόδιον ύπερβρωμικών. Είναι και αυτό ηλεκτρόδιον ύγρου ιονανταλλάκτου, μέ ηλεκτρενεργόν συστατικόν τό ύπερβρωμικόν άλας του κρυσταλλικού ίώδους, διαλελυμένον έντός χλωροβενζολίου. Έχει περιοχήν γραμμικότητας  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  M, αι κυριώτεροι παρεμποδιστές δέ είναι τά ύπερχλωρικά και τά ύπερχλωρικά ιόντα. Τό ηλεκτρόδιον έχρησιμοποιήθη διά τήν κινητικήν μελέτην τών αντιδράσεων  $\text{BrO}_4^-$ -τρυγικών και  $\text{BrO}_4^-$ - $\text{Fe}(\text{II})$  και τόν άμεσον προσδιορισμόν τών τρυγικών<sup>252</sup> και  $\text{Fe}(\text{II})$ <sup>253</sup>.

## Βιβλιογραφία

1. Παπασταθόπουλος, Δ.Σ., Κουππάρης, Μ.Α., Εύσταθίου, Κ.Η., και Χατζηϊωάννου, Θ.Π.: Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση, 44 (5), 40 (1979).
2. Κουππάρη, Μ.Α.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1978).
3. Orion Research Inc: Analytical Methods Guide 8th ed., (1977).
4. Durst, R.A.: «Analytical Techniques and Applications of Ion-Selective Electrodes», Ch. 11 in «Ion-Selective Electrodes», N.B.S. Spec. Publ. No 314, Washington, D.C.(1969).
5. Hadjiioannou, T.P., Koupparis, M.A. and Efstathiou, C.E.: Anal. Chim. Acta, 88, 281(1977).
6. Yatsimirskii, K.B.: «Kinetic Methods of Analysis», Pergamon Press, London (1966).
7. Εύσταθίου, Κ.Η.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1976).
8. Midgley, D., and Torrance, K.: «Potentiometric Water Analysis», Wiley, New York (1977).
9. Baiulescu, G.E.: «Applications of Ion-Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis» Ellis Horwood, Sussex (1977).
10. Lakshminarayahaiah, N.: «Membrane Electrodes», Academic Press, New York (1976).
11. Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: «Selective Ion Sensitive Electrodes», Merrow, Watford (1970).
12. Koryta, J.: «Ion-Selective Electrodes», Cambridge Univ. Press, Cambridge (1975).
13. Bailey, P.L.: «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Heyden, London (1976).
14. Frost, J.G.: Anal. Chim. Acta, 48, 321(1969).
15. Frant, M.S., Ross, J.W. and Riseman, J.H.: Anal. Chem., 44, 2227(1972).
16. Morie, G.P.: Tobacco Sci., 107, 34(1971).
17. Alexander, P.W. and Rechnitz, G.A., Anal. Chem., 46, 250, 860(1974).
18. Muller, D.C., West, P.W. and Müller, R.H.: Anal. Chem., 41, 2038(1969).
19. Green, E.J. and Schnitker, D.: Marine Chemistry, 2, 111(1974).
20. Allam, A.I., Pitts, G. and Hollis, J.P.: Soil Sci., 114, 456(1972).
21. Baumann, E.W.: Anal. Chem., 46, 1345(1974).
22. Harris, W.C., Crowell, E.P., and McMahon, D.H.: Tappi, 57, 82(1974).
23. Frant, M.S.: Plating, 58, 686(1971).
24. Kriigsman, W., Mansveld, J.F. and Griepink, B.: Clin. Chim. Acta, 29, 575(1970).
25. Harrap, B.S. and Gruen, L.C.: Anal. Biochem., 42, 398(1971).
26. Gruen, L.C. and Harrap, B.S.: Anal. Biochem., 42, 377(1971).
27. Peter, F. and Rosset, R.: Anal. Chim. Acta, 64, 397(1973).
28. Potman, W. and Dahmen, E.A.M.F.: Mikrochim. Acta, 3, 303(1972).
29. Poser, S. et al.: Z. Klin. Chem. Klin. Biochem., 12, 350(1974).
30. Harris, R.C. and Williams, H.H.: J. Appl. Meteorol., 8, 299(1969).
31. Jay, R.R.: Anal. Chem., 36, 667(1964).
32. Selig, W. and Crossman, G.L.: Z. Anal. Chem., 253, 279(1971).
33. Orion Research Inc: Instruction Manual of Thiocyanate Electrode, Model 94-58.
34. Hoover, W.L., Melton, J.L. and Howard, P.A.: JAOAC, 54, 760(1971).
35. Paletta, B. and Panzenbeck, K.: Clin. Chim. Acta, 26, 11(1969).
36. Arino, H. and Kramer, H.H.: Nucl. Appl., 4, 356 (1968).
37. Westerland-Helmerson, V.: Anal. Chem., 43, 1120(1971).
38. Orion Research Inc.: Newsletter, 2, 26(1970).
39. Christova, R., Ivanova, M. and Novkirishka, M.: Anal. Chim. Acta, 85, 301(1976).
40. Orion Research Inc.: Newsletter, 2, 41(1970).
41. Trachtenberg, A.F. and Suffet, I.H.: Paper presented at the 65th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, June 18-11(1972).
42. Παπασταθοπούλου, Δ.Σ.: Διατριβή επί διδακτορία, 'Αθήναι (1973).
43. Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: Anal. Chem., 47, 1792(1975).
44. Nagy, E., Von Storp, L.H. and Guilbault, G.G.: Anal. Chim. Acta, 66, 443(1973).
45. Llenado, R.A. and Rechnitz, G.A.: Anal. Chem., 45, 2165(1973).
46. Guilbault, G.G. and Nagy, G.: Anal. Lett., 6, 301(1973).
47. Altinata, A. and Perkin, B.: Anal. Lett. 6, 667(1973).
48. Χατζηϊωάννου, Θ.Π., Παπασταθοπούλου, Δ.Σ., Καραγιάννη, Μ.Ι., και Βασιλόγλου, Α.Κ.: Chimica Chronika, New Series, 3, 13, (1974).
49. Orion Research Inc.: Applications bulletin, A13.
50. Vickroy, D.G. and Gaunt, G.L.: Tobacco, 174, 50(1972).
51. Gillingham, J.T., Shirrer, M.M. and Page, N.R.: Agron. J., 61, 717(1969).
52. Llenado, R.A. and Rechnitz, G.A., Anal. Chem., 44, 468(1972).
53. Llenado, R.A. and Rechnitz, G.A.: Anal. Chem., 44, 1366(1972).
54. Hussein, N.R., Von Storp, L.H. and Guilbault, G.G.: Anal. Chim. Acta, 61, 89(1972).
55. Dessouky, Y.M. and Pungor, E.: Analyst, 96, 442(1971).
56. Koupparis, M.A. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: Anal. Chim. Acta, 107, 91 (1979).
57. Rechnitz, G.A.: Science, 166, 532(1969).
58. Ross, J.W. and Frant, M.S.: Anal. Chem., 41, 967(1969).
59. Goertzen, J.O. and Oster, J.D.: Soil Sci, Soc. A., Proc., 36, 691(1972).
60. Hicks, J.E., Fleenor, J.E., and Smith, H.R.: Anal. Chim. Acta, 68, 480(1974).
61. Heistand, R.N. and Blake, C.T.: Mikrochim. Acta, 212(1972).
62. Selig, W.: Microchem. J., 15, 452(1970).
63. Lenz, B.L. and Mold, J.R.: Tappi, 54, 2051(1971).
64. Wood, W.W.: J. Res. U.S. Geol. Survey, 1, 237(1973).
65. Webber, H.M. and Wilson, A.L.: Analyst, 94, 209(1969).
66. ASTM, D1179-70.
67. Sekerka, I. and Lechner, J.F.: Talanta, 20, 1167(1973).
68. MacLeod, K.E. and Crist, H.L.: Anal. Chim. Acta, 45, 1272(1973).
69. Palmer, T.A.: Talanta, 19, 1141(1972).
70. Ferren, W.P. and Shane, N.A.: J. Food. Sci, 34, 317(1969).
71. Singer, L. and Armstrong, W.D.: Anal. Chem., 40, 613(1968).
72. Schick, A.L.: JAOAC, 56, 798(1973).
73. Croomes, E.F. and McNutt, R.C.: Analyst, 93, 729(1968).
74. Ericsson, Y., Hellstrom, I. and Hofvander, Y.: Acta, Paediat.Scand., 61, 459(1972).
75. Melton, J.R., Hoover, W.L. and Ayers, J.L.: JAOAC, 57, 508(1974).

76. Ke, P.J., Power, H.E. and Regier, L.W.: *J. Sci. Food Ag.*, **21**, 108(1970).
77. Ke, P.J., Regier, L.W. and Power, H.E.: *Anal. Chem.*, **41**, 1081(1969).
78. Pavel, J., Knebler, R. and Wagner, H.: *Microchem. J.*, **15**, 192(1970).
79. Hanson, W.C. and Lloyd, D.J.: *Chem. and Ind.*, (1), 41(1972).
80. Plucinski, C.E.: U.S. Atomic Energy Commission, Research and Development Report BNWL-601 VC-4, Chemistry (1968).
81. Rittner, R.C. and Ma, T.S.: *Mikrochim. Acta*, **3**, 404(1972).
82. Ballantyne, D.J.: *Atmos. Envir.*, **6**, 267(1972).
83. Konikoff, B.S.: *La. Dental J.*, **32**(2), (1974).
84. Venkateswarlu, P., Singer, L. and Armstrong, W.D.: *Anal. Biochem.*, **42**, 350(1971).
85. Ke, P.J. and Regier, L.W.: *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **28**, 1055 (1971).
86. Louw, C.W. and Richards, J.F.: *Analyst*, **97**, 334(1972).
87. Hotz, P.: *Helv. Odont., Acta*, **16**, 32(1972).
88. Athanassouli, T.M., Papastathopoulos, D.S. and Hadjiioannou, T.P.: *Caries Res.*, **7**, 368(1973).
89. Bushee, E.J., Grissom, D.K. and Smith, D.R.: *J. Dent. Child.*, **38**, 279(1971).
90. Athanassouli, T.M. and Papastathopoulos, D.S.: *Community Dent. and Oral Epidemiol.*, **6**, 185 (1978).
91. Tustl, J.: *Anal. Chem.*, **44**, 1963(1972).
92. Baker, R.L.: *Anal. Chem.*, **44**, 1326(1972).
93. Jones, B.C., Heveran, J.E. and Senkowski, B.Z.: *J. Pharm. Sci.*, **58**, 607(1969).
94. Diggins, A.A., and Collis, D.E. *Water Treat. Exam.*, **18**, 192(1969).
95. Jones, B.C., Heveran, J.E. and Senkowski, B.Z.: *J. Pharm. Sci.*, **60**, 1036(1971).
96. Rogers, W.I. and Wilson, J.A.: *Anal. Biochem.*, **32**, 31(1969).
97. Mertens, J., Van den Winkel, P., Henrion-Boeckstijns, A. and Massart, D.L.: *J. Pharm. Belg.*, **29**, 181(1974).
98. Ishibashi, N., Hashizume, T. and Jyo, A.: *Anal. Chem.*, **49**, 1869(1977).
99. Smith, M.J. and Manahan, S.E.: *Anal. Chem.*, **45**, 836(1973).
100. Papastathopoulos, D.S., Nikolelis, D.P. and Hadjiioannou, T.P.: *Analyst*, **102**, 852(1977).
101. Nikolelis, D.P., Papastathopoulos, D.S. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 227(1978).
102. Ross, J.W. and Frant, M.S.: *Anal. Chem.*, **41**, 1900(1969).
103. Florence, T.M.: *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 77(1971).
104. Fulcher, R.A.: Paper presented at Instrument Society of America Analytical Symposium, Montreal, Quebec, March 10, (1971).
105. Randell, A.W. and Linklater, P.M.: *Australian J. Dairy Tech.*, **27**, 51(1972).
106. Muldoon, P.J. and Liska, B.J.: *J. Dairy Sci.*, **54**, 117(1971).
107. Pommez, P. and Stachenko, S.: Proceedings of the 1970 Technical Session on Cane Sugar Retining Research, Oct. 12-13, 1970, p.82.
108. Warner, T.B.: Marine Technology Society-6th Annual Preprints, **2**, 1495(1970).
109. Herman, M. and Weiss, D.: *Silikaty*, **2**, 125(1973).
110. Smart, R.St. C., Thomas, A.D. and Drover, D.P.: *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **5**, 1,(1974).
111. Dessouky, Y.M., Toth K. and Pungor, E.: *Analyst*, **95**, 1027(1970).
112. Kopito, L. and Shwachman, H.: *Pediatrics*, **43**, 794(1969).
113. Cantliffe, D.J., MacDonald, G.E. and Peck, N.H.: *N.Y. Food and Life Sci. Bull.*, **3**, (1970), Plant Sciences, No 1.
114. Crossman, G.L., and Selig, W., Informal Report UCID-15444, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, Cal., Feb., (1969).
115. Selig, W.: *Mikrochim. Acta*, **46**(1971).
116. Hassan, S.S.M.: *Z. Anal. Chem.*, **270**, 125(1974).
117. Selig, W. and Crossman, G.L.: Informal Report UCID-15623, Lawrence Radiation Lab., University of California, Livermore, Cal.: Apr. (1970).
118. Kazaryan, N.A., Bykova, L.N. and Chernova, N.S.: *Zh. Analit. Khim.*, **31**, 334(1976).
119. Fuchs, C. et al.: *Clin. Chim. Acta*, **67**, 99(1976).
120. Orion Research Inc.: Applications bulletin A8.
121. McLean, E.O., Snyder, G.H. and Franklin, R.E.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **33**, 388 (1969).
122. Muldoon, P.J. and Liska, B.J.: *J. Dairy Sci.*, **52**, 460(1969).
123. Kester, D.R. and Pytkowicz, R.M.: *Limn. and Oceanog.*, **14**, 686(1969).
124. Cheng, K.L., Hung, J.C. and Prager, D.H.: *Microchem. J.*, **18**, 256(1973).
125. Henscheid, T., Schoenrock, K. and Berger, P.: *Journal of the A.S.S.B.T.*, **16**, 482(1971).
126. Hulanicki, A. and Trojanowicz, M.: *Chem. Anal.*, **18**, 235(1973).
127. Orion Research Inc.: Newsletter, **2**, 33(1970).
128. Hadjiioannou, T.P. and Papastathopoulos, D.S. *Talanta* **17**, 399 (1970) *Chimica Chronika*, New Series, **2**, 127(1973).
129. Χατζηϊωάννου, Θ.Π. και Παπαπασταθοπούλου, Δ.Σ.: Έργασία παρουσιάσθεισα εις τό Δ' Πανελλ. Χημικών Συνέδριον, Μάιος 1970. Πρακτικά συνεδρίου, Τόμ. Ι, 181(1970).
130. Sander, C. and Ts'o, P.O.P.: *J. Mol. Biol.*, **55**, 1(1971).
131. Kester, D.R. and Pytkowicz, R.M.: *Limn. Oceanog.*, **13**, 670(1968).
132. Cheng, K.L. and Cheng, K.: *Mikrochim. Acta*, **3**, 385 (1974).
133. Martin, C. and Pondou, A.M.: *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **31**, 371(1971).
134. Wise, M.M., Kurey, M.J. and Baum, G.: *Clin. Chem.*, **16**, 103(1970).
135. Walker, J.L.: *Anal. Chem.*, **43**, 89A(1971).
136. Rechnitz, G.A. and Mohan, M.S.: *Science*, **168**, 1460(1970).
137. Orion Research Inc.: 93 Series Methods Manual.
138. Chalk, P.M. and Keeney, D.R.: *Nature*, **229**, 42(1971).
139. Ridden, J.M.C., Barefoot, R.R. and Roy, J.G.: *Anal. Chem.*, **43**, 1109(1971).
140. Mazoyer, R.: *Ann. Agron*, **23**, 673(1972).
141. Kenny, J.F. and Bliss, D.W.: *Hort. Sci.*, **6**, Section 2, 1(1971).
142. Langmuir, D. and Jacobson, R.L.: *Envir. Sci. and Tech.*, **4**, 834(1970).
143. Sommerfeldt, T.G., Milne, R.A. and Kozub, G.C.: *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, **2**, 415(1971).
144. Westcott, C.C.: *Food Technol. (Chicago)*, **25**, 709(1971).
145. Dee, L.A., Martens, H.H. Merrill, C.I., Nakamura, J.T. and Jaye, F.C.: *Anal. Chem.*, **45**, 1477(1973).
146. Di Gregorio, J.S. and Morris, M.D.: *Anal. Chem.*, **42**, 94(1970).
147. Baczuk, R.J. and Dubois, R.J.: *Anal. Chem.*, **40**, 685(1968).
148. Smith, M.J. and Manahan, S.E.: *Anal. Chim. Acta*, **48**, 351(1969).

149. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chem.*, **47**, 864(1975).
150. Hadjiioannou, T.P.: *Rev. in Anal. Chem.*, **3**, 82(1976).
151. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 55(1977).
152. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 391(1977).
153. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chem.*, **49**, 414(1977).
154. Efstathiou, C.E. and Hadjiioannou, T.P.: *Talanta*, **24**, 270(1977).
155. Efstathiou, C.E., Hadjiioannou, T.P. and McNelis, E.: *Anal. Chem.*, **49**, 410(1977).
156. Carlson, R.M. and Paul, J.L.: *Soil Sci.*, **108**, 226 (1969).
157. Wilde, H.E.: *Anal. Chem.*, **45**, 1526(1973).
158. Lanza, P. and Buldini, P.L.: *Anal. Chim. Acta*, **75**, 149(1975).
159. Byrne, E. and Power, T.: *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **5**, 51(1974).
160. Attili, A.F., Autizi, D. and Capocaccia, L.: *Biochem. Med.*, **14**, 109(1975).
161. Orion Research Inc.: *Technical Notes 1*.
162. McWilliam, D.J. and Ough, C.S.: *Amer. J. Enol. Viticult. m 25*, 67(1974).
163. Busenberg, E. and Clemency, C.V.: *Clays and Clay Minerals*, **21**, 213(1973).
164. Barica, J.: *J. Fisheries Res. Bd. Canada*, **30**, 1389(1973).
165. Vandevenne, L. and Ondewater, J.: *J. Trib. CEBEPEAU Cent. Belge d'Etude Doc. Eaux. Air* **26** (352)127(1973).
166. Gilbert, T.R. and Clay, A.M.: *Anal. Chem.*, **45**, 1757(1973).
167. LeBlanc, P.J. and Sliwinski, J.F.: Paper presented at the CIC-CCIW Symposium on Water Quality Parameters, Burlington, Ontario, November(1973).
168. Beckett, M.J. and Wilson, A.L.: *Water Res.* **8**, 333(1974).
169. Thomas, R.F. and Booth, R.L.: *Environ. Sci. Technol.* **7**, 523(1973).
170. Sekerka, I. and Lechner, J.F.: *Anal. Lett.*, **7**, 463(1974).
171. Bailey, P.L. and Riley, M.: *Analyst*, **100**, 145(1975).
172. Fagan, M.L. and Dubois, L.: *Anal. Chim. Acta*, **70**, 157(1974).
173. Woodis, T.C. and Cummings, J.M.: *JAOAC*, **56**, 373(1973).
174. Sloan, C.P. and Morie, G.P.: *Anal. Chim. Acta*, **69**, 243(1974).
175. Bremner, J.M. and Tabatabai, M.A.: *Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.*, **3**, 159(1972).
176. Deschrieder, A.R. and Meaux, R.: *Analisis*, **2**, 442(1973).
177. Buckee, G.K.: *J. Inst. Brewing*, **80**, 291(1974).
178. Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chim. Acta*, **79**, 17(1975).
179. Renfro, J.L. and Patel, Y.: *J. Appl. Physiol.*, **37**, 756(1974).
180. Llenado, R.A. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chem.*, **46**, 1109(1974).
181. Rogers, D.S. and Pool, K.H.: *Anal. Lett.*, **6**, 801(1973).
182. Hjemdahl-Monsen, C.E., Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chim. Acta*, **88**, 253(1977).
183. Mertens, J., Van den Winkel, P. and Massart, D.L.: *Anal. Chem.*, **47**, 522(1975).
184. Hertz, C.H. and Siesjo, B.: *Acta Physiol. Scand.*, **47**, 115(1959).
185. Severinghaus, W.: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **148**, 115(1965).
186. Fiedler, V., Hansen, E.H. and Ruzicka, J.: *Anal. Chim. Acta*, **74**, 423(1975).
187. Bailey, P.L.: *J. Sci. Food Agric.*, **26**, 558(1975).
188. Orion Research Inc.: *Instruction Manual of sulfur dioxide electrode type 95-64*.
189. Krueger, J.A.: *Anal. Chem.*, **46**, 1338(1974).
190. Orion Research Inc.: *Instruction Manual of Nitrogen oxides electrode, type 95-46*.
191. Tabatabai, M.A.: *Comm. in Soil Sci. and Plant Anal.*, **5**, 569(1974).
192. Shu, F. and Guilbault, G.G.: *Anal. Lett.*, **5**, 559 (1972).
193. Liteanu, C., Popescu, I.C. and Ciovirnash, V.: *Talanta*, **19**, 985(1972).
194. Scholer, R. and Simon, W.: *Helv. Chim. Acta*, **55**, 1801(1972).
195. Sharp, M.: *Anal. Chim. Acta*, **59**, 137(1972).
196. Cavach, C. and Bertrand, C.: *Anal. Chim. Acta*, **55**, 385(1971).
197. Haynes, W.M. and Wagenknecht, J.H.: *Anal. Lett.*, **4**, 491(1971).
198. Trachtenberg, I. and Baker, C.: *U.S. Office Saline Water, Res. Develop. Progr. Rep.* **496**, 105(1969).
199. Baum, G.: *Anal. Lett.*, **3**, 105(1970).
200. Matsui, M. and Freiser, H.: *Anal. Lett.*, **3**, 161(1970).
201. Scibona, C., Mantella, L. and Danesi, P.R.: *Anal. Chem.*, **42**, 844(1970).
202. Nomura, T. and Nakagawa, G.: *Anal. Lett.*, **8**, 873(1975).
203. Das, R.C. Dash, U.N. and Panda, K.N.: *Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol.*, **11**, 247(1976).
204. Bychkov, A.S., Petrukhin, O.M. Zarinskii, V.A., Zolotov, Yu. A., Bakhtinova, L.V. and Shanina, G.G.: *Zh. Analit. Khim.*, **31**, 2114(1976).
205. Hsiung, K.P., Kuan, S.S. and Guilbault, G.G.: *Anal. Chim. Acta*, **84**, 15(1976).
206. Malik, W.V., Srivastava, S.K., Razdan, P. and Kumar, S.: *J. Electroanal. Chem.*: **72**, 11 (1976).
207. Fogg, A.G., Al-Sibaai, A.A. and Burgess, C.: *Anal. Lett.*, **8**, 129(1975).
208. Hiroy, K., Moody, G.J. and Thomas, J.D.R.: *Talanta*, **22**, 918(1975).
209. Popa, G., Birsan, G. and Luca, C.: *Revta Chim.*, **26**, 512(1975).
210. Fukamachi, K., Nakagawa, R., Morimoto, M. and Ishibashi, N.: *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, **24**, 428(1975).
211. Rajput, A.R., Kataoka, M. and Kambara, T.: *J. Electroanal. Chem.*, **66**, 67(1975).
212. Chien, P.T. and Michael, L.W.: *Anal. Biochem.*, **68**, 626(1975).
213. Baumann, E.W.: *Anal. Chem.*, **47**, 959(1975).
214. Cattrall, R.W. and Pui, C.P.: *Anal. Chem.*, **47**, 93(1975).
215. Luca, C., Semenescu, G. and Nedea, C.: *Revta Chim.*, **25**, 1015(1974).
216. Fujinaga, T., Okazaki, S. and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **46**, 1842(1974).
217. Fogg, A.G., Kumar, J.L. and Burns, D.T.: *Anal. Lett.*, **7**, 629(1974).
218. Hazemoto, N., Kamo, N. and Kobatake, Y.: *JAOAC*, **57**, 1205(1974).
219. Manning, D.L., Stokely, J.R. and Magonyzk, D.W.: *Anal. Chem.*, **46**, 1116(1974).
220. Herman, H.B. and Rechnitz, G.A.: *Science*, **184**, 1074(1974).
221. Kataoka, M. and Kambara, T.: *Japan Analyst*, **23**, 1081(1974).
222. Carmack, G.D. and Freiser, H.: *Anal. Chem.*, **49**, 1577(1977).
223. Hokoila, E.J., Lukkari, V.O., Lukkari, H.K. and Takala, A.: *Acta Chem. Fenn.* **46**, 359B(1973).
224. Jyo, A., Yonemitsu, M. and Ishibashi, N.: *Bull. Chem.*



- Soc. Japan, 46, 3734(1973).
225. Ishibashi, N. Kohara, H. and Horinouchi, K.: *Talanta*, 20, 867(1973).
226. Baum, G., Lynn, M. and Ward, F.B.: *Anal. Chim. Acta*, 65, 385(1973).
227. Matsushita Electric Industrial Co. Ltd (Patent).
228. Srianjata, S., White, W.R., Higuchi, T. and Sternson, L.A.: *Anal. Chem.*, 50, 232(1978).
229. Pui, C.P., Rechnitz, G.A. and Miller, R.F.: *Anal. Chem.*, 50, 331(1978).
230. Meyerhoff, M. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chim. Acta*, 85, 277(1976).
231. Blaedel, W.J. and Jenkins, R.A.: *Anal. Chem.*, 48, 1240(1976).
232. Johansson, G., Edstroem, K. and Oegren, L.: *Anal. Chim. Acta*, 85, 55(1976).
233. Papastathopoulos, D.S. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chem.*, 48, 862(1976).
234. Rechnitz, G.A., Papastathopoulos, D.S. and Saffran, M.: FASEB Meeting, Chicago, April 1977, Fed., Proc. 2190 p. 687(1977).
235. Cserfalvi, T. and Guilbault, G.G.: *Anal. Chim. Acta*, 84, 259(1976).
236. Kawashima, T. and Rechnitz, G.A.: *Anal. Chim. Acta*, 83, 9(1976).
237. Canh, T. and Broun, G.: *Anal. Chem.*, 47, 1359(1975).
238. Guilbault, G.G. and Nanjo, M.: *Anal. Chim. Acta*, 78, 69(1975).
239. Toul, Z. and Macholan, L.: *Colln. Czech. Chem. Commun.*, 40, 2208(1975).
240. Cullen, L.F., Rusling, J.F. Schleifer, A. and Paparielo, G.J.: *Anal. Chem.*, 46, 1955(1974).
241. Mascini, M. and Liberti, A.: *Anal. Chim. Acta*, 68, 177(1974).
242. Guilbault, G.G. and Nagy, G.: *Anal. Lett.*, 6, 301(1973).
243. Guilbault, G. G. and Shu, F.R.: *Anal. Chem.*, 44, 2161(1972).
244. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, 94, 367(1977).
245. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Talanta*, 25, 477 (1978).
246. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, 96, 31(1978).
247. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Mikrochim. Acta*, 1978 II, 267.
248. Hadjiioannou T.P. and Diamandis, E.P.: *Anal. Chim. Acta*, 94, 443(1977).
249. Διαμαντής, Ε.Φ. και Χατζηϊωάννου, Θ.Π.: 'Εργ. 'Αναλ. Χημείας, Πανεπ. 'Αθηνών, άδημοσίευτα άποτελέσματα.
250. Diamandis, E.P. and Hadjiioannou, T.P.: *Mikrochim. Acta*, II, 244(1977).
251. Diamandis, E.P. Koupparis, M.A. and Hadjiioannou T.P.: *Microchem. J.*: 22, 498(1977).
252. Lazarou, L.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, 108, 375 (1979).
253. Lazarou, L.A. and Hadjiioannou, T.P.: *Anal. Chim. Acta*, Anal. Let. A 11 (10), 779 (1978).

Συνεχεια από τη σελίδα 44

4. Οι άριθμοί αυτοί ποικίλλουν από χώρα σε χώρα ανάλογα με τό βαθμό βιομηχανικοποίησης τους και τούς οικονομικούς τους στόχους.
5. Demerjan, K.L., Kerr, K.A. και Calvert, J.G., *Advan. Env. Sci. Tech.* 4, 1 (1974).
6. Howard, C.J. και Evenson, K.M., *Geophys. Res. Lett.* 4, 437 (1977).
7. Pate, C.T., Finlayson, B.J. και Pitts, J.N. Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6554 (1974).
8. Heicklen J., Westenberg, K. και Cohen, N., *Chemical Reactions in Urban Atmospheres*, (C. Tuesday, Ed.) σ. 55, Elsevier, Amsterdam 1971.
9. Weinstock, B., Daby, E. και Niki, H., *ibid.* σ. 54.
10. Heicklen, J., *Atmospheric Chemistry*, σ. 279, Academic Press, New York, 1976.
11. U.S. — EPA — 600/7-78-004, «Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants», Preprint, 1, 4-11, 12, Washington D.C. 1978.

## «ΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΑΙ ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗΝ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ»

του Δημητρίου Κ. Βάττη\*\*

### Εισαγωγή

Αι ηλεκτροχημικά τεχνικά, έπειτα από μακρόν χρονικόν διάστημα αναπτύξεως, άπαραίτητον διά κάθε ένδργανον τεχνικήν, έχουν φθάσει εις μεγάλον βαθμόν τελειοποιήσεως. Σήμερον είναι δυνατόν νά εφαρμοσθούν έπιτυχώς εις μελέτας μηχανισμών αντίδράσεων, προσδιορισμού ένδιαμέσων προϊόντων, μετρήσεων σταθερών ταχύτητος κ.λ.π. εις ύδατικά ή μή ύδατικά, άνόργανα ή όργανικά συστήματα. Περαιτέρω ή μεγάλη ποικιλία των παρέχει τήν δυνατότητα έκλογής τής καταλληλοτέρας έκάστοτε τεχνικής διά τήν μελέτην ενός συγκεκριμένου συστήματος.

Αι περισσότεραι έκ τών τεχνικών, αι όποιαι χρησιμοποιούνται εις τήν μελέτην τών ηλεκτροδιακών αντίδράσεων, δύνανται νά καταταγούν εις δύο μεγάλας κατηγορίας.

- α) Τεχνικός έλεγχομένου ρεύματος.
- β) Τεχνικός έλεγχομένου δυναμικού.

### Τεχνικά έλεγχομένου ρεύματος

Εις τās τεχνικάς ταύτας ή έλεγχομένη μεταβλητή είναι ή έντασις του ρεύματος. Μετρούμενα μεγέθη είναι ή μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του ρεύματος ή συναρτήσει του χρόνου. Εις τήν πρώτην περίπτωσην, ένθα τό ρεύμα μεταβάλλεται συνεχώς, έχομεν τήν βολταμετρίαν σαρώσεως ρεύματος (current sweep voltametry). Εις τήν τελευταίαν ή έντασις του ρεύματος παραμένει σταθερά και ή τεχνική όνομάζεται χρονοποτενσιομετρία ή βολταμετρία σταθερού ρεύματος (chronopotentiometry ή constant current voltametry).

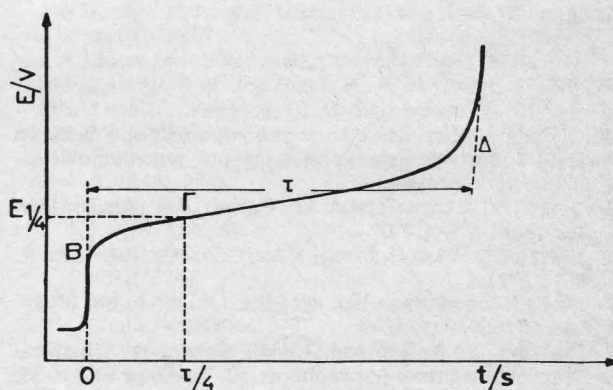
Έκ τών δύο άνωτέρω τεχνικών θα αναπτύξωμεν κατωτέρω λεπτομερώς τήν τεχνική τής χρονοποτενσιομετρίας, ή όποια είναι μία από τās παλαιότερας μεθόδους μελέτης ηλεκτροχημικών αντίδράσεων. Η βασική εξίσωσις τής τεχνικής ταύτης διετυπώθη υπό του Sand περί τό 1902. Έν τούτοις και παρά τās έργασίας τών Gierst και Juliard (1) ή χρήσις τής μεθόδου ύπήρξε περιω-

ρισμένη. Αναμφιβόλως τούτο όφείλεται εις τό ότι, άν και ή άρχή τής μεθόδου είναι άπλή, ή πρακτική έφαρμογή της παρουσιάζει άρκετάς δυσκολίας.

### ΧΡΟΝΟΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΑ

Η χρονοποτενσιομετρία, ως και προηγουμένως άνεφέρθη, άσχολεϊται με τήν μεταβολήν του δυναμικού μετά του χρόνου, κατά τήν διάρκειαν μικρού χρονικού διαστήματος ( 60 s), ηλεκτρολύσεως υπό σταθεράν έντασιν ρεύματος. Κατά τήν ηλεκτρόλυσιν ή ούσία Ο άνάγεται επί έπιπέδου ηλεκτροδίου προς τήν ούσιαν R, ή όποια είναι έπίσης διαλυτή. Τό διάλυμα είναι άπηλλαγμένο μηχανικών ή θερμικών επιδράσεων και περιέχει περίσσειαν φέροντος ηλεκτρολύτου.

Υπό τās άνωτέρω συνθήκας ήμιαπίρου γραμμικής διαχύσεως, λαμβάνεται πειραματικώς καμπύλη όμοια προς τήν του Σχ. 1. Εις χρόνον  $t=0$  εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου σταθερόν



Σχ. 1. Χρονοποτενσιομετρική καμπύλη.

ρεύμα. Τό δυναμικόν του αύξάνει άποτόμως μέχρις του σημείου Β, ένθα άρχεται ή αναγωγική αντίδρασις. Έν συνεχεία και μέχρι του σημείου Δ παρατηρείται μικρά μόνον μεταβολή εις τό

\* Θεωρητικόν μέρος διδακτορικής διατριβής έγκριθείσης υπό τής Φυσικομαθηματικής Σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

\*\* Δρος Χημικού. Έπιμελητού Έργαστηρίου Φυσιοχημείας Πανεπιστημίου Πατρών.

δυναμικών. Είς τό σημείον Δ έχομεν καί πάλιν άπότομον μεταβολή τοϋ δυναμικού, ή όποία όφείλεται είς τό ότι όλα τά έγγύς τοϋ ήλεκτροδίου ήλεκτροενεργά σωμάτια έχουν καταναλωθή. Τό διάστημα άπό τοϋ σημείου Β μέχρις τοϋ σημείου Δ παριστά τόν άπαιτούμενον χρόνον, ίνα όλα τά πλησίον τοϋ ήλεκτροδίου ήλεκτροενεργά σωμάτια άντιδράσουν καί καλείται χρόνος μεταπτώσεως (transition time), τ.

**ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ**

Είς τήν περίπτωσιν ένθα έχομεν άπλην άντιστρεπτήν άντίδρασιν μεταφοράς φορτίου, ή έξαγωγή τής έξισώσεως, ή όποία περιγράφει τήν πειραματικήν καμπύλην, γίνεται δι' άντικαταστάσεως τών συγκεντρώσεων C<sup>0</sup> καί C<sup>R</sup> είς τήν έξίσωσιν τοϋ Nernst. Έκ τής άντικαταστάσεως λαμβάνομεν:

$$E = E_0' + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{O,R}^{1/2}}{f_{R,O}^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$$

ένθα

$$\tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_0^{1/2} C_0^0}{2 i_0}$$

Τό άθροισμα τών δύο πρώτων όρων τής Έξ. (1) είναι σταθερόν. Η τιμή τοϋ σταθεροϋ τούτου όρου λαμβάνεται άν θέσωμεν t=τ/4, όποτε λαμβάνομεν E=E<sub>1/4</sub>. Τό δυναμικόν E<sub>1/4</sub> άντιστοιχεί είς τό σημείον Γ τής καμπύλης τοϋ Σχ. 1 καί άποτελεί χαρακτηριστικήν σταθεράν άνεξάρτητον τής συγκεντρώσεως, τών υπό μελέτην ήλεκτροενεργών σωματιδίων. Η Έξ. (1) προβλέπει ότι ή γραφική παράστασις τοϋ E έναντι τοϋ ln[(t<sup>1/2</sup>-τ<sup>1/2</sup>)/t<sup>1/2</sup>] θά είναι εύθεια γραμμή μέ κλίσηn RT/nF.

Η Έξ. (2), ή όποία είναι γνωστή καί ως έξίσωσις τοϋ Sand, δύναται νά χρησιμοποιηθή τόσοσ είς τήν ποσοτικήν άνάλυσιν, όσον καί είς τήν μέτρησιν συντελεστών διαχύσεως. Δεδομένου ότι ή έξίσωσις αύτη δέν περιέχει τήν σταθεράν ταχύτητος k, δύναται νά εφαρμοσθή τόσοσ επί άντιστρεπτών όσον καί μη άντιστρεπτών άντιδράσεων. Τοϋτο σημαίνει ότι τόσοσ διά τās άντιστρεπτās, όσον καί διά τās μη άντιστρεπτās άπλās ήλεκτροχημικές άντιδράσεις, τό γινόμενον i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> παραμένει σταθερόν καί άνεξάρτητον τοϋ ρεύματος i<sub>0</sub>. Είς τήν πράξιν έν τούτοις ή σταθερότης τοϋ γινόμενου τούτου φαίνεται νά έξαρτάται έκ τής τιμής τοϋ i<sub>0</sub> ή τ.

Η άνωτέρω άσυμφωνία έμελετήθη λεπτομερώς υπό τοϋ Bard (2). Ο τελευταίος διεπίστωσεν ότι ή σταθερότης τοϋ γινόμενου i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> αύξάνει πολύ είς πολύ μικρούς ή πολύ μεγάλους χρόνους μεταπτώσεως. Η αύξησις είς μεγάλους χρόνους δύναται εύκόλως νά άποδοθή τόσοσ είς τήν άπομάκρυνσιν έκ τών συνθηκών γραμμικής διαχύσεως όσον καί είς τήν παρουσίαν μεταφοράς ή όποία είναι άποτέλεσμα διαφορών πυκνότητος. Διά προσεκτικής τοποθετήσεως τών ήλεκτροδίων δύναται νά άπαλειφθή ό τελευταίος παράγων καί ή σταθερότης τοϋ γινόμενου i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> νά παραμείνι είς ίκανοποιητικά επίπεδα διά χρόνους μεταπτώσεως τής τάξεως τών 60 s.

Έν άντιθέσει πρός τήν αύξησιν είς μεγάλους χρόνους μεταπτώσεως ή παρατηρούμενη αύξησις είς λίαν μικρούς χρόνους είναι περισσότεροσ δύσκολον νά έξηγηθή. Ο άνωτέρω έρευνήτης διεπίστωσε διά τήν περίπτωσιν ταύτην, ότι ή αύξησις όφείλεται είς παράπλευρα φαινόμενα, τά όποία καταναλίσκουν ρεύμα (3). Τοιαύτα πλευρικά φαινόμενα, είναι: (1) ή φόρτισις τής διπλοστιβάδος (2) σχηματισμός ή άναγωγή, όξειδίων ή άλλων ουσιών τά όποία έχουν έναποτεθή υπό μορφήν φιλμ επί τής έπιφανείας τοϋ ήλεκτροδίου καί (3) όξειδωσις ή άναγωγή προσο-

φημένων ουσιών. Μερική άρσις τών άνωτέρω δυσκολιών είναι δυνατή διά τής χρήσεως ύψηλών συγκεντρώσεων, εάν τούτο είναι δυνατόν. Ως έναλλακτική λύσις προτείνεται ή χρήσις μεγαλύτερων χρόνων μεταπτώσεως (μικροτέρων i<sub>0</sub>), ούχι όμως τόσοσ μεγαλύτερων ώστε νά έχωμεν άπομάκρυνσιν έκ τών συνθηκών γραμμικής διαχύσεως. Τέλος, υπό μορφήν συμπεράσματος, είναι άπαραίτητος ό έλεγχος τοϋ γινομένου i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> πριν ή κανείσ άποτολήσιν τήν έξαγωγήν συμπερασμάτων περι τοϋ μηχανισμού τής άντιδράσεως.

**ΜΗ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ**

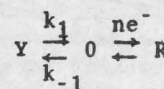
Η θεωρητική έπεξεργασία διά τήν περίπτωσιν μη άντιστρεπτών άντιδράσεων μεταφοράς φορτίου έγένετο τό πρώτον υπό τών Delahay καί Bergins (4). Υπό τήν προϋπόθεσιν ότι ή άναγωγή O  $\xrightarrow{ne^-}$  R περιλαμβάνει ένα καθορίζον τήν ταχύτητα στάδιον, ή έξίσωσις ή όποία περιγράφει τās πειραματικές καμπύλας δυναμικού-χρόνου είναι:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{n F A C_0^0 k_{f,h}}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln \left[ 1 - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$$

Έκ τής άνωτέρω έξισώσεως καθίσταται άμέσως έμφανές ότι τό σχήμα τών πειραματικών καμπυλών έξαρτάται έκ τοϋ γινομένου an καί ότι ό χρόνος μεταπτώσεως δέν έξαρτάται έκ τής κινητικής τής ήλεκτροχημικής άντιδράσεως. Η είς χρόνον μη δέν, τιμή τοϋ δυναμικού έξαρτάται τόσοσ έκ τών k<sub>f,h</sub> καί an όσον καί έκ τής άρχικής έντάσεως i<sub>0</sub>. Γραφική τέλος παράστασις τοϋ δυναμικού έναντι τής ποσότητος ln[1-(t/τ)<sup>1/2</sup>] δίδει εύθειαν έκ τής κλίσεως καί τεταγμένης επί τήν άρχήν τής όποιās, είναι δυνατός ό ύπολογισμός τών k<sub>f,h</sub> καί a.

**ΟΜΟΓΕΝΕΙΣ ΧΗΜΙΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ**

Είς όλας τās άπλās άντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, άντιστρεπτās καί μη, τό γινόμενον i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> είναι άνεξάρτητον τής τιμής τοϋ i<sub>0</sub>. Έν τούτοις είς τήν περίπτωσιν κατά τήν όποιαν χημική άντίδρασις προηγείται τής ήλεκτροχημικής, τό γινόμενον i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> δέν παραμένει άνεξάρτητον τοϋ i<sub>0</sub> (4,5). Διά τό σχήμα



καί υπό τήν προϋπόθεσιν ότι τό ήλεκτροχημικό στάδιον είναι άντιστρεπτόν καί οι συντελεστές διαχύσεως είναι ίσοι έχομεν:

$$i_0 \tau^{1/2} = \frac{\pi^{1/2} n F A D_0^{1/2} C_0^0}{2} - \frac{\pi^{1/2}}{2K(k_1 + k_{-1})^{1/2}} i_0$$

ένθα K=k<sub>1</sub>/k<sub>-1</sub> είναι σταθερά ίσορροπίας διά τήν χημικήν άντίδρασιν. Τοιουτοτρόπως γραφική παράστασις τοϋ i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> έναντι τοϋ i<sub>0</sub> δίδει εύθειαν, ούχι άνεξάρτητον τοϋ i<sub>0</sub>, αλλά μέ κλίσηn -π<sup>1/2</sup>/2K(k<sub>1</sub>+k<sub>-1</sub>)<sup>1/2</sup>. Ομοίως άπεδείχθη ότι είς τήν περίπτωσιν κατά τήν όποιαν έχομεν σχηματισμόν όξειδίων ή φαινόμενα προσροφήσεως, ή γραφική παράστασις i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> i<sub>0</sub> δίδει εύθειαν μέ θετικήν κλίσηn (6a).

Η χρονοποτενσιομετρία, τοιουτοτρόπως χρησιμοποιεί ως διαγνωστικόν κριτήριον τήν μεταβολήν τοϋ i<sub>0</sub>τ<sup>1/2</sup> μετά τών πειραματικών προσιτών μεταβλητών i<sub>0</sub> ή C. Η τοιαύτη προσέγγισις τοϋ προβλήματος, ή όποία ώνομάσθη κινητική μέθοδος άναλύσεως

(6a), χρησιμοποιεί ρεύμα σταθερόν και άπλης κατευθύνσεως καθ' ὅλην τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος.

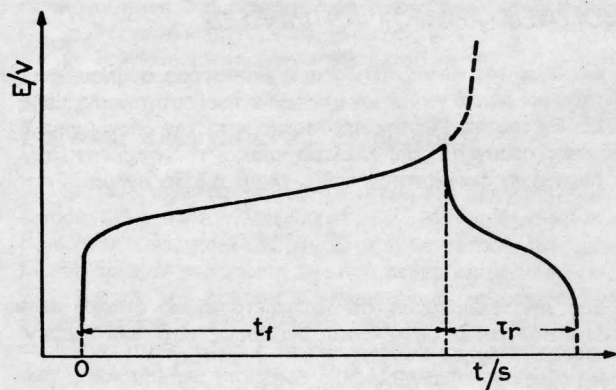
Ἡ ἀνωτέρω τεχνική, ἐν τούτοις, ἀδυνατεῖ νὰ διακρίνη τὴν περίπτωσιν χημικῆς ἀντιδράσεως ἀκολουθοῦσης τὴν ἠλεκτροχημικὴν, καθ' ὅσον ἀποδεικνύεται ὅτι οὐδεμίαν ἐπίδρασιν ἔχει ἐπὶ τῆς σταθερότητος τοῦ γινομένου  $i_0 t^{1/2}$  ἐναντι τοῦ  $i_0$  (7). Ἡ περίπτωσις αὕτη δύναται νὰ ἐλεγχθῆ πειραματικῶς διὰ τῆς κατωτέρω τεχνικῆς.

### ΧΡΟΝΟΠΟΤΕΝΣΙΟΜΕΤΡΙΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ

Εἰς τὴν ἀνωτέρω μέθοδον τὸ ρεύμα μεταβάλλεται κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ πειράματος καὶ ἐκ τῶν λαμβανομένων καμπυλῶν δυναμικοῦ-χρόνου ἀντλοῦμε πληροφορίας περὶ τοῦ κινητικοῦ σχήματος τῆς ἀντιδράσεως. Ἐχουν προταθῆ πολλά προγράμματα ρευμάτων τὰ εἰδικότερα πλεονεκτήματα τῶν ὁποίων ἀναφέρονται εἰς σειρὰν ἐργασιῶν (8-11). Τὸ ἀπλούστερον καὶ πλέον ἐν χρήσει ἐξ αὐτῶν εἶναι τὸ πρόγραμμα ἀναστροφῆς ρεύματος. Εἰς τὴν τεχνικὴν ταύτην τὸ ἀρχικῶς διοχετευόμενον σταθερόν ρεύμα  $i_f$  ἀναστρέφεται ἀκαριαίως εἰς τὴν τιμὴν  $-i_r$  καὶ εἰς χρόνον  $t_f$  ἴσον ἢ μικρότερον τοῦ πρώτου χρόνου μεταπτώσεως  $t_i$ . Ἡ λαμβανομένη καμπύλη δυναμικοῦ χρόνου διὰ μίαν ἀπλὴν ἠλεκτροχημικὴν ἀντίδρασιν ἔχει ὡς εἰς τὸ Σχ. (2).

Ἡ τεχνικὴ αὕτη διὰ τὴν ἀπλὴν περίπτωσιν ἀναγωγικῆς ἠλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως ἐμελετήθη ὑπὸ τῶν Berzins καὶ Delahay (12a, 13). Οἱ ἀνωτέρω ἐρευνηταὶ δίδουν τὴν ἀκόλουθον γενικὴν σχέσιν διὰ τὸν λόγον  $\tau_f/t_i$ :

$$\frac{\tau_r}{t_f} = \frac{\theta^2}{(\theta + \lambda')^2 - \theta^2}$$



Σχ. 2. Καμπύλη ληφθεῖσα διὰ τῆς τεχνικῆς τῆς χρονοποτενσιομετρίας ἀναστροφῆς ρεύματος.

$$\theta = \frac{i_f}{nFAD_R}$$

ἐνθα

$$\lambda' = \frac{i_r}{nFAD_R}$$

καὶ

Διὰ τὴν περίπτωσιν ἐνθα  $i_f = i_r$  ἔχομεν

$$\tau_r = \frac{t_f}{3}$$

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις ἰσχύει ἀνεξαρτήτως τῆς ταχύτητος τῆς ἀντιδράσεως (ἀντιπρεπτής ἢ μῆ). Περαιτέρω ἀποδεικνύεται ὅτι εἰδικῶς εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς ἀντιπρεπτής (ταχείας) ἀντιδράσεως θά ἰσχύει καί:

$$E_{1/4f} = E_{0,22r}$$

Ἡ ἀνωτέρω σχέσις δύναται νὰ χρησιμεύσῃ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἀντιπρεπτότητος τοῦ συστήματος. Εἰς τὴν περίπτωσιν, κατὰ τὴν ὁποίαν ἔχομεν ἀκολουθοῦσαν ἠλεκτροχημικὴν ἀντίδρασιν τόσοσιν ἢ τιμὴ τοῦ  $\tau_r$ , ὅσον καὶ τὸ σχῆμα τῆς καμπύλης ἀναστροφῆς ρεύματος μεταβάλλονται. Ἡ μεταβολὴ τοῦ σχήματος τῆς καμπύλης λαμβάνει χώραν εἰς τὰς περιπτώσεις, ἐνθα ἡ ἀκολουθοῦσα χημικὴ ἀντίδρασις εἶναι ταχεία καὶ τὰ προϊόντα αὐτῆς ἠλεκτρογενεργὰ (14). Ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς τιμῆς τοῦ  $\tau_r$  οἱ Testa καὶ Reinmuth ἀνέπτυξαν μέθοδον προσδιορισμοῦ τῆς σταθερᾶς ταχύτητος τῆς χημικῆς ἀντιδράσεως (15, 6β).

### Τεχνικαὶ ἐλεγχόμενου δυναμικοῦ

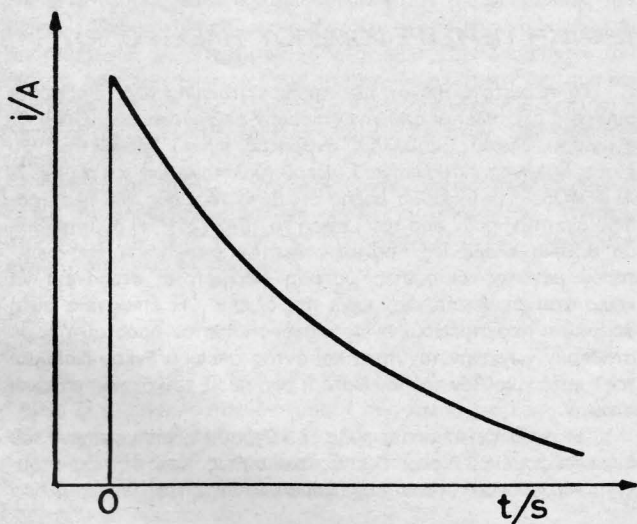
Εἰς τὰς τεχνικὰς ταύτας ἡ ἐλεγχόμενη μεταβλητὴ εἶναι τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου. Μετρούμενα μεγέθη εἶναι ἡ μεταβολὴ τοῦ ρεύματος συναρτήσῃ τοῦ δυναμικοῦ ἢ τοῦ χρόνου. Εἰς τὴν πρῶτην περίπτωσιν, ἐνθα ἡ μεταβολὴ τοῦ δυναμικοῦ γίνεται κατὰ τρόπον συνεχῆ, ἔχομεν τὴν βολταμετρίαν σαρώσεως δυναμικοῦ (potential sweep voltametry). Εἰς τὴν τελευταίαν τὸ δυναμικὸν τοῦ ἠλεκτροδίου παραμένει σταθερόν καὶ ἡ τεχνικὴ ὀνομάζεται χρονοαμπερομετρία ἢ βολταμετρία σταθεροῦ δυναμικοῦ (chronoamperometry ἢ constant potential voltametry). Βεβαίως ὡς καὶ προηγουμένως ἀνεφέρθη εἶναι δυνατόν αἱ ἀνωτέρω τεχνικαὶ νὰ ἐφαρμόζωνται ὑπὸ διαφορετικὰς συνθήκας μεταφορᾶς μάζης.

### ΧΡΟΝΟΑΜΠΕΡΟΜΕΤΡΙΑ

Ἡ χρονοαμπερομετρία ἀσχολεῖται μὲ τὴν μεταβολὴ τοῦ ρεύματος μετὰ τοῦ χρόνου κατὰ τὴν διάρκειαν μικροῦ χρονικοῦ διαστήματος ἠλεκτρολύσεως ὑπὸ σταθερόν δυναμικόν. Κατὰ τὴν χρονικὴν στιγμὴν  $t=0$  ἐφαρμόζεται ἐπὶ τοῦ ἠλεκτροδίου ἀρκούντως θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν δυναμικόν, οὕτως ὥστε ἡ ὀξειδωσις ἢ ἀναγωγὴ ἀντιστοιχῶς τῆς ὑπὸ μελέτην οὐσίας νὰ λάβῃ χώραν ὑπὸ συνθήκας ἐλεγχόμενας ὑπὸ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς μάζης. Ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι αἱ πειραματικαὶ συνθήκαι προσεγγίζουσιν ἐκεῖνας τῆς ἡμιπερίου γραμμικῆς διαχύσεως, λαμβάνεται καμπύλη ὁμοία πρὸς ἐκείνην τοῦ Σχ. 3. Ἡ ἐξίσωσις ἡ ὁποία περιγράφει τὴν ἀνωτέρω λαμβανομένην πειραματικὴν καμπύλην ἐξάγεται ὡς ἀκόλουθως. Ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος κατὰ τὴν χρονικὴν στιγμὴν  $t$  δι' ἀναγωγικὴν ἀντίδρασιν θά παρέχεται ὑπὸ τῆς ἐξίσωσεως

$$i_t = \frac{nFAD_0^{1/2} C_0^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

Ἡ ἀνωτέρω ἐξαχθεῖσα ἐξίσωσις, ἡ ὁποία εἶναι γνωστὴ καὶ ὡς σχέσις τοῦ Cottrell, ἐπαληθεύθη ὑπὸ πολλῶν ἐρευνητῶν διὰ πολλὰ εἶδη ἠλεκτροδίων. Ἐν τούτοις ἡ σταθερότης τοῦ γινομένου  $i_t t^{1/2}$ , ὡς προβλέπεται ὑπὸ τῆς ἀνωτέρω Ἐξ. (11), δὲν εἶναι πάντοτε ἐφικτὴ διὰ χρόνους ἠλεκτρολύσεως μεγαλύτερους τῶν 50 s, ἐπὶ ἐπιπέδων μὴ προστατευμένων ἠλεκτροδίων. Πρὸς τοῦτο καὶ ἵνα ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις χρησιμοποιηθῆ εἰς τὸν ὑπολογισμὸν συντελεστῶν διαχύσεως καὶ ἐπιφανειῶν ἠλεκτροδίων πραγματοποιεῖται γραφικὴ παράστασις τοῦ  $i_t t^{1/2}$  ἐναντι τοῦ χρόνου  $t$  καὶ ἐν συνεχείᾳ προέκτασις τῆς καμπύλης εἰς χρόνον  $t=0$  (16).



Σχ. 3. Χρονοαμπερομετρική καμπύλη

**ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΑΠΛΗΣ ΣΑΡΩΣΕΩΣ**

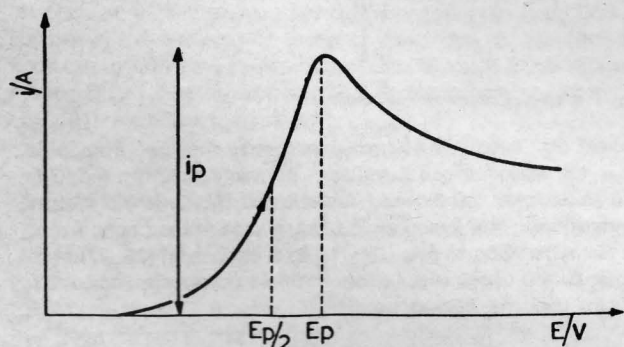
Η βολταμετρία απλής σαρώσεως είναι τεχνική ελεγχόμενου δυναμικού, κατά την οποίαν το δυναμικόν του ηλεκτροδίου E είναι γραμμική συνάρτησις του χρόνου συμφώνως προς την εξίσωσιν

$$E = E_i - Ut$$

ένθα E<sub>i</sub> είναι η άρχική τιμή του δυναμικού και U η ταχύτης μεταβολής εις V.s<sup>-1</sup>. Υπό την προϋπόθεσιν ότι αι πειραματικά συνθήκαι προσεγγίζουν εκείνας της ήμιαπειρου γραμμικής διαχύσεως, λαμβάνεται καμπύλη όμοια προς εκείνην του Σχ. 4. Η καμπύλη αυτή χαρακτηρίζεται εκ των έξης σημείων:

- α) Τό ρεύμα κορυφής i<sub>p</sub>
- β) Τό δυναμικό κορυφής E<sub>p</sub>
- γ) Τό δυναμικό ήμικορυφής E<sub>p/2</sub>, ήτοι τό δυναμικόν τό αντίστοιχούν εις i=i<sub>p</sub>/2.

Τό πρόβλημα της διαχύσεως διά την περίπτωσιν της αντίστρεπτης ηλεκτροχημικής αντίδράσεως ελύθη τό πρώτων, περί τό 1948, υπό των Randles και Sevcik, κχωρισμένως (17, 12β).



Σχ. 4. Μεταβολή του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού εις την βολταμετρίαν απλής σαρώσεως.

Η υπό των άνωτέρω έρευνητών έπιτευχθείσα λύσις διά τό ρεύμα κορυφής δίδεται υπό της Έξ. (13).

$$i_p = \kappa n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^0 U^{1/2}$$

ένθα κ σταθερά, καλουμένη σταθερά Randles-Sevcik. Η άρχικώς ύπολογισθείσα τιμή της σταθεράς κ υπό του Randles ήτο 2,72·10<sup>-5</sup>, ενώ ή υπό του Sevcik 2,17·10<sup>-5</sup>. Έν τούτοις ή πειραματικώς ύπολογισθείσα τιμή της ανωτέρω σταθεράς δέν συμφωνεί εις πολλάς περιπτώσεις μέ την θεωρητικώς ύπολογιζομένην τιμήν.

Πλήθος έρευνητών ήσχολήθη μέ την περαιτέρω θεωρητικήν ανάπτυξιν της μεθόδου ταύτης (18-22). Οι Gokhshtein και Gokhshtein έξήγαγον διά την περίπτωσιν μη αντίστρεπτών αντιδράσεων την εξίσωσιν.

$$i_p = 0,230 n F A C_0^0 k_{f,h}^0 \exp[-\frac{anF}{RT} E_p]$$

διά της όποίας είναι δυνατός ό ύπολογισμός της έτερογενούς σταθεράς ταχύτητος (23).

Η πλέον θετική συνεισφορά έγένετο υπό των Nicholson και Shain (24). Εις την έργασίαν των ταύτην, οι άνωτέρω έρευνηταί έθεώρησαν τόσον την περίπτωσιν αντίστρεπτης όσον και μη αντίστρεπτης αντίδράσεως. Έκ της αριθμητικής λύσεως των εξισώσεων των προέκυψε συνάρτησις ρεύματος, ή όποια διά πολλαπλασιασμού επί τας συνήθεις παραμέτρους της ηλεκτροδιακής αντίδράσεως, δίδει τό ρεύμα ως συνάρτησιν του έφαρμοζομένου δυναμικού. Εις την τελικήν των μορφήν αι εξισώσεις αύται είναι:

Αντίστρεπή Αντίδρ.  $i = 602n^{3/2} A D_0^{1/2} U^{1/2} C_0^0(x')$

Μη αντίστρεπή Αντίδρ.  $i = 602n(an)^{1/2} A D_0^{1/2} U^{1/2} C_0^0(x'')$

ένθα x' και x'' είναι συναρτήσεις ρεύματος, αι όποια έχουν την μορφήν [√πχ(ct)] και είναι άνάλογοι του δυναμικού. Οι άνωτέρω έρευνηταί κατασκεύασαν πίνακα μεταβολής των τιμών των συναρτήσεων ρεύματος x' και x'' μετά του δυναμικού (E-E<sub>p</sub>/2). Τοιουτοτρόπως έδωσαν εις την μέθοδον μίαν μοναδικήν διαγνωστικήν ικανότητα, όσον άφορά εις την αντίστρεπτικότητα ή μη της ηλεκτροχημικής αντίδράσεως.

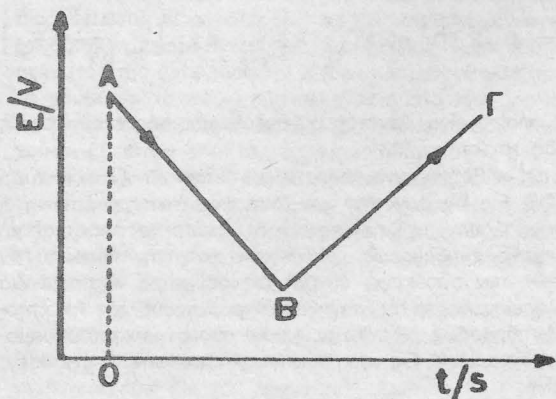
Πέραν των άνωτέρω, οι αύτοι έρευνηταί διερεύνησαν θεωρητικώς πλήθος άλλων συνδυασμών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων μετά προδρόμων και άκολούθων χημικών αντιδράσεων. Τά εκ της θεωρητικής μελέτης προκύπτοντα διαγνωστικά κριτήρια παρέχουν την δυνατότητα χαρακτηρισμού άγνώστων συστημάτων δι' απλής μελέτης της μεταβολής του ρεύματος κορυφής και του δυναμικού ήμισεος κύματος μετά του χρόνου σαρώσεως. Δυστυχώς ή μέθοδος αύτη δέν δύναται νά εφαρμοσθή έπιτυχώς διά τόν προσδιορισμόν σταθερών ταχύτητος, λόγω άδυναμίας άκριβούς προσδιορισμού του E<sub>p</sub>.

**ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ ΚΥΚΛΙΚΗΣ ΣΑΡΩΣΕΩΣ**

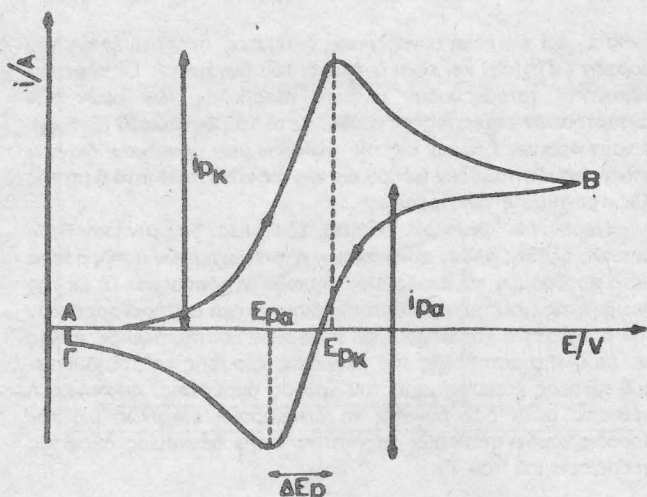
Η τεχνική αύτη εφαρμοσθείσα τό πρώτον υπό του Sevcik (1948), άπετέλεσε σταθμόν εις την μελέτην των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων οργανικών ενώσεων (6γ). Κατά την τεχνικήν αύτην εφαρμόζεται επί του ηλεκτροδίου ηλεκτρικός παλμός της μορφής του Σχ. 5 και καταγράφεται τό ρεύμα συναρτήσει του δυναμικού. Η μορφή της λαμβανομένης καμπύλης φαίνεται εις τό Σχ. 6. Η άνοδική και καθοδική κορυφή της καμπύλης, δι' αντίστρεπτήν αντίδρασιν δέν εύρίσκεται εις τό ίδιο άκρίβως δυναμικό. Η απόστασις μεταξύ των δύο τούτων κορυφών δίδεται υπό της εξισώσεως:

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{0,058}{n} V$$

ένθα  $n$  ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων. Η τιμή της ανωτέρω διαφοράς εξαρτάται ολίγον εκ της τιμής του δυναμικού εις τό σημείον Β (switching potential) (24). Δι' ήμιαντιστρεπτήν (quasireversible) αντίδρασιν ή τιμή της διαφοράς αύξάνει και αι λαμβανόμενα κορυφαί γίνονται ολιγώτερον όξεις. Τέλος εις πλήρως μη αντίστρεπτήν αντίδρασιν λαμβάνει χώραν πλήρης διαχωρισμός κορυφών. Ο R.S. Nicholson έχρησιμοποίησε την διαφοράν δυναμικού μεταξύ άνοδικής και καθοδικής κορυφής διά την μέτρησιν σταθερών ταχύτητος (25).



Σχ. 5. Μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει του χρόνου εις την βολταμετρίαν κυκλικής σαρώσεως.



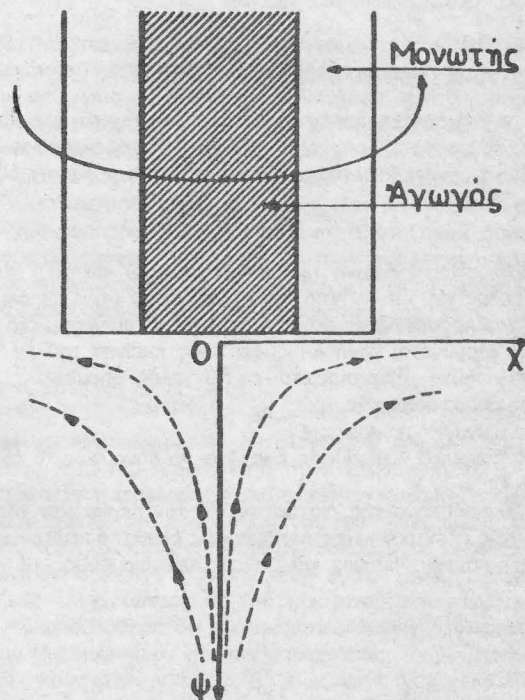
Σχ. 6. Καμπύλη ληφθεία διά της τεχνικής της βολταμετρίας κυκλικής σαρώσεως.

Η παρουσία προδρόμων ή ακόλουθων χημικών αντιδράσεων δύνανται εύκόλως να έλεγχθή τόσον διά μέτρησεως του λόγου  $i_{pa}/i_{pc}$ , όσον και εκ της μορφής των καμπυλών, αι όποια λαμβάνονται δι' επανηλλειμένων διαδοχικών σαρώσεων του δυναμικού. Τόσον οι Nicholson και Shain (24), όσον και ό R.N. Adams περιγράφουν λεπτομερώς τας δυνατότητας και εφαρμογάς της άνωτέρω μεθόδου εις την ανάλυσιν πολυπλόκων ηλεκτροδιακών αντιδράσεων.

## ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

Τό περιστρεφόμενον ήλεκτρόδιον (rotating disk electrode) συνήθως άποτελείται από την επίπεδον επιφάνειαν κυλίνδρου εκ άγωγίμου ύλικού (μετάλλου, άνθρακος κ.λ.π.) τοποθετημένου έντός σωλήνος εκ μονωτικού ύλικού (ύάλου, teflon, κ.λ.π.) Σχ. 7. Αι εξισώσεις μεταφοράς μάζης δι' αυτό τό είδος του ήλεκτροδίου άγεπτύχθησαν υπό του Levich τό 1942 (26). Η άναπτυχθείσα θεωρία έλαβε ως πρότυπον λεπτήν επίπεδον επιφάνειαν τόσον μεγάλης εκτάσεως ώστε ή περιμετρική επιφάνεια να καθίσταται άμελητέα ως προς την όλικήν. Η επιφάνεια αύτη θεωρείται περιστρεφόμενη περι άξονα κάθετον προς αύτήν, με σταθεράν γωνιακήν ταχύτητα και έντός άπειρου όγκου διαλύματος κατά τοιοϋτον τρόπον ώστε ή ροή πέριξ του δίσκου να είναι στρωτή.

Η φυσική εικόνα της ροής του ύγρου εις την γειτονίαν του περιστρεφόμενου δίσκου έχει ως ακόλουθως. Κατά την περιστροφήν του δίσκου ύγρον εύρισκόμενον έν έπαφή προς αυτόν



Σχ. 7. Περιστρεφόμενον ήλεκτρόδιον.

άποκτά άφ' ενός μέν έφαπτομενικήν ταχύτητα, άφ' έτέρου δε, λόγω της φυγοκέντρου δυνάμεως, άκτινικήν ταχύτητα διαφυγής από τό κέντρον του δίσκου. Αποτέλεσμα της όριζοντίου ταύτης μετακινήσεως του ύγρου είναι ή δημιουργία έτέρας ροής ύγρου, εκ των κάτω προς τά άνω (Σχ. 7). Έχει άποδειχθή (26, 27) ότι τό πάχος  $\delta_0$  του ύγρου στρώματος, τό όποιο μετακινείται όριζοντίως δίδεται υπό της εξισώσεως:

$$\delta_0 \approx 3 \left( \frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2}$$

ένθα  $\nu$  τό κινηματικόν ιξώδες του ύγρου και  $\omega$  ή γωνιακή ταχύτης του δίσκου. Εις τό έσωτερικόν του στρώματος πάχους  $\delta_0$  τόσον ή έφαπτομενική όσον και ή άκτινική ταχύτης μειούται, αύξανομένης

της απόστασης κατά την διεύθυνση  $y$  από της επιφάνειας του δίσκου. Τοιούτοτρόπως εις απόστασιν  $y > \delta_0$  το υγρόν κινείται αποκλειστικώς με ταχύτηταν κάθετον προς την διεύθυνσιν του δίσκου, ήτοι εκ των κάτω προς τα άνω. Δι' ύδατικόν διάλυμα και ταχύτητα περιστροφής του δίσκου 1000 στροφές ανά λεπτόν, η ποσότης  $\delta_0$  είναι της τάξεως μερικῶν δεκάτων του χιλιοστομέτρου.

Ἡ παρουσία ηλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν δημιουργίαν βαθμίδων συγκεντρώσεως. Εἰς τὴν περιπτώσιν ταύτην (27) τὸ πάχος τῆς διαχύτου διπλοστοιβάδος  $\delta$  δίδεται ὑπὸ τῆς ἐξισώσεως

$$\delta = 1,61 D_0^{1/2} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

ἐνθα  $D_0$  ὁ συντελεστὴς διαχύσεως τῆς ηλεκτροενεργοῦ οὐσίας. Οἱ Gregory καὶ Riddiford (28,29) ἐπέφεραν μικρὰν διόρθωσιν εἰς τὴν ὑπὸ τοῦ Levich προταθείσαν ἐξίσωσιν (19). Ἡ διόρθωσις αὕτη ἀφορᾷ τὴν σταθερὰν 1,61, ἡ ὁποία ὑπὸ τῶν ἀνωτέρω ἐρευνητῶν δίδεται ὡς

$$1,805 \left[ 0,8934 + 0,316 \left( \frac{D}{\nu} \right)^{0,36} \right]$$

Ἡ ἀνωτέρω τιμὴ τῆς σταθερᾶς διαφέρει, ὑπὸ συνήθεις πειραματικᾶς συνθήκας, κατὰ 3% τῆς ὑπὸ τοῦ Levich ὑπολογισθείσης.

Ἀξιοσημείωτον εἶναι τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἐξίσωσις (19) δὲν περιέχει ὄρους ἐξαρτωμένους ἐκ τῆς ἐπιφάνειας τοῦ ηλεκτροδίου. Τὸ γεγονός τοῦτο εἶναι ἰδιαίτερας σημασίας εἰς τὰς ηλεκτροχημικὰς μετρήσεις, καθ' ὅσον δεικνύει ὅτι ἡ ταχύτης τῆς ἀντιδράσεως, ἀνεξαρτήτως τῶν ἀνομοιομορφιῶν τῆς ἐπιφάνειας, εἶναι εἰς ὅλα τὰ σημεῖα ἡ αὕτη. Ἐν τούτοις, ὡς ἔδειξεν ὁ Newman (30-32), ὑπάρχουν ὀρισμένοι ὀριακοὶ περιπτώσεις, ἐνθα ἡ γεωμετρία τῆς ἐπιφάνειας πρέπει νὰ ληφθῇ ὑπ' ὄψιν, κυρίως ὅ,τι ἀφορᾷ τὴν περιμετρικὴν ἐπιφάνειαν τοῦ δίσκου.

Συμφώνως πρὸς τὸν Levich (26) ἡ ἔντασις τοῦ ρεύματος τοῦ διερχομένου διὰ τοῦ ηλεκτροδίου διὰ τὴν ἀπλὴν περιπτώσιν ηλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως  $O + ne^- \xrightarrow{k_{f,h}} R$ , ἐνθα ἡ ταχύτης ἐξαρτᾶται ταυτοχρόνως τόσο ὑπὸ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς μάζης, ὅσον καὶ ὑπὸ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς φορτίου, εἶναι

$$i = \frac{nFAD_0C_0^0}{\delta + D_0/k_{f,h}}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὕτη ἀναλόγως τῶν σχετικῶν τιμῶν τῶν  $\delta$  καὶ  $D_0/k_{f,h}$  δύναται νὰ ἔχῃ δύο ὀριακοὺς μορφάς. Ἐάν, λόγω τῆς τιμῆς τοῦ  $E$ , ἡ  $k_{f,h}$  ἔχῃ ἄρκειντως μεγάλην τιμὴν, τότε θὰ ἰσχύη  $\delta \gg D_0/k_{f,h}$  καὶ ὁ ὀρος  $D_0/k_{f,h}$  δύναται νὰ ἀγνοηθῇ. Εἰς τὴν περιπτώσιν ταύτην ἡ 'Εξ. (21) λαμβάνει τὴν μορφήν

$$i_{\delta p} = \frac{nFAD_0C_0^0}{\delta}$$

Ἀντικατάστασις τῆς (19) εἰς τὴν (22) δίδει κατὰ τὸν Levich:

$$i_{\delta p} = 0,62nFAC_0^0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

ἢ κατὰ τοὺς Gregory καὶ Riddiford

$$i_{\delta p} = \frac{0,554}{0,8934 + 0,316 \left( \frac{D_0}{\nu} \right)^{0,36}} \cdot nFAC_0^0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}$$

Ἡ ἀνωτέρω ἐξίσωσις δεικνύει ὅτι ἡ τιμὴ τοῦ ρεύματος δὲν ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ ἐφαρμοζομένου δυναμικοῦ, καθισταμένη ὀριακὴ δι' ἑκάστην τιμὴν τῆς γωνιακῆς ταχύτητος περιστροφῆς τοῦ ηλεκτροδίου.

Ἀντιστρόφως, ἐάν ὑπὸ τὰς αὐτὰς πειραματικᾶς συνθήκας ἡ τιμὴ τῆς  $k_{f,h}$  εἶναι πολὺ μικρὰ, τότε ἔχομεν  $\delta < D_0/k_{f,h}$  καὶ ἡ ποσότης  $\delta$  δύναται νὰ ἀγνοηθῇ. Εἰς τὴν περιπτώσιν ταύτην ἡ 'Εξ. (21) λαμβάνει τὴν μορφήν

$$i = nFAk_{f,h}C_0^0$$

Ἐκ τῆς ἐξ. (25) καθίσταται ἐμφανές ὅτι τὸ ρεῦμα εἶναι ἀνεξάρτητον πλὴν τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς μάζης, ἐξαρτώμενον αποκλειστικῶς ἐκ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς φορτίου καὶ κατὰ συνέπειαν ἐκ τοῦ ἐφαρμοζομένου δυναμικοῦ  $E$ . Δι' ἀντικατάστασις τῆς 'Εξ. (26):

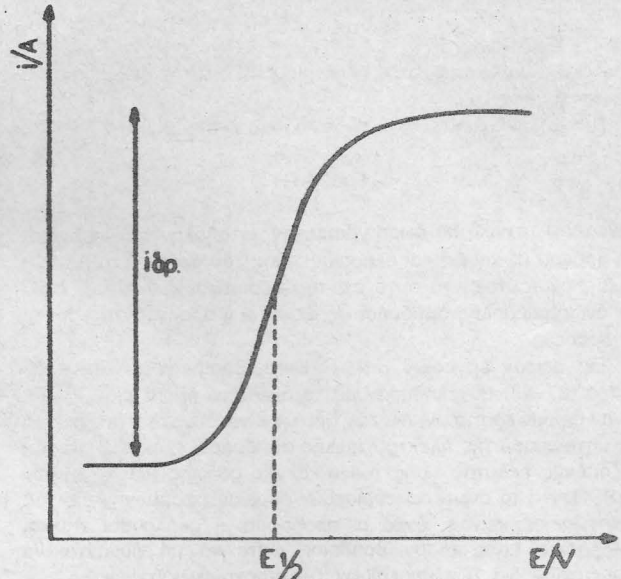
$$k_{f,h} = k_{f,h}^0 \exp\left(-\frac{anF}{RT} E\right)$$

εἰς τὴν 'Εξ. (21) λαμβανομένην τὴν 'Εξ. (27)

$$E = \frac{RT}{anF} \ln \frac{k_{f,h}^0}{m} + \frac{RT}{anF} \ln \frac{i_{\delta p}}{i}$$

ἐνθα  $m=D/\delta$  εἶναι ὁ συντελεστὴς μεταφορᾶς μάζης εἰς  $cm \cdot s^{-1}$ . Ἡ 'Εξ. (27) περιγράφει τὴν μορφήν τῆς λαμβανομένης πειραματικῆς καμπύλης, ἡ ὁποία δίδεται εἰς τὸ Σχ. 8.

'Εξ' ὧν τῶν ἀνωτέρω καθίσταται προφανῆς ἡ μοναδικὴ ἱκανότης τῆς ἀνωτέρω μεθόδου εἰς τὴν μέτρησιν ἑτερογενῶν



Σχ. 8. Μεταβολὴ τοῦ ρεύματος συναρτήσει τοῦ δυναμικοῦ διὰ τῆς τεχνικῆς τοῦ περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου.

σταθερῶν ταχύτητος. Δυνάμεθα δι' ἀπλῆς μεταβολῆς τοῦ ρυθμοῦ περιστροφῆς τοῦ ηλεκτροδίου νὰ καταστήσωμεν τὴν ταχύτητα τῆς ηλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως τελείως ἀνεξάρτητον τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς μάζης, ἐξαρτωμένης τοιούτοτρόπως μόνον ἐκ τῆς ταχύτητος μεταφορᾶς φορτίου. Ἡ ἀνωτέρω περιγραφείσα μέθοδος ἔχει εὐρυτάτην ἐφαρμογὴν εἰς τὰς περιπτώσεις φαινομενικῶς ἀντιστρεπτῶν καὶ ἡμιαντιστρεπτῶν ἀντιδράσεων.

Πέραν τῶν ἀνωτέρω ἡ μέθοδος αὕτη δύναται ἐπιτυχῶς νὰ ἐφαρμοσθῇ καὶ διὰ τὴν λήψιν ποιοτικῶν ἀποτελεσμάτων, τὰ ὁποία δύναται νὰ δώσουν πληροφορίας ὡς πρὸς τὸν μηχανισμόν τῆς ηλεκτροχημικῆς ἀντιδράσεως. Ταυταῖα ποιοτικαὶ πληροφορία δύναται νὰ ληφθοῦν διὰ σειρᾶς γραφικῶν παραστάσεων τοῦ  $i_{\delta p}$  ἐναντι τοῦ  $\omega^{1/2}$  ἢ  $i_{\delta p}/\omega^{1/2}$  ἐναντι τοῦ  $\omega^{1/2}$  ἢ τέλος τοῦ  $i_{\delta p}/C_0\omega^{1/2}$  ἐναντι τοῦ  $\omega^{1/2}$  (33, 65, 34,35).

## ΚΟΥΛΟΜΕΤΡΙΑ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

Η κουλομετρία ελεγχόμενου δυναμικού, είναι πειραματική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως εις τήν μελέτην των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Κύρια αντικείμενα τής ανωτέρω τεχνικής είναι τόσο ο πειραματικός προσδιορισμός του  $n$ , όσον και ο προσδιορισμός των καμπυλών  $i=f(t)$ . Αι άρχαι και η μεθοδολογία τής ανωτέρω τεχνικής έχουν περιγραφή έκτενως υπό του Lingane (36). Εφαρμόζεται συνήθως εις αναδευόμενα διαλύματα, ένθα τό δυναμικόν του ηλεκτροδίου ρυθμίζεται και παραμένει σταθερόν κατά τοιοῦτον τρόπον, ώστε μία|μόνον ηλεκτροδιακή αντίδρασις νά λαμβάνη χώραν, η ταχύτης τής οποίας νά καθορίζεται υπό τής ταχύτητος μεταφοράς μάζης (περιοχή όριακού ρεύματος). Υπό τοιαύτας συνθήκας η μεταβολή του ρεύματος μετά του χρόνου δίδεται υπό τής κατωτέρω εξίσωσης:

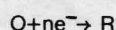
$$i = nFAD_0 \frac{C_0^0}{\delta} \exp\left(-\frac{DA}{V\delta} t\right)$$

ένθα  $V$  ό όγκος του διαλύματος. Ο αριθμός των ανταλασσομένων ηλεκτρονίων  $n$  δίδεται υπό τής σχέσεως

$$n = \frac{\int_0^t i dt}{FVC_0^0} = \frac{Q}{FVC_0^0}$$

ένθα  $Q$  η συνολική ποσότης ηλεκτρισμού κατά τήν διάρκειαν τής ηλεκτρολύσεως.

Δι' άπλην ηλεκτροχημικήν αντίδρασιν τής μορφής



η ανωτέρω τεχνική θά δώση γραμμικήν μεταβολήν του  $\ln i$  έναντι του χρόνου ( $t$ ) καθώς και άκεραίας τιμάς του αριθμού  $n$ . Δέν θά συμβή, έν τούτοις, τό αυτό εις τάς περιπτώσεις εκείνας, ένθα τής ανωτέρω άπλης αντίδράσεως, έπονται η προηγούνται χημικαί αντίδράσεις.

Εις σειράν έργασιών των, οι Bard, Santham, Geske και Meites (37-45) ήσυχλήθησαν με τό ανωτέρω πρόβλημα. Έπρότειναν σειράν κριτηρίων, διά των οποίων είναι δυνατή η πρόβλεψις του μηχανισμού τής ηλεκτροχημικής αντίδράσεως έκ τής προσδιοριζόμενης έκάστης τιμής του  $n$  και τής μορφής των καμπυλών  $i=f(t)$ . Πάντα τά ανωτέρω εύρισκουν εύρειαν εφαρμογήν εις τάς περιπτώσεις εκείνας, ένθα αι πρόδρομοι η ακόλουθοι χημικαί αντιδράσεις είναι τόσοον βραδείαι, ώστε νά μή δύνανται νά άνιχνευτούν διά των ύπολοίπων ηλεκτροχημικών τεχνικών.

## ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Εις τό άρθρο αυτό περιγράφονται αι σπουδαιότερα ηλεκτροχημικά τεχνικά αι όποια χρησιμοποιούνται εις τήν μελέτην των έτερογενών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων επί στερεών ηλεκτροδίων.

## ABSTRACT

This review sets out to describe the most important electrochemical methods used in the study of heterogeneous electrode reactions on solid electrodes.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L. Gierst and A. Juliard, J. Phys. Chem. 57, 701 (1953).
2. A.J. Bard, Anal. Chem. 33, 11 (1961).
3. A.J. Bard, Anal. Chem. 35, 340 (1963).
4. P. Delahay and T. Berzins, J. Am. Chem. Soc. 75, 2486 (1953).
5. W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 33, 322 (1961).
6. R. Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, Dekker, 1969 α) p.177, β) p.182, γ) p.143, δ) p.94.
7. G. Cauquis and V. Parker, Elucidation of Electrochemical Reactions in Organic Electrochemistry (M. Baizer Ed.), Dekker, 1973, p.130.
8. A.C. Testa and W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 33, 1320 (1961).
9. W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 32, 1514 (1960).
10. R.W. Murray and C.N. Reilly, J. Electroanal. Chem. 3, 64, 182 (1962).
11. A.C. Testa and W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 32, 1518 (1960).
12. P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, 5th Edition, Interscience, 1966. α) Chapter 8 β) p.117.
13. T. Berzins and P. Delahay, J. Am. Chem. Soc. 75, 4205 (1953).
14. D.H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 81, 4145 (1959).
15. A.C. Testa and W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 33, 1324 (1961).
16. P.J. Lingane, Anal. Chem. 36, 1723 (1964).
17. J.E.B. Randles, Trans, Faraday Soc. 44, 327 (1948).
18. T.R. Mueller and R.N. Adams, Anal. Chim. Acta 25, 482 (1961).
19. W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 33, 1793 (1961).
20. W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 34, 1446 (1962).
21. W.H. Reinmuth, Anal. Chem. 32, 1981 (1960).
22. R.P. Buck, Anal. Chem. 36, 947 (1964).
23. A.Y. Gokhshtein and Y.P. Gokhshtein, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 131, 601 (1960).
24. R.S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem. 36, 706 (1964).
25. R.S. Nicholson, Anal. Chem. 37, 667 (1965).
26. V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Englewood Cliffs, N.J., 1962, p.75.
27. A.C. Riddiford, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. (P. Delahay, Ed.), Vol. 4, Wiley-Interscience, 1966, p.47.
28. D.P. Gregory and A.C. Riddiford, J. Chem. Soc. 3756 (1956).
29. W. Vielstich and D. Jahn, J. Electrochem. Soc. 109, 849 (1962).
30. J. Newman, J. Electrochem. Soc. 113, 501 (1966).
31. J. Newman, J. Electrochem. Soc. 113, 1235 (1966).
32. J. Newman, J. Electrochem. Soc. 114, 239 (1967).
33. L.S. Marcoux, J.M. Fritsch and R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 88, 3498 (1966).
34. G.S. Alberts and I. Shain, Anal. Chem. 35, 1859 (1963).
35. F. Opekar and P. Beran, J. Electroanal. Chem. 69, 1 (1976).
36. J.J. Lingane, Electroanalytical Chemistry, 2nd ed., Interscience, 1958, p.222.
37. D.H. Geske and A.J. Bard, J. Phys. Chem. 63, 1057 (1959).
38. A.J. Bard and J.S. Mayell, J. Phys. Chem. 66, 2173 (1962).
39. A.J. Bard and E. Solon, J. Phys. Chem. 67, 2326 (1963).
40. A.J. Bard, Anal. Chem. 35, 1125 (1963).
41. A.J. Bard and E. Solon, Anal. Chem. 34, 1181 (1962).
42. L. Meites and S.A. Moros, Anal. Chem. 31, 23 (1959).
43. S. Karp and L. Meites, J. Am. Chem. Soc. 84, 906 (1962).
44. S. Karp and L. Meites, J. Electroanal. Chem. 17, 253 (1968).
45. L. Meites, in Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Part 4 (A. Weissberger, Ed.) 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, (1960) p.3281.