

ΤΕΥΧΟΣ

ISSUE

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

1

χημικά χρονικά

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΓΕΝΑΡΗΣ 1983
JANUARY 1983

ΤΟΜΟΣ 48
VOLUME

Β' ΒΑΛΚΑΝΙΚΕΣ ΜΕΡΕΣ ΧΗΜΕΙΑΣ 17-19 ΜΑΗ 1983
ΒΑΡΝΑ ΒΟΥΛΓΑΡΙΑΣ

chimika chronika

GENERAL EDITION

CC GEAC 48 (1) 1-52 (1983)

Με την γνώση, την πείρα και τη συνέπεια 100 χρόνων

Από τό ξεκίνημα του οίκου Μπουτάρη στά
1879 ως σήμερα, πολλά άλλαξαν.
Ακόμα· και οι ετικέτες στά μπουκάλια...
Ό,τι απόμεινε αναλλοίωτο στό χρόνο,

είναι ή ποιότητα Μπουτάρη. Κι όταν ή
ποιότητα έχει ήλικία 100 χρόνων,
συνέχεια και συνέπεια ενός αιώνα, τότε
δέν είναι τυχαία ή ύπεροχή.



μπουτάρη
ΟΥΖΟ - ΚΡΑΣΙ ΑΠΟ ΤΟ 1879

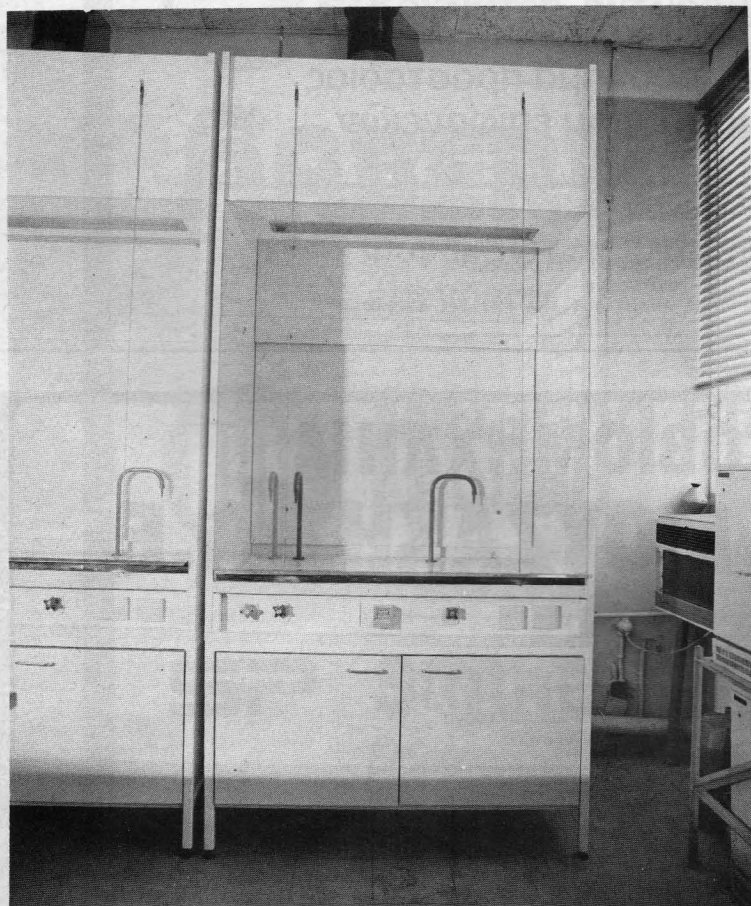
μπουτάρη
100
Χρόνια



VIRKUS LABCO s.a.

ΜΕΛΕΤΕΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ

Έργαστήρια για: Νοσοκομεία - Κλινικές,
Πανεπιστήμια - Σχολεία, Βιομηχανίες - Βιοτεχνίες



Η VIRKUS διαθέτει την πείρα
καί την όργάνωση πού
χρειάζεστε για νά εξοπλίσετε
λειτουργικά τόν χῶρο δουλειά
σας. Σωστά μελετημένες
έργαστηριακές ἐγκαταστάσεις,
προσαρμοσμένες στις δικές
σας - ειδικές ανάγκες.

Ευέλικτες κατασκευές,
μεγάλης άντοχῆς και
ασφαλείας, σχεδιασμένες
σύμφωνα μέ τίς τελευταίες
τεχνολογικές και
ἐπιστημονικές ἐξελίξεις.

Η VIRKUS σᾶς παραδίδει σέ
λειτουργία τό ἐργαστήριό σας.
Καί τό σπουδαιότερο, ἀπό τή
στιγμή τῆς παράδοσης ἕνα
ειδικευμένο συνεργεῖο service
βρίσκεται για τήν ἐγκαιρή
ἐξυπηρέτησή σας.



VIRKUS LABCO s.a.

ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ α.ε.

Δ.Σούτσου 14, ΑΘΗΝΑ 602:ΤΗΛ. 6435.376 - 6435.378 TELEX 216016 VIRK

ΧΡΩΜΑΤΑ, ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ & ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΑ ΟΙΚΟΔΟΜΩΝ, ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ κλπ.



ή έπιστημονική λύσις
σέ κάθε πρόβλημα προστασίας
καί χρωματισμού έπιφανειών

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΧΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΒΕΡΝΙΚΙΩΝ
Β. ΝΙΚΟΛΟΓΙΑΝΝΗΣ ΚΑΙ Γ. ΤΣΙΜΠΟΥΚΗΣ
ΧΡΩΤΕΧ Α.Ε.
ΓΡΑΦΕΙΑ : ΜΑΡΝΗ 39 - ΑΘΗΝΑΙ 108 - ΤΗΛ. 5233.842 - 5229.901

ΚΛΩΣΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΕΛΕΥΘ. Δ. ΜΟΥΖΑΚΗΣ Α.Ε.

- Η μεγαλύτερη και πιο σύγχρονη Βιομηχανία Κλωστών.
- Υψηλή τεχνολογία και τεράστιες εγκαταστάσεις.
- Ατέλειωτη σειρά κλωστικών προϊόντων για ράψιμο, κέντημα, πλέξιμο.
- Η "ΕΛ. ΜΟΥΖΑΚΗΣ", εξυπηρετεί όλους τους κλάδους ενδύσεως και υποδήσεως.
 - Αποκλειστική συνεργασία (τεχνολογική - έμπορική) με την παγκόσμιο φίρμα D.M.C.
 - Έξαγει κλωστές υψηλής ποιότητας σε ανεπτυγμένες βιομηχανικώς χώρες όλου του κόσμου.
 - "ΕΛ. ΜΟΥΖΑΚΗΣ", Έλληνικά κλωστικά προϊόντα διεθνώς αναγνωρισμένα.

ΕΡΓΟΣΤΑΣΙΑ: ΑΙΓΑΛΕΩ ΠΡΟΟΔΟΥ 1-3 ΤΗΛ. 56.11.766 (10 γραμμές) TELEX 21.90.04 ΜΟΥΣ

για δυσκολες αντλησεις



JABSCO

Μέ εϋκαμπτες πτερωτές



Mono Pumps Limited

Κοχλιωτές άντλίες για λάσπες
από έπεξεργασία λυμάτων

HABERMANN

Φυγοκεντρικές άντλίες με έλαστική
έπένδυση.



**Metering Pumps
Limited**

Δοσομετρικές άντλίες

SP

Stothert & Pitt

Ειδικές άντλίες



MARLOW PUMPS

Φυγοκεντρικές άντλίες για όξέα

**Α. ΛΕΩΝΙΔΟΠΟΥΛΟΣ & ΣΙΑ Ε.Π.Ε.
ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΤΑΙΡΕΙΑ ΑΛΣΟΝ**

ΑΡΤΕΜΗΣΙΟΥ & ΔΡΑΓΑΤΣΑΝΙΟΥ 55 ΠΕΙΡΑΙΑΣ 24

ΤΗΛΕΦΩΝΑ: ΚΕΝΤΡΟ 4113817/18

ΑΝΤ/ΚΑ—ΠΩΛΗΣΕΙΣ 4133974 ΣΥΝΕΡΓΕΙΟ 4171507

ΕΠΙΤΕΛΟΥΣ Η ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΣΕ ΛΟΓΙΚΗ ΤΙΜΗ

ΨΗΦΙΑΚΑ ΠΕΧΑΜΕΤΡΑ

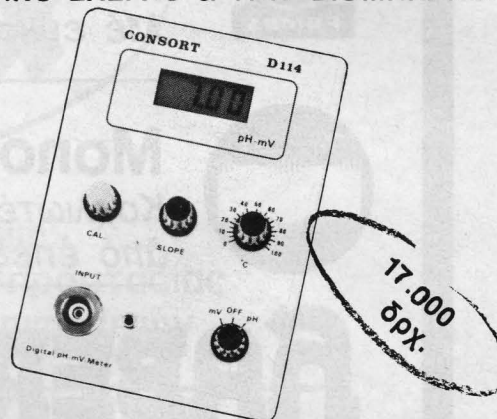
ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΑ

ΟΞΥΓΟΝΟΜΕΤΡΑ

ΓΙΑ ΤΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ, ΤΟΝ ΠΟΙΟΤΙΚΟ ΕΛΕΓΧΟ & ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

ΑΠΟ ΤΗΝ **CONSORT**
ΒΕΛΓΙΟΥ

- ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΔΕΥΤΕΡΟΥ Ή ΤΡΙΤΟΥ ΔΕΚΑΔΙΚΟΥ ΨΗΦΙΟΥ
- 2 ΧΡΟΝΙΑ ΕΓΓΥΗΣΗ
- ΕΤΟΙΜΟΠΑΡΑΔΟΤΑ



ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ
ΓΙΑ ΚΑΘΕ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

NORM ΕΠΕ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΕΣ
ΒΟΥΛΗΣ 18 - ΣΥΝΤΑΓΜΑ
ΤΗΛ. 3229337 - 3234988



Η ΨΗΦΙΑΚΗ
ΤΕΧΝΙΚΗ
ΣΤΗ ΜΕΤΡΗΣΗ

STEULER

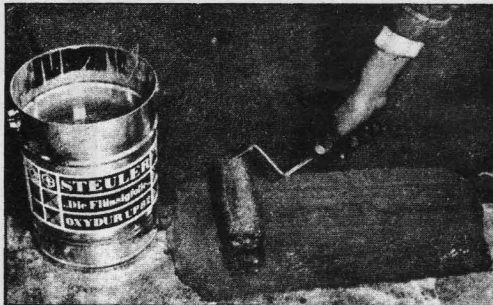
ΒΕΚΑΡΛΑΣΤ-STEULER

Υγρασία τέρμα!!!

ή τέλεια στεγάνωση με UP - 82

Η Γερμανική εταιρεία STEULER με το όξιμαχο υγρό OXYDUR UP 82 τό όποιο γίνεται μεμβράνη πάνω στην επιφάνεια πού τοποθετείται, λύνει μιά γιά πάντα τά προβλήματα στεγάνωσης καί προστασίας.

- ΤΑΡΑΤΣΩΝ • ΖΑΡΝΤΙΝΙΕΡΩΝ • ΥΠΟΓΕΙΩΝ
- ΔΕΞΑΜΕΝΩΝ • ΚΑΝΑΛΙΩΝ κ.λ.π.



Αποκλειστικοί Αντιπρόσωποι: "CALNA" Ο.Ε.

Βασ. Παύλου 53 - Ν. ΨΥΧΙΚΟ ΤΗΛΕΦ. 67.16.877
TELEX: 218997 ELKE

ΜΕ ΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

ΒΕΚΑΡΛΑΣΤ ΤΗΣ STEULER

ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΟΝΤΑΙ

ΕΠΙΦΑΝΕΙΣ

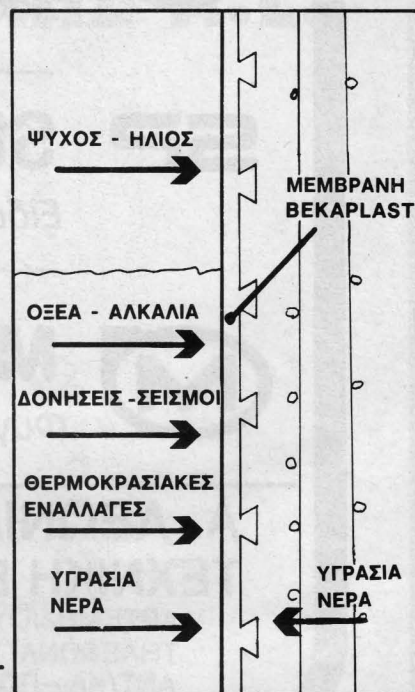
ΑΠΟ: ΟΞΕΑ
: ΒΑΣΕΙΣ
: ΥΓΡΑΣΙΑ
: ΝΕΡΑ

ΣΕ ΔΥΣΚΟΛΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.

ΕΝΤΟΙΧΙΖΕΤΑΙ ΣΤΟ ΜΠΕΤΟΝ

ΚΑΙ ΕΙΝΑΙ ΕΥΚΟΛΟ ΣΤΗΝ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ

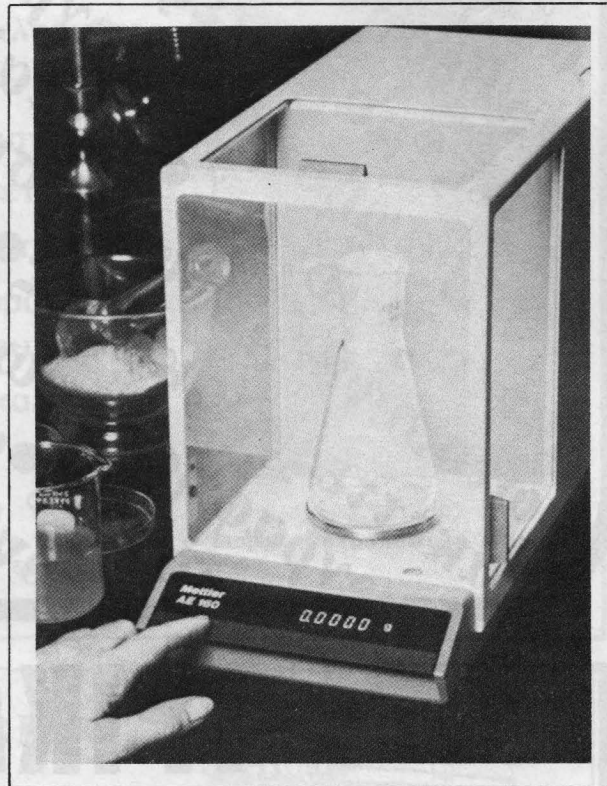


Mettler

Η METTLER ΣΑΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΖΕΙ ΤΟΥΣ ΝΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΥΣ ΖΥΓΟΥΣ ΑΕ 160, ΑΕ 163 ΚΑΙ ΤΗΝ ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ ΖΥΓΩΝ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΡΕ



Η νέα σειρά **PE** της **METTLER** αποτελείται από 4 ζυγούς περιοχής ζυγίσσεως από 0-4100 gr. και άναγνωσιμότητας από 0,01gr έως 0,1gr.



Ο ζυγός **AE 160** έχει ικανότητα ζυγίσσεως έως 162 gr. με 0,0001 gr. ακρίβεια.

Ο ζυγός **AE 163** έχει 2 κλίμακες ζυγίσσεως:
α) η πρώτη κλίμακα είναι από 162 gr. με 0,0001gr. ακρίβεια.
β) η δεύτερη κλίμακα είναι από 0 έως 31gr. με 0,00001 ακρίβεια.

**ΟΙ ΖΥΓΟΙ ΑΥΤΟΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΟΥΝ ΜΕ ΑΥΤΟΜΑΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ
ΔΥΝΑΝΤΑΙ ΝΑ ΣΥΝΔΕΘΟΥΝ ΜΕ ΚΑΤΑΓΡΑΦΙΚΟ ΚΑΙ ΜΕ COMPUTER.**



ΜΑΡΙΟΣ Ε. ΔΑΛΕΖΙΟΣ ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑΙ


ΦΑΣΜΑΤΟΧΗΜΙΚΟΝ ΤΜΗΜΑ

Αλωπεκής 2 - ΑΘΗΝΑΙ 139 τηλ. 7249511-15 Telex: 21-6589 REPX GR

Γραφείον ΘΕΣ/ΚΗΣ: Αγ. Μηνά 7

Τηλ.: 031-517304 & 541787

ΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΦΩΤΟΓΡΑΦΗ
 ΑΣ • ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ
 ΣΥΝΘΕΣΗ • ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ
 ΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑ
 ΟΤΟΓΡΑΦΗΣΗ • ΦΩΤΟΓΡΑΦΗΣΗ • ΦΩΤΟ
 ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ
 ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ • ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ • ΦΩΤΟΣΥΝΘΕΣΗ
 ΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ
 ΓΡΑΦΗΣΗ • ΦΩΤΟ
 ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ • ΜΟΝΤΑΖ
 ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ • ΜΑΚΕΤΤΕΣ
 ΑΤΕΛΙΕ ΓΡΑΦΙΚΩΝ ΤΕΧΝΩΝ



ΦΩΤΟΚΕΙΜΕΝΟ Ε.Π.Ε.
 λ. Βουλιαγμένης 38 Αθήνα 407
 τηλ. 92 31 806 - 92 35 489

ΤΡΙΚΑΡΔΟΣ

ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΙΑΙ - ΕΙΣΑΓΩΓΑΙ

25 χρόνια

Προμηθεύουμε σταθερά την
Ελληνική Βιομηχανία με
α' ύλες και μηχανήματα.

ANIC

ITALY

KRONOS

W. GERMANY

Α' ΥΛΕΣ & ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ
ΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ

- ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ
- ΧΡΩΜΑΤΩΝ-ΒΕΡΝΙΚΙΩΝ
- ΡΥΤΙΝΩΝ
- ΧΑΡΤΟΠΟΙΪΑΣ
- ΧΗΜΙΚΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

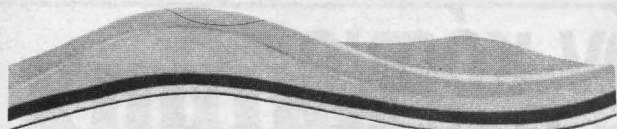
STORA

SWEDEN

GRACE

ITALY

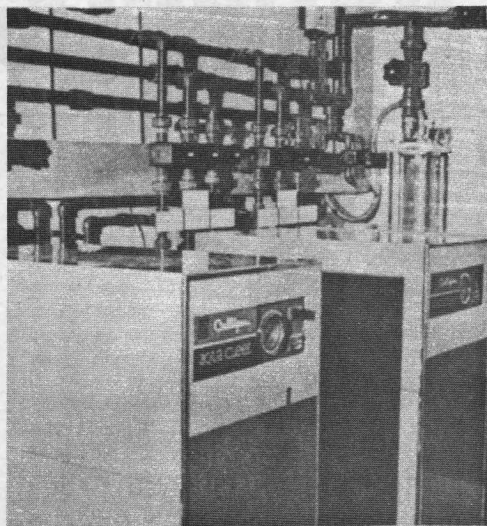
ΓΡΑΦΕΙΑ : ΚΟΛΟΚΟΤΡΩΝΗ 3 - ΑΘΗΝΑΙ
ΤΗΛΕΦ: 32.42.747-8-9 ΤΕΛΕΞ 215813



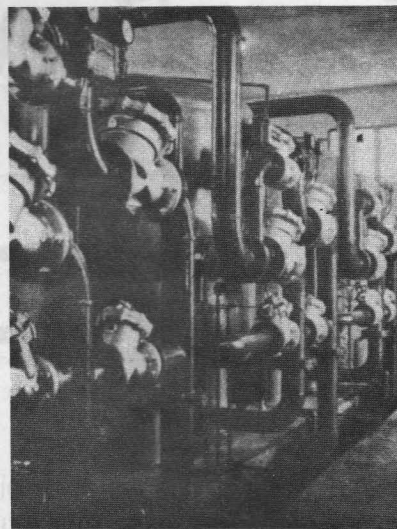
ΚΑΛΕΛ

ΚΑΛΛΙΓΚΑΝ ΕΛΛΑΣ Α.Β.Ε.Ε.

ΥΨΗΛΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟ



- Αποσκληρυντες
- Φιλτρα
- Απιονιστες
- Εξουδετερωση
- Αφαλατωση
- Συστηματα ποσιμου νερου
- Απαλκαλιωση



ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .

- ◆ Βιομηχανια ◆ Νοσοκομεια ◆ Κλινικες ◆ Ξενοδοχεια ◆ Εργαστηρια ◆ Βιομηχ. Πετρελαιου ◆ Φαρμα-
βιομηχανια ◆ Βιομηχανια τροφιμων ◆ Κολυμβητικες δεξαμενες.

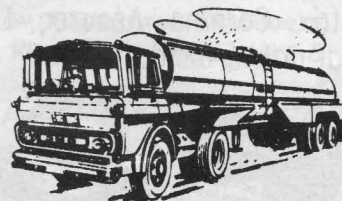
ΠΕΙΡΑΙΩΣ 6 - ΑΘΗΝΑΙ - ΤΗΛ. 5237881 - TELEX: 216983 - ΒΑΣ. ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ 1 - ΘΕΣ/ΝΙΚΗ - ΤΗΛ. 278.183



Ν. ΚΑΛΟΥΔΗΣ Α.Ε.Β.Ε.

ΧΗΜΙΚΑ

ΓΡΑΦΕΙΑ: Ένωτικων 9 Θεσ/κη τηλ. 529.900
ΑΠΟΘ.: 11ον km Θεσ/κης-Κιλκίς
τηλ. 781.900 - 782.000 - 782.203 TELEX. 418557



Διαθέτουμε χημικές α' ύλες για όλες τις
Βιομηχανικές Χρήσεις

ΒΑΦΕΙΑ - ΦΙΝΙΡΙΣΤΗΡΙΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΖΥΘΟΠΟΙΪΑ - ΟΙΝΟΠΟΙΪΑ
ΑΝΟΔ. ΟΞΕΙΔΩΣΕΙΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
ΓΑΛΒΑΝΙΣΤΗΡΙΑ
ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ
ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΪΑ Κ.Λ.Π.

ΤΕΧΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ ΓΙΑ ΟΔΗΓΙΕΣ

ΜΟΝΑΔΙΚΟΙ ΣΤΗ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ
ΓΙΑ ΑΜΕΣΗ ΕΞΥΠΗΡΕΤΗΣΗ ΣΤΑ ΥΓΡΑ ΧΗΜΙΚΑ

ΟΞΕΑ

ΥΔΡΟΧΛΩΡΙΚΟ, ΘΕΙΪΚΟ, ΝΙΤΡΙΚΟ Κ.Λ.Π.

ΒΑΣΕΙΣ

ΚΑΥΣΤΙΚΗ ΣΟΔΑ ΥΓΡΗ 50% W/V

ΥΠΟΧΛΩΡΙΩΔΕΣ ΝΑΤΡΙΟ

Η πολυετής πείρα & γνώσεις μας
καθημερινά στη διάθεσή σας.

Σ' όλο τόν κόσμο τά προϊόντα Beiersdorf ξεχωρίζουν μέ τήν ποιότητά τους καί μ' αυτό τό σήμα:

BDF ●●●●●

Ή Nivea, τό Hansaplast, οί ταινίες Tesa καί δεκάδες άλλα προϊόντα πού συναντάτε καθημερινά είναι δικές μας δημιουργίες: τής Beiersdorf. Τά αναγνωρίζετε μ' αυτό τό σήμα: **BDF ●●●●●**. Σύμβολο ότι είμαστε πάντα πίσω άπ'τά προϊόντα μας. Μέ τήν ύψηλή ποιότητα τής Beiersdorf.

Όλο καί κάτι δικό μας χρησιμοποιείτε:

Atrix, Cornina, Λέοντος, Leukoplast, Liliane, Liposan, Nivea, Dalia, Tesa, Hansaplast καί πολλά άλλα.



Beiersdorf Hellas A.B.E.
Γαργητός Άγ. Παρασκευή Τηλ. 6611291-5

χημικά Χρονικά

ΓΕΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΕΠΙΣΗΜΟ ΟΡΓΑΝΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΣ ΕΛΛΗΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ

ΓΕΝΑΡΗΣ 1983
JANUARY 1983

ΤΟΜΟΣ
VOLUME **48** ΤΕΥΧΟΣ
NUMBER **1**

Συντακτική Επιτροπή

Θανάσης Βαλαβανίδης
Γιάννης Γαγλιός
Ματίνα Γεωργαντά
Ειρήνη Δηλάρη
Βασίλης Καπούλας
Γιάννης Καραμπάσης
Βασίλης Λαμπρόπουλος
Γεωργία Μαργωμένου-Λεωνιδοπούλου
Μαρία Μποτσιβάλη
Παναγιώτης Προύντζος
Γιώργος Σκάλος

Διοικούσα Επιτροπή

Ειρήνη Δηλάρη Διευθύντρια Σύνταξης
Γεωργία Μαργωμένου - Λεωνιδοπούλου
Γεν. Γραμματέας
Βασίλης Καπούλας
Μαρία Μποτσιβάλη
Γιώργος Σκάλος

Έκπρόσωποι Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ.

Παναγιώτης Παπαδόπουλος
Στέλιος Χατζηγιαννακός

Πληροφορίες

Πόπη Στάθη Κάνιγγος 27 τηλ. 3621524

Υπεύθυνοι κατά τό Νόμο

Υπεύθυνος Έκδοσης

Παναγιώτης Ξυθάλης
Κάνιγγος 27 Τηλ 3621524

Υπεύθυνος Τυπογραφείου

Σ. ΠΕΡΑΝΤΙΝΟΣ
Φίλωνος 64 Τηλ. 9716847

Φωτοσύνθεση

ΦΩΤΟΚΕΙΜΕΝΟ Ε.Π.Ε.

Λ. Βουλιαγμένης 38 Τηλ. 9231806

Συνδρομές

Βιομηχανίες - Όργανισμοί	1000 δρχ.
Ίδιώτες	500 »
Φοιτητές	100 »
Τιμή τεύχους	30 »
Συνδρομή έξωτερικού	28 \$ USA



Έπιμέλεια Έκδοσης - Διαφημίσεων
ΕΚΔΟΤΙΚΗ
ΔΙΑΦΗΜΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕ
Λ. Βουλιαγμένης 49 Τηλ. 9235487-8

Περιεχόμενα

- Από τη δράση του Δ.Σ. τής Ε.Ε.Χ. 1
- Από την κίνηση Τοπικών και Κλαδικών συλλόγων 1
- Ελεύθερη Γνώμη 3
- Παιδεία και Χημική Έκπαίδευση 4
- «Φασματοσκοπία Χαμηλών Συχνοτήτων Σκεδάσεως του Φωτός και Μοριακή Κίνηση στα Ύγρα» του Γ.Δ. Φυτά 8
- «Προτυποποίηση στην Αναλυτική Χημεία» των Ε.Φ. Διαμαντή και Π.Α. Σίσκου 19
- «Μηχανικά Έλαττώματα των Δισκίων» των Ν.Α. Μπινιτζή και Π.Π. Γεωργακόπουλου 33
- «Τσιμέντο Portland με ιπτάμενη τέφρα λιγνιτών» των Κ.Α. Μάτη και Ε. Δεληγιάννη - Γιαννακουδάκη 39
- «Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός Αφλατοξίνης Μ₁ σε γαλακτομικά προϊόντα» των Ν. Παπαδάκη, Γ.Α. Σταθόπουλο, Π. Τσουμπάρη 45

Η Ε.Ε.Χ. και η Σ.Ε. των Χημικών Χρονικών δεν ευθύνονται για απόψεις που διατυπώνονται στα ελυπόγραφα κείμενα.

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Περιεχόμενο και Μορφή του Περιοδικού. Αυτά άναδια-μορφώνονται με τις μακροχρόνιες συλλογικές προσπάθειες του φορέα των Έλλήνων Χημικών.

Στά ΧΧ άντικατοπρίζονται γενικά οι προβληματισμοί του κλάδου, οι σκοποί και οι στόχοι της ΕΕΧ μαζί με την πολιτική της επίδωξης τους.

Μέσα στά πλαίσια αυτά και με τό ίδιο πνεύμα, τά ΧΧ θεωρούν ως κύριο σκοπό τους τήν ένημέρωση του κλάδου πάνω στά έπαγγελματικά θέματα και στίς έπιτεύξεις της χημικής έπιστήμης και της χημικής τεχνολογίας πού μπορούν να χρησιμοποιηθούν γιά πρόωθηση λύσεων κοινωνικο-οικονομικών προβλημάτων της χώρας μας.

Ταξινόμηση της Ύλης. Τά ΧΧ δημοσιεύουν άρθρα ή μελέτες, καθώς και κείμενα με μικρή έκταση, όπως ειδήσεις, κριτική και σχόλια πάνω σε θέματα της έπιστήμης, της βιομηχανίας, της εκπαίδευσης, κλπ, καθώς και πάνω σε επαγγελματικές, συνδικαλιστικές ή άλλες δραστηριότητες της ΕΕΧ και τών κλαδικών ή τοπικών συλλόγων. Στήν ίδια κατηγορία υπάγονται επίσης και τά κείμενα ψηφισμάτων, ανακοινώσεων, ύπομνημάτων, νόμων, διαταγμάτων, αποφάσεων κλπ. Τά άρθρα και οι μελέτες διακρίνονται σε:

α) Άνασκοπήσεις ή ένημερώσεις πάνω σε θέματα καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας και χημικής τεχνολογίας.

β) Άρθρα βιομηχανικού, τεχνικο-οικονομικού και οικονομολογικού ενδιαφέροντος σχετιζόμενα με τό έργο και τήν άποστολή του χημικού στήν προσπάθεια της άνάπτυξης της έθνικής οικονομίας και της κοινωνικής προόδου της χώρας.

γ) Έρευνες και μελέτες με άντικείμενο τήν αξιοποίηση ή τήν καλύτερη και πιό συμφέρουσα εκμετάλλευση τών πλουτοπαραγωγικών πηγών της χώρας.

δ) Άρθρα και έρευνες έκπολιτιστικού περιεχομένου πού συνδέονται με τό έργο και τήν κοινωνική άποστολή τών χημικών ή τών έπιστημόνων γενικότερα, ως μελών του κοινωνικού συνόλου.

ε) Άρθρα και έρευνες σχετικές με τήν εκπαίδευση και τήν έπιμόρφωση τών χημικών.

στ) Άρθρα και μελέτες γιά τά επαγγελματικά θέματα τών χημικών, κατά προτίμηση θεμελιωμένες με στατιστικά στοιχεία.

Γιά τήν κρίση τών ένουπόγραφων άρθρων ή μελετών (ένός ή περισσοτέρων συγγραφέων), σημαντικό ρόλο παίζει ό χαρακτηρισμός (ή ή κατάταξη) τους σε μιά από τίς παρακάτω κατηγορίες:

1. Άρθρα άνασκόπησης. Τά άρθρα αυτά χαρακτηρίζονται ως έμπεριστατωμένες μελέτες βιβλιογραφικής άνασκόπησης (reviews) με πλήρη κάλυψη του θέματος, ένημερωμένα με τά τελευταία βιβλιογραφικά δεδομένα, με τυχόν σύνδεση με άλλους έπιστημονικούς κλάδους και με κριτική συνηγορία από τόν ή τούς συγγραφείς, ώστε να εξασφαλίζεται ό άπαιτούμενος βαθμός πρωτοτυπίας.

2. Ειδικά θέματα. Άνασκοπήσεις ή άλλου είδους κείμενα, πού άποσκοπουν στό να ένημερώνουν τόν άναγνώστη πάνω σε ένα ειδικό θέμα. Αυτά τά άρθρα πρέπει να είναι βιβλιογραφικά ένημερωμένα, αλλά μόνο ως προς τό συγκεκριμένο θέμα. Έπί πλέον τά πολύ εξειδικευμένα σημεία τών άρθρων αυτών με συνοπτική διατύπωση καταχωρούνται με τή μορφή «παραρτήματος» στό τέλος της εργασίας και αποτελούν συμπληρωματική προσθήκη.

3. Θεωρητικά μέρη διατριβών. Αυτά είναι τμήματα διατριβών πού έχουν έγκριθεί από Άνώτατες Σχολές και κατά τεκμήριο εκπληρώνουν τίς προϋποθέσεις ενός άρθρου άνασκόπησης. Ωστόσο, ή ειδική προσαρμογή του κειμένου τους, σύμφωνα με τούς γενικότερους σκοπούς και τό πνεύμα του περιοδικού είναι πολλές φορές άπαραίτητη.

4. Διαλέξεις ή περιλήψεις διαλέξεων. Κείμενα κατάλληλα προσαρμοσμένα γιά τό περιοδικό. Η παράθεση βιβλιογραφίας

συνιστάται αλλά δέν είναι άπαραίτητη.

5. Μεταφράσεις (πιστές ή έλεύθερες) άρθρων δημοσιευμένων σε άλλα περιοδικά. Γιά τή δημοσίευση τους είναι άπαραίτητη ή προσυνεννόηση με τή Σ.Ε. τών ΧΧ.

6. Άλλα κατατοπιστικά άρθρα ή δημοσιογραφικές έρευνες χωρίς αξιώσεις πρωτοτυπίας, αλλά με τή βασική προϋπόθεση να πραγματεύονται κάποιο θέμα πραγματικά γενικού ενδιαφέροντος.

Όργάνωση της ύλης. Τά κείμενα τών εργασιών πού υποβάλλονται στή ΣΕ γιά δημοσίευση πρέπει να είναι δακτυλογραφημένα σε διπλό διάστημα και με περιθώρια 3-4 εκ. στό άριστερό και πάνω μέρος της σελίδας και σε τρία άντίτυπα.

Γιά τά άρθρα και τίς μελέτες ακολουθούνται οι παρακάτω προδιαγραφές:

Η πρώτη σελίδα θα περιέχει τόν τίτλο της εργασίας πού θα πρέπει να είναι συνοπτικός και ένημερωτικός και προηγείται του ονόματος του συγγραφέα. Στό όνομα ή στά όνόματα τών συγγραφέων μπορεί να υπάρχουν άστερισκοί πού δείχνουν τίς ύποσημειώσεις είτε σχετικά με τούς τίτλους ή τήν παρούσα διεύθυνση εργασίας τους κλπ. Άκολουθεί μιά ελληνική περιλήψη και περιγραφικές λέξεις (λέξεις κλειδιά).

Οι σελίδες της εργασίας θα πρέπει να είναι άριθμημένες. Τό όλο κείμενο πού άποτελείται από ξεχωριστά κεφάλαια και ύποκεφάλαια θα πρέπει να είναι ολοκληρωμένο και καλά τεκμηριωμένο. Τό πρώτο κεφάλαιο είναι συνήθως ή εισαγωγή πού καθορίζει τούς λόγους γιά τήν παρουσίαση της εργασίας και άναφέρεται συνήθως σε προηγούμενες εργασίες σ' αυτό τό θέμα. Σε χωριστή σελίδα ακολουθεί άγγλική περιλήψη με άγγλικό τίτλο της εργασίας (λέξεις κλειδιά) και τό όνομα ή τά όνόματα του ή τών συγγραφέων. Η ειδική βιβλιογραφική ένημέρωση με παραπομπές στό κείμενο γράφεται στό τέλος του κειμένου, σύμφωνα με τίς οδηγίες πού δίδονται στό Χ.Χ. Νέα Σειρά. Σε ιδιαίτερες σελίδες γράφονται οι πίνακες και τά σχήματα με τίς λεζάντες και ό συγγραφέας σημειώνει τή θέση του πίνακα και του σχήματος μέσα στό κείμενο στό περιθώριο.

Μακροσκελείς πίνακες, με πολλές κατακόρυφες στήλες ή πού περιλαμβάνουν χημικούς τύπους και άλλες παραστάσεις, πρέπει να υποβάλλονται σε τέτοια μορφή, ώστε να είναι δυνατή ή άπ' εύθειας φωτογράφησή τους σε αμίκρυνση, γιά να δημοσιευθούν. Τό ίδιο ισχύει γιά όλα τά σχήματα ή φωτογραφίες, πού ένα καθαρό άναπαραγωγίσιμο πρωτότυπο πρέπει να συνοδεύει τό ένα από τά τρία άντίτυπα της εργασίας.

Έπιμέλεια δοκιμών. Οι συγγραφείς είναι ύπεύθυνοι γιά τόν τελικό έλεγχο τών κειμένων πριν από τό τύπωμα μέσα στον έλάχιστο δυνατό χρόνο και πάντως όχι με καθυστέρηση πάνω από 3 μέρες. Δραστικές τροποποιήσεις ή προσθήκες στό κείμενο κατά τό στάδιο αυτό δέν γίνονται δεκτές.

Υποβολή της ύλης. Τά κείμενα τών εργασιών κάθε κατηγορίας γιά δημοσίευση υποβάλλονται στά Χημικά Χρονικά (Κάνιγος 27) και πρέπει να συμφωνούν με τίς τεχνικές προδιαγραφές. Άκόμα πρέπει να συνοδεύονται από ένα διαβιβαστικό γράμμα προς τή ΣΕ όπου με συντομία θα εξηγείται γιάτί τό κείμενο της εργασίας μπορεί να θεωρηθεί ότι παρουσιάζει ευρύτερο ενδιαφέρον και είναι σημαντικό γιά τόν κλάδο. Στό γράμμα αυτό οι συγγραφείς θα καθορίζουν άκόμη σε ποιά από τίς παραπάνω κατηγορίες άνήκει ή εργασία (γιά να διευκολυνθεί ή κρίση κάτω από τό αντίστοιχο πρίσμα).

Υπονοείται ότι βασική προϋπόθεση γιά τή δημοσίευση τών κειμένων, πού στέλνονται στά ΧΧ, είναι να μην έχουν δημοσιευτεί σε άλλο περιοδικό ή να μην έχουν σταλεί γιά δημοσίευση.

' Από τή δράση τοῦ Δ.Σ. τῆς ΕΕΧ

Οἱ Χημικοί καί τά Ὑγρά ἀπόβλητα

Τό Ὑπουργεῖο Ὑγείας καί Προνοίας ἀπαντώντας σέ μιὰ σειρά ἀπό ἐνέργειες καί ἐγγραφες ἀναφορές τοῦ ΔΣ τῆς Ε.Ε.Χ., σχετικά μέ τό θέμα «ἀρμοδιότητας Χημικῶν γιά ἐκπόνηση καί ὑπογραφή μελετῶν ἔργων ἐπεξεργασίας καί διάθεσης ὑγρῶν ἀποβλήτων», ἐκφράζεται ὡς ἑξῆς:

«Ὅπως ἄποτε τονίζεται ὅτι, μέ βάση τά σημερινά δεδομένα, δέν ἀποκλείεται ἡ συμμετοχή τῶν χημικῶν στήν ἐκπόνηση τῶν παραπάνω μελετῶν καί ἡ σύμπραξή τους μέ τίς ἀρμόδιες ἐιδικότητες Μηχανικῶν».

Στή συνέχεια τό Δ.Σ. προωθώντας τό θέμα ἐπανέρχεται μέ νέο του γράμμα στίς 4-1-83, πρὸς τόν Ὑπουργό Ὑγείας καί Προνοίας:

«Κύριε Ὑπουργέ,

Λάβαμε ἀπό τήν ἀρμόδια ὑπηρεσία τοῦ Ὑπουργείου σας τό ἐγγραφο μέ ἀρ. πρωτ. Α5/2876/25.11.82, πού ἀναφέρεται στίς «ἀρμοδιότητες γιά ἐκπόνηση καί ὑπο-

' Από τήν κίνηση Τοπικῶν & Κλαδικῶν Συλλόγων

Ἐνωση Κλινικῶν Χημικῶν

Ἡ Ἐνωση Κλινικῶν Χημικῶν, μεταξύ τῶν ἄλλων παρεμβάσεων τῆς, σχετικά μέ τό Νομοσχέδιο γιά τό Ἐθνικό Σύστημα Ὑγείας, ἔστειλε στόν Ὑπουργό Ὑγείας καί Προνοίας τό παρακάτω ὑπόμνημα, ὅπου παρουσιάζονται οἱ ἀπόψεις καί οἱ προτάσεις τῆς σέ ὅ,τι ἀφορᾷ τοὺς «μὴ γιατρούς» ἐπιστήμονες καί ἐιδικότερα τοὺς Κλινικοὺς Χημικοὺς.

Κύριε Ὑπουργέ,

Μέ ἀναλυτικά ὑπομνήματά μας (28.6.82) ἀλλά καί στίς συναντήσεις μας μαζί σας καί τόν Ὑφυπουργό κ. Φλώρο

γραφή μελετῶν ἐπεξεργασίας καί διάθεσης ὑγρῶν ἀποβλήτων» καί σέ σχετικά ἐγγραφα πού σᾶς εἶχαμε ἀποστείλει.

Μέ τό ἐγγραφο αὐτό, ἔστω καί ἔμμεσα, καί μέ βάση τά σημερινά δεδομένα, ἀναγνωρίζεται ὅτι οἱ χημικοὶ ἔχουν τή δυνατότητα νά ἐκπονοῦν μελέτες γιά τήν ἐπεξεργασία καί διάθεση ὑγρῶν ἀποβλήτων. Τά σημερινά δεδομένα ἀποδεικνύουν ὅτι οἱ χημικοὶ ἀντιμετωπίζουν μέ ἐπιτυχία τά προβλήματα τῆς προστασίας τοῦ περιβάλλοντος καί ἐιδικότερα τῆς διάθεσης τῶν ὑγρῶν ἀποβλήτων, ἐργαζόμενοι εἴτε στό Δημόσιο τομέα, εἴτε στή βιομηχανία, εἴτε σάν ἐιδικοὶ μελετητές σέ ἰδιωτικά ἐργαστήρια κ.λ.π. Αὐτό φάνηκε καθαρά καί στό πρόσφατο Συνέδριο τῆς Ε.Ε.Χ. (Ζ' Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 15-20 Νοεμβρίου, Γιάννινα) πού εἶχε σάν θέμα: «Προστασία περιβάλλοντος καί συνθήκες ἐργασίας».

Ζητοῦμε ἐπομένως καί γιά τήν ἀποκατάσταση τῆς σημερινῆς πραγματικότητας, νά συμπληρωθεῖ τό ἄρθρο 14 τῆς Ὑγειον. Διάταξης Ε1β/221/22.1.65, ὥστε νά μποροῦν καί οἱ ἐπιστήμονες χημικοὶ νά ἐκπονοῦν καί ὑπογράφουν τίς σχετικές μελέτες γιά τή διάθεση ὑγρῶν ἀποβλήτων.

Μέ τήν εὐκαιρία θέλουμε νά τονίσουμε καί πάλι, ὅτι εἴμαστε πρόθυμοι γιά παραπέρα προσωπική διευκρίνηση πάνω στό συγκεκριμένο θέμα, ἀλλά καί σέ ὅποιοδήποτε ἄλλο κρίνετε ὅτι ἡ Ε.Ε.Χ. θά μπορεῖ νά συμβάλλει θετικά».

Στό προσεχές τεῦχος θά ἐπανεέλθουμε, παρουσιάζοντας συνοπτικά τίς ἐνέργειες πού ἔχουν γίνει, γιά αὐτό τό θέμα.

εἶχαμε ἐκθέσει τίς θέσεις μας πάνω στό Νοσοκομειακό θεσμό πλήρους καί ἀποκλειστικῆς ἀπασχόλησης καί στήν ἰσότιμη, μέ τοὺς γιατρούς, ἐπιστημονικά, βαθμολογικά καί μισθολογικά, ἔνταξη καί ἐξέλιξη τῶν Κλινικῶν Χημικῶν - Βιοχημικῶν στό θεσμό.

Εἶχαμε δέ τή ρητὴ διαβεβαίωση καί τή δική σας καί τοῦ κ. Φλώρου ὅτι οἱ θέσεις καί προτάσεις μας ἦταν καί ἀπόψεις τοῦ Ὑπουργείου σας καί ἔγιναν ἀποδεκτές.

Τό Νομοσχέδιο ὅμως γιά τό Ἐθνικό Σύστημα Ὑγείας βρίσκεται σέ πλήρη ἀντίθεση μέ τίς ρητές σας διαβεβαιώσεις, ὑποβαθμίζει τοὺς ὑπόλοιπους «μὴ γιατρούς» ἐπιστήμονες πού παρέχουν ὑπηρεσίες ὑγείας καί περίθαλψης, δημιουργεῖ ἐπιστημονική ἀνισότητα μεταξύ τῶν ἐπιστημῶν πού συγκροτοῦν τήν Ἱατρική Ὑπηρεσία τοῦ Ἐθνικοῦ Συστήματος Ὑγείας, χωρίζοντάς τους σέ ἐπιστήμονες πού μποροῦν νά ἐξελιθθοῦν ἐπιστημονικά καί βαθμολογικά καί σέ ἐπιστήμονες στάσιμους, ρουτίνας, καταργεῖ κεκτημένα δικαιώματα τῶν Κλινικῶν Χημικῶν - Βιοχημικῶν.

Αὐτό εἶναι διάχυτο σέ ὅλο τό Νομοσχέδιο, ἐκφράζεται κυρίως μέ τό ἄρθρο 11 παρ. 3 ἀλλά ἐπεκτείνεται καί σέ ἄλλα ἄρθρα πού ἀναλυτικά θά ἐκθέσουμε.

Στό ἄρθρο 11 παρ. 3 ἀναφέρεται:

«κάθε τμήμα ἔχει ἐπιστημονική αὐτοτέλεια. Ἐπιστημονικός ὑπεύθυνος τοῦ τμήματος ὀρίζεται γιατρός ἀντίστοι-

χης ειδικότητας με βαθμό Διευθυντή. Έφ' όσον δέν υπάρχει Διευθυντής, έπιστημονικός υπεύθυνος του τμήματος είναι Έπιμελητής Α.»

Ήδη όμως στον Έργαστηριακό Τομέα λειτουργούν και παίζουν βασικό ρόλο αυτότελη έργαστήρια Βιοχημείας - Κλινικής Χημείας με διεύθυνση και πλήρη επάνδρωση από Χημικούς-Κλινικούς Χημικούς, (Διεύθυνση, Έπιμελητές Βοηθοί).

Έργο τους είναι η εκτέλεση τών Βιοχημικών αναλύσεων (πάνω από τό 70% του συνόλου τών έργαστηριακών εξετάσεων), οι έφημερείες σέ 24ωρη βάση αποκλειστικά και υπεύθυνα από βιοχημικούς σέ όρισμένα νοσοκομεία Γενικής Έφημερείας, ή εκπαίδευση τών ιατρών Μικροβιολόγων και τών Νέων Κλινικών Χημικών και ή συμμετοχή τους στόν έρευνητικό προγραμματισμό και έργο τών Νοσοκομείων και Κλινικών.

Άλλα πάλι με βάση τή Διεθνή πρακτική, ή έπιστημονική εξέλιξη ανέδειξε σέ αυτότελη, έπιστημονικά, κλάδο τής Κλινικής Χημείας, πού άσκειται σέ αυτότελη έργαστήρια Κλινικής χημείας από Χημικούς, Βιολόγους, Φαρμακοποιούς και Γιατρούς.

Έπίσης όλο και περισσότερο και άλλες έπιστήμες, πέρα από τήν Ίατρική, μπαίνουν στήν ύπηρεσία τής Ύγείας, όπως Βιοϊατρική Έρευνα, ήλεκτρονικά, ραδιοφυσική κ.λ.π.

Και μπαίνει ένα βασικό έρώτημα:

«Θά ακολουθηθεί ή έπιστημονική εξέλιξη πού άνοίγει δρόμους γιά τήν ουσιαστική προσφορά τής Κλινικής Χημείας και τών άλλων έπιστημών στόν τομέα τής Ύγείας ή θά υπερισχύσουν στενές συντεχνιακές άπόψεις πού ιστορικά είναι άποδεδειγμένο ότι δέν πρόσφεραν ποτέ, πέρα από διακλαδικές διαμάχες, καμμιά συμβολή στήν όλόπλευρη εξέλιξη τής έπιστήμης».

Ή δική μας άπάντηση, αλλά και ή δική σας στίς κατά καιρούς συζητήσεις, είναι ΟΧΙ στίς συντεχνιακές άπόψεις, ΝΑΙ στήν όλόπλευρη εξέλιξη τής έπιστήμης μας.

Μέ βάση αυτή τήν άποδοχή, είναι τουλάχιστον έκπληξη γιά μās, ή άναφορά πού γίνεται ότι έπιστημονικός υπεύθυνος είναι μόνο γιατρός. Πιστεύουμε ότι τό άρθρο αυτό θά πρέπει ριζικά νά τροποποιηθεί ώστε νά εξασφαλίζει όλόπλευρα τήν έπιστημονική εξέλιξη τής Κλινικής Χημείας και τήν άσκησή της από Κλινικούς Χημικούς - Βιοχημικούς σ' όλη τήν κλίμακα τής ιεραρχίας.

Αυτό μπορεί νά γίνει με τήν προσθήκη:

«έπιστημονικός υπεύθυνος τμήματος όρίζεται γιατρός ή άλλος έπιστήμονας αντίστοιχης ειδικότητας» και συγκεκριμένη άναφορά ότι τά Βιοχημικά Έργαστήρια άνήκουν στόν Έργαστηριακό Τομέα και επανδρώνονται με Κλινικούς Χημικούς - Βιοχημικούς σ' όλη τήν ιεραρχία, έπιμελητές και διευθυντές.

Άκολουθώντας τήν εξέλιξη τής έπιστήμης, παράλληλα και με τήν προώθηση και κατοχύρωση τής ειδικότητας Κλινικής Χημείας, πιστεύουμε ότι χρειάζεται σ' όλα τά Νοσοκομεία τής χώρας νά δημιουργηθούν αυτότελη Βιοχημικά έργαστήρια, άνάλογα δέ με τή δυναμικότητά

τους σάν τμήματα με Διευθυντή ή Έπιμελητή Α.

Ή δημιουργία αυτότελών Βιοχημικών έργαστηρίων και ή επάνδρωσή τους με Βιοχημικούς θά συμβάλλει και στήν άνοδο τής ποιότητας τών έργαστηριακών αναλύσεων (νέες εξετάσεις και μέθοδοι, έξοπλισμός με όργανα αυτόματοποίησης και χειρισμός τους, quality control, έρευνητική δουλειά κ.λ.π.) αλλά και θά περιορίσει τό κόστος τους, άφου θά είναι δυνατόν νά φτιάχνονται τά άπαιτούμενα αντίδραστήρια από τούς Βιοχημικούς και νά σταματήσει ή σπατάλη πού γίνεται με τά έτοιμα kits.

Μέ τήν άποδοχή τής βασικής άρχής τής ίσοτιμίας τών διπλωμάτων και τών έπιστημόνων πρέπει νά έναρμονισθεί όλο τό Νομοσχέδιο.

Νά όρισθεί σαφώς ποιοι συγκροτούν τήν Ίατρική Ύπηρεσία του Νοσοκομείου. Στο άρθρο 10 παρ. 2 νά προστεθεί: «Στήν ιατρική Ύπηρεσία υπάγονται οι γιατροί, οι χημικοί, βιοχημικοί, βιολόγοι, φυσικοί και φαρμακοποιοί».

Άρθρο 24. Νά προστεθεί: «Όλοι οι έπιστήμονες τής Ίατρικής Ύπηρεσίας, γιατροί, χημικοί, βιοχημικοί, βιολόγοι, φυσικοί και φαρμακοποιοί είναι πλήρους και άποκλειστικής άπασχόλησης, μόνιμοι δημόσιοι υπάλληλοι, άπαγορεύεται νά άσκοούν έλεύθερο έπάγγελμα κ.λ.π. και ακολουθούν τήν ίδια έπιστημονική, βαθμολογική και μισθολογική εξέλιξη, όπως άναφέρεται στα έπόμενα άρθρα».

Όταν δέ στο Νομοσχέδιο αυτό άναφέρεται ή έννοια Νοσοκομειακός γιατρός άφορά και περιλαμβάνει και τούς υπόλοιπους έπιστήμονες τής Ίατρικής Ύπηρεσίας, όπως προτείνουμε νά όρισθεί στο άρθρο 10 παρ. 2.

Στό άρθρο 3 στή σύνθεση του ΠΕΣΥ νά ακολουθηθεί αντίστοιχη έκπροσώπηση τών άλλων έπιστημόνων όπως και στο ΚΕΣΥ.

Στά έποπτικά συμβούλια ή έκπροσώπηση νά είναι αντίστοιχη με τά Δ.Σ. τών Νοσοκομείων.

Στό άρθρο 12 πού άναφέρεται στήν Έπιστημονική Έπιτροπή νά προστεθεί: «τά μέλη τής Έπιστημονικής Έπιτροπής είναι γιατροί κι' άλλοι έπιστήμονες τής Ίατρικής Ύπηρεσίας». Στο βαθμό πού έργο τής έπιστημονικής έπιτροπής είναι και ή κρίση και τών άλλων έπιστημόνων τής Ίατρικής Ύπηρεσίας καθώς και ή παρακολούθηση τής εξέλιξής τους, είναι άδιανόητο και ταυτόχρονα άντισυνταγματικό νά έχουν μόνο τό δικαίωμα του εκλέγειν και όχι και του εκλέγεσθαι.

Γιά δέ τήν κρίση τών Κλινικών Χημικών νά δημιουργηθούν έπιτροπές κρίσης αντίστοιχες τών γιατρών πού είναι θεσμοθετημένες στο ΚΕΣΥ και σύμφωνα με τς ρυθμίσεις τής ειδικότητας Κλινικής Χημείας.

Όσον άφορά τή Βιοϊατρική Έρευνα, νά όρίζεται ή σύνθεση τής έπιτροπής Βιοϊατρικής Έρευνας πού είναι συγκροτημένη από έπιστήμονες αντίστοιχα με τήν Ίατρική ύπηρεσία τών Νοσοκομείων καθώς έπίσης ή έργασιακή τους σχέση και εξέλιξη τους νά είναι αντίστοιχη με του Νοσοκομειακού θεσμού.

Ἐλεύθερη Γνώμη

Τό «σκεπτικό» μιᾶς απόλυσης

Γράμμα ἑνός Χημικοῦ στό Δ.Σ. τῆς ΕΕΧ.

Ὁ Εὐστάθιος Φραγκούλης δικηγόρος, μέλος τοῦ Δ.Σ. τοῦ νοσοκομείου «Ἅγιος Σάββας», ἀπέλυσε τή γυναίκα μου Πόπη Σηφάκη ἀπό τό δικηγορικό του γραφεῖο, ἐπειδὴ ἐγὼ ἀσχολήθηκα δραστήρια γιὰ συνδικαλιστικούς καί πολιτικούς λόγους στό νοσοκομεῖο «Ἅγιος Σάββας» ὅπου ἐργάζομαι. Ὁ Φραγκούλης εἶναι γνωστός παράγοντας τῆς Χριστιανικῆς Κοινωνικῆς Ἐνωσης.

Ἀφοῦ ἐπιδόθηκε σέ ἀντιδραστική καί ἀντικομμουνιστική προπαγάνδα μοῦ πρότεινε νά μετανοήσω γι' αὐτά πού ἔκανα καί νά δηλώσω τήν παραίτησή μου στό νοσοκομεῖο διαφορετικά θά ἀπέλυε τή γυναίκα μου ἀπό τό δικηγορικό του γραφεῖο ὅπως καί ἔγινε.

Οἱ παραπάνω μέθοδοι θυμίζουν ἄλλες ἐποχές μαῦρες καί χολεριασμένες, πού ὁ λαός μας τίς θέλει μέ τούς ἀγῶνες του νά εἶναι βαθεῖα στό χρονοντούλαπο τῆς ἱστορίας μας καί τίς ἔχει ἀπό καιρό καταδικάσει.

Ζητῶ ἀπό τό Δ.Σ. τῆς Ε.Ε.Χ.:

- Νά δημοσιεύσει τά παραπάνω στό Χημικά Χρονικά.
- Τήν ὀλόπλευρη συμπαράσταση στόν ἀγῶνα πού κάνω.

Ἀθήνα 21/10/82
Συναδελφικά
Μιχάλης Σηφάκης

Γράμμα ἑνός συναδέλφου πρὸς τό ΔΣ τῆς ΕΕΧ.

Θά περίμενε κανεῖς σέ κάθε ἔκδοση τῶν Χημικῶν Χρονικῶν κάποια γράμματα πού νά μεταδίνουν τόν παλμό τῆς φθίνουσας δυνατότητας μας νά ἐπιβιώνουμε σάν χημικοί.

Δέν ἐννοῶ, βέβαια, ὅτι μέ αὐτό θά γίνεῖ δυνατό νά πληροφορηθοῦν οἱ πάσχοντες γιὰ τά πάθη τους, διότι οἱ περισσότεροι ἀπ' αὐτούς βιώνουν τήν καθημερινή τους μιζέρια καί δέν χρειάζονται ἐπί πλέον ἐνημέρωση. Ἐκεῖνο πού ἴσως συμβεῖ εἶναι νά ταρακουνήσει δυνατά καί ὄχι στιγμιαία μόνο, τούς καλοβουλευμένους συναδέλφους μας πού βρίσκονται ἐπικεφαλῆς τῶν διαφόρων ὁργανώσεων μας.

Θέλω νά πιστεύω ὅτι, δέν ὑπάρχει κανεῖς ἀνάμεσά τους πού δέν ὑποψιάζεται τουλάχιστον ὅτι κάτι δέν πάει καλά μέ τούς χημικούς ἐδῶ καί τρία χρόνια. Ὅτι δέν μπορεῖ

νάναῖ μονάχα ἀποτέλεσμα τῆς διαρκῶς ἐπιδεινούμενης συγκυρίας: τῆς ὕφεσης, τοῦ ἐλλειματικοῦ δημοσίου, τῆς ἀνεργίας, τῆς οικονομικῆς κρίσης γενικά. Εἶναι κυρίως ἡ ἀδυναμία μας νά πιέσουμε σάν κλάδος σέ ὀποιοδήποτε ἐπίπεδο, ὅσο κι ἂν πείθουμε γιὰ τό δικαίωμα τῶν αἰτημάτων μας, τή βουλή, τά κόμματα ἢ τήν κυβέρνηση.

Ἡ ἀδυναμία μας αὐτή εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς παθητικότητας καί ἀπογοήτευσης πού προκαλεῖται ἀργά ἀλλά σταθερά ἀπό τήν ἀδιάφορη ἀντιμετώπιση τῆς ὑποβάθμισης μας.

Ἀρκεῖ νά σκεφτεῖ κανεῖς, ὅτι ἐνῶ πρὶν μερικά χρόνια ὁ διορισμός στή Μέση Ἐκπαίδευση γιὰ τούς χημικούς ἦταν ζήτημα ἑνός χρόνου, τώρα - ἂν κρατήσεις - θά διοριστεῖς μετὰ ἀπό 10-20 χρόνια.

Ἀρκεῖ νά παρατηρήσει, τή μείωση τῶν ὠρῶν Χημείας στήν Γ' Γυμνασίου καί Α' Λυκείου, τήν οὐσιαστική ὑποβάθμιση τοῦ μαθήματος σέ δευτερεύον σ' ὄλες τίς χρονιές, τήν συστηματική ἐκπαραθύρωση τῶν χημικῶν ἀπό φροντιστήρια, σχολές ὄλων τῶν ἐπιπέδων, ἀκόμα καί ἀπό ἐργαστήρια Χημείας ἀπό ἐπιστήμονες ἄλλων ἐιδικότητων, Γεωπόνους, Φυσικούς, κλπ.

Πῶς νά μὴν ὑπάρχει ἀνεργία, ὅταν στό ΚΑΤΕΕ, π.χ. τοῦ Ἡρακλείου - ἀπό τά μεγαλύτερα τῆς χώρας - δέν ὑπάρχει οὔτε ἕνας χημικός, (ἐκτός ἀπό 3-4 ὠρομίσθιους) ἐνῶ ἀπαιτοῦνται τουλάχιστον τρεῖς;

Πῶς νά μὴν ἀνησυχεῖ κανεῖς ὅταν μαθαίνει ὅτι ἡ ζήτηση ἐργασίας ἀπό τούς χημικούς (στά ΚΑΤΕΕ) ἦταν ἡ μεγαλύτερη σέ σχέση μέ τούς ἄλλους κλάδους;

Στίς σημερινές δύσκολες στιγμές, ὁ ἀνταγωνισμός τῶν διαφόρων παρεμφερῶν κλάδων γιὰ δημιουργία καί κάλυψη θέσεων στό Δημόσιο καί Ἰδιωτικό τομέα, μᾶς περιθωριοποιεῖ ἐπαγγελματικά - ἐπιστημονικά, διαρκῶς περισσότερο, προκαλώντας ἀπώλειες καί σέ κατακτημένες θέσεις.

Ἡ ἀντίσταση σέ ὅλα αὐτά εἶναι ἀπό ἀνύπαρκτη ἔως φραστική. Διαβήματα, ὑπομνήματα, καταγγελίες ὑποτονικές πού ξεφουσκώνουν ἐντελῶς πρὶν φτάσουν σέ σκληρούς ἀρμόδιους.

Ἄν σᾶς κολακεύει τό ὅτι μᾶς καλοῦν νά συμμετέχουμε σέ τηλεοπτικές - ραδιοφωνικές ἐκπομπές, ἂν νομίζετε ὅτι ἀνεβαίνει τό κύρος μας μέ τά καλοοργανωμένα συνέδρια ἢ ὅτι προάγεται ἡ χημική γνώση στόν τόπο μας, ἐμεῖς νοιώθουμε τή γελοιοποίηση ἀπ' τήν ἀδυναμία μας νά ἀντιδράσουμε, καί τόν οἶκτο μέ τόν ὁποῖο μᾶς περιβάλλουν οἱ βολεμένοι συνάνθρωποί μας.

Ταυτότης Χημικοῦ - Μικρό βιογραφικό.

Χημικός στήν ἀλευροβιομηχανία «ΑΛΛΑΤΙΝΗ» 2 χρόνια
Καθηγητής στό ΚΑΤΕΕ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ 3 χρόνια
Καθηγητής στό Φροντιστήριο «ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΡΙΟ» 4 χρόνια

Τώρα: ἐργατοτεχνίτης ὀρισμένου χρόνου στό Δημόσιο 1,5 χρόνο.

Μέ συναδελφικούς χαιρετισμούς

Γενατιάκης Εὐθύμιος

Ἡράκλειο Κρήτης

Παιδεία και Χημική Έκπαίδευση

Ανακοίνωση της Επιτροπής Παιδείας και Χημικής Έκπαίδευσης

Συνάδελφοι,

Από αυτό το τεύχος ξεκινά μία προσπάθεια της Επιτροπής Παιδείας της Ένωσης Χημικών για δημιουργία μόνιμης στήλης στα Χημ. Χρονικά πάνω σε θέματα Παιδείας και Χημικής Έκπαίδευσης. Δέ χρειάζεται βέβαια να τονιστεί η σημασία της χημικής εκπαίδευσης στην εποχή μας, ούτε η ανάγκη να γίνει πιο κατανοητή και λιγότερο άπωθητική ή Χημεία για τον μαθητή. Ήδη στην επιτροπή Παιδείας μελετήσαμε και προτείνουμε σχέδια αναλυτικών προγραμμάτων για τη Γενική Μέση Έκπ/ση που πιστεύουμε ότι θα συντελέσουν στη προσέγγιση των μαθητών με τη Χημεία και τη γνώση όρισμένων βασικών από τις τόσες εφαρμογές της. Περιμένουμε απόψεις και κρίσεις που να συντελέσουν στη βελτίωση αυτών των προγραμμάτων· περιμένουμε επίσης απόψεις για ό,τιδήποτε έχει σχέση με τη χημική εκπαίδευση. Στηριζόμαστε στη βοήθεια όλων των συναδέλφων, και ιδιαίτερα όσων άπασχολούνται με οποιοδήποτε τρόπο με την Έκπ/ση, για να καθιερωθεί η στήλη αυτή και με μελλοντικό στόχο να μετατραπεί σε ανεξάρτητο περιοδικό με πλατύτερη διάδοση στο χώρο της Μέσης Έκπ/σης. Είναι καιρός να παρέμβουμε οι Χημικοί πιο ενεργά και πιο υπεύθυνα σ' ό,τι αφορά την Χημική Έκπ/ση.

Η Επιτροπή Παιδείας

Τό μάθημα της Χημείας στο Γυμνάσιο

Εύαγγελία Καπετάνου-Ζαμπετάκη Τέλης Ζαμπετάκης

Τό αναλυτικό πρόγραμμα που προτείνουμε για τις τρεις τάξεις του Γυμνασίου στηρίζεται στο αναλυτικό πρόγραμμα που είχε προτείνει η Επιτροπή Παιδείας της Ε.Ε.Χ. και δημοσιεύτηκε στο τεύχος Δεκεμβρίου 1979 των Χημικών Χρονικών /σελ. 26/.

Σ' εκείνο τό πρόγραμμα έγινε αναδόμηση της ύλης έτσι ώστε να καλύπτει και τις τρεις τάξεις του Γυμνασίου και να συμβαδίζει με την ύλη άλλων μαθημάτων που διδάσκονται στις αντίστοιχες τάξεις, ενώ για την ύλη της Γ' Γυμνασίου προτείνεται νέο πρόγραμμα.

Έτσι στην Α' Γυμνασίου λόγω παράλληλης διδασκαλίας

της Βοτανικής τό προτεινόμενο πρόγραμμα περιλαμβάνει και κεφάλαια όπως έδαφος, νερό, ατμοσφαιρικός αέρας.

Στή Β' Γυμνασίου όπου διδάσκεται ή Άνθρωπολογία κρίναμε σκόπιμο να διδαχθούν στή Χημεία και κεφάλαια όπως Θρεπτική ύλη, Τρόφιμα κ.λ.π.

Ένώ στή Γ' Γυμνασίου όπου διδάσκεται ή Βιολογία, προσθέσαμε την ένότητα Χημεία και Βιολογία.

Επιμένουμε ιδιαίτερα στην αξία της πειραματικής διδασκαλίας και αφήνουμε την πλήρη ανάλυση του Χημισμού των φαινομένων για τό Λύκειο. Κι αυτό γιατί και ή δεκτική ικανότητα των μαθητών του Γυμνασίου είναι ανάλογη της χειροπιαστής εμπειρίας και γιατί δέν υπάρχει «άποχρών λόγος» ή ύλη της Χημείας που θά διδαχθούν στο Γυμνάσιο να ναι άπλοποιημένη περιλήψη της ύλης που προβλέπεται για τό Λύκειο.

Α'. Τάξη Γυμνασίου

Εύαγγελία Καπετάνου-Ζαμπετάκη Τέλης Ζαμπετάκης

- Καταστάσεις της ύλης.
- Με την έκτέλεση άπλών πειραμάτων να έξαχθούν τά πρώτα βασικά συμπεράσματα - θεμέλιο για τό περιεχόμενο της Χημείας, π.χ. Φυσικά και Χημικά φαινόμενα: 1) νερό: πάγος - ύγρό - άέριο 2) σίδηρος που όξειδώθηκε.
- Έδαφος: Όρυκτά, μεταλλεύματα. Σύσταση του έδαφους και χρησιμότητα των συστατικών (λιπάσματα κ.λ.π.)
- Νερό: πόσιμο, άπεσταγμένο, θαλασσινό, ύδρατμοί, νερά ίαματικά, σκληρά νερά (επίδραση στην πλύση, στο βρασμό των όσπριών κ.ά.), ύγρασία. Βιολογική σημασία του νερού.
- Ατμοσφαιρικός αέρας και χρησιμότητα των συστατικών του.
- Όξυγόνο - Καύση
- Άπλά πειράματα καύσης με εφαρμογές.
- Ρύπανση των θαλασσών και της άτμόσφαιρας. Τρόποι πρόληψης.

Β'. Τάξη Γυμνασίου

Με την έκτέλεση άπλών πειραμάτων γίνεται ή εισαγωγή των νέων έννοιών.

Μορφές της ύλης.

Άπλά και σύνθετα σώματα. Μίγματα και μέθοδοι διαχωρισμού των συστατικών (άπόχυση, διήθηση,

εξάτμιση, απόσταξη, εκχύλιση).

Στοιχεία και σύμβολα όρισμένων στοιχείων - Χημικές ενώσεις και τύπος όρισμένων ενώσεων. Αντιστοιχία με τό σχήμα γράμματα άλφαβήτου - λέξεις - φράσεις - Διηγήματα.

- Υδρογόνο
 - Ώξέα καθημερινής χρήσης: Ξύδι, χυμός λεμονιού, Ξυνό κ.ά.
 - Απλά πειράματα με Ώξέα.
 - Αζωτο
 - Η άμμωνία σάν βάση καθημερινής χρήσης.
 - Ο άσβέστης μιά άκόμα βάση. Απλά πειράματα.
 - Άλατα καθημερινής χρήσης. Μαγειρικό άλάτι - Γαλαζόπετρα. Απλά πειράματα.
- Τρόφιμα.
- Τί είναι θρεπτική ύλη - Τρόφιμα - Τροφή.
 - Ψωμί
 - Κρέας
 - Γάλα - βούτυρο - τυρί - γιαούρτι
 - Μέλι
 - Κρασί - μύρα - άλλα οίνοπνευματώδη
 - Νοθεία - Προστασία καταναλωτή.

Γ΄ Τάξη Γυμνασίου

1. Χημεία και Ίστορία
 - Ίστορικές ρίζες τής Χημείας - Μεσαιώνας - Αναγέννηση - Βιομηχανική επανάσταση - Σημερινή της θέση.
2. Χημεία και Βιομηχανία
 - Παρουσίαση τών κυριώτερων Βιομηχανικών Κλάδων τής Ελλάδας πού περιλαμβάνουν Χημικές επεξεργασίες.
 - Μεταλλουργία
 - Καύσιμες ύλες και λιπαντικά
 - Σαπούνια - άπορροπαντικά
 - Ελαστικά
 - Πλαστικά
 - Φάρμακα
 - Υφάνσιμες ύλες - Χρώματα.
3. Χημεία και οικονομική ανάπτυξη.
4. Χημεία και Βιολογία
 - Λίπη, λάδια
 - Σάκχαρα
 - Πρωτεΐνες
 - Βιταμίνες, όρμόνες, ένζυμα.
5. Χημεία και Τεχνική - Τέχνη
 - Δομικά ύλικά
 - κεραμευτική
 - Υαλουργία

**Χημεία Λυκείου
Α, Β Λυκείου**

Άβραάμ Μαυρόπουλος

Η ύλη τών τάξεων, Α, Β Λυκείου είναι επιλεγμένη έτσι πού νά μπορεί ό μαθητής νά άποκτήσει μιά γενική μόρφωση στή Χημεία και νά μάθει τις βασικές χημικές έννοιες.

Έχει δοθει ιδιαίτερη προσοχή στή διάταξη τής ύλης ώστε νά ακολουθείται μιά χημική λογική σειρά χωρίς πρωτύτερα.

Επίσης έχουν άφαιρεθει κεφάλαια ιστορικής φύσεως και άποστήθιση πού όχι μόνο δέν προσφέρουν κάτι στόν μαθητή, αλλά και τόν άπωθούν. Γιατί ό μαθητής πρέπει νά μάθει νά σκέφτεται (ανάπτυξη κριτικής και έπιστημονικής κρίσης) και όχι νά άποστηθίζει.

Γενικές παρατηρήσεις:

1. Νά ύπάρχει ένα ένιαίο βιβλίο Χημείας για τήν Α΄ και Β΄ Λυκείου.
2. Νά γίνει άναπροσαρμογή τής όνοματολογίας με βάση τήν έπίσημη τής ΙΥΡΑC.
3. Οί μαθητές τής Α΄ και Β΄ Λυκείου νά άσχολούνται κυρίως με έρωτήσεις και με άσκήσεις πού νά είναι άπλές έφαρμογές στή θεωρία.
4. Οί ώρες διδασκαλίας τής χημείας στή Β΄ Λυκείου νά γίνουν 2 ώρες τήν έβδομάδα σ΄ όλη τή διάρκεια του χρόνου (τώρα είναι 1.5 ώρα/βδομάδα), ώστε νά ολοκληρώνεται, κατά κάποιο τρόπο, ή ύλη άνόργανης - όργανικής, μιά και οί μαθητές κλασσικής κατευθύνσεως δέν θά Ξανασχοληθούν με τή χημεία στή Γ΄ Λυκείου.
5. Θεωρείται άπαραίτητη ή συγγραφή βιβλίου πειραμάτων με βάση τό άναλυτικό πρόγραμμα του σχολείου.

Γ΄ Λυκείου

Γιά τούς μαθητές τής Γ΄ Λυκείου (1η και 2η δέση) με πρόγραμμα 3 ώρών χημεία τήν έβδομάδα γίνεται έκτενέστερη και σέ βάθος μελέτη τής γενικής χημείας.

Η Χημεία τής Γ΄ Λυκείου θά είναι ή χημεία τών εισαγωγικών έξετάσεων στις άνωτερες και άνώτατες σχολές αλλά και ή άναγκαία για τις παρατέρα πανεπιστημιακές σπουδές.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

A. Μαυρόπουλος

A΄ ΛΥΚΕΙΟΥ (24 ώρες) 1 ώρα/βδομ.	ώρες
1. Βασικές έννοιες	6
2. Νόμοι άερίων	2
3. Σύγχρονη άτομική θεωρία	3
4. Περιοδικό σύστημα - Δεσμοί	4
5. Γραφή χημικών τύπων - όνοματολογία άνόργανων ενώσεων	3
6. Ώξειδια - Ώξέα - Βάσεις - Άλατα (κατά Arrhenius)	2
7. Γραφή χημικών έξισώσεων - είδη χημικών αντίδράσεων στοιχειομετρ. - ύπολογισμοί.	4
	Σύνολο 24

B΄ ΛΥΚΕΙΟΥ (40 ώρες) 1.5 ώρα/βδομάδα

	ώρες
1. Διαλύματα	4
2. Ηλεκτρόλυση	3
3. Μεταλλουργία	3

ΟΡΓΑΝΙΚΗ

4. Εισαγωγή στήν όργανική - ιδιότητες όργ. ενώσεων	2
5. Κατάταξη O.E - όμόλογες σειρές	3
6. Όνοματολογία Όργαν. ενώσεων	3

7. Ίσομέρεια	3
8. Ποιοτική - ποσοτική ανάλυση, εύρεση E.T., M.T.	3
9. Υδρογονάνθρακες	5
10. Αλκοόλες - αιθέρες	3
11. Αλδεΐδες - κετόνες	2
12. Οξέα - εστέρες	3
13. Ενώσεις βιολογικού & βιομηχανικού ενδιαφέροντος ή αρωματικές ενώσεις	3
Σύνολο	40

ΧΗΜΕΙΑ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

ΔΕΣΜΗ 1η, 2η 60 ώρες, 40 Άν., 20 Οργ.

α). ΑΝΟΡΓΑΝΗ

2 ώρες βδομ.

1. Κβαντικοί αριθμοί - τροχιακά Δεσμοί (ήλεκτρον. τύποι)	4
2. Χημική κινητική - ισορροπία	5
3. Νεότερες απόψεις για τα Όξέα - βάσεις	2
4. Ιονισμός όξεων - βάσεων νερού - pH-δείκτες	4
5. Επίδραση κοινού ιόντος - ρυθμιστικά διαλύματα	2
6. Υδρόλυση	2
7. Μαθηματ. μελέτη χημ. ισορ.	2
8. Γινόμενο διαλυτότητας	2
9. Δυναμικό όξειδ/γής	2
10. Σύμπλοκα	2
11. Ποιοτική - ποσοτική ανάλυση (γενικές αρχές - φυσικοχ. μέθοδοι)	5
12. Πυρηνική χημεία	2
13. Μελέτη στοιχείων - ενώσεων πρακτικού ενδιαφέροντος	6
Σύνολο	40

β). ΟΡΓΑΝΙΚΗ

1 ώρα βδομ.

1. Άτομο C-ύβριδισμός - απλός - διπλός - τριπλός δεσμός	3
2. Ονοματολογία Οργανικών ενώσεων	3
3. Στερεοχημεία - στερεοϊσομέρεια	3
4. Οργανικές αντιδράσεις και μελέτη ειδικού μέρους με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες	11
Σύνολο	20

Απόψεις για τη διδασκαλία του γενικού μέρους της Οργανικής Χημείας με βάση το ισχύον αναλυτικό πρόγραμμα στη Γ' Λυκείου.

Παναγιώτης Γ. Θεοδωρόπουλος

Τό γενικό μέρος της Οργανικής Χημείας μπορεί να χωρισθεί σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος, μετά από μία μικρή εισαγωγή για τους δεσμούς ορισμένων οργανικών ενώσεων, εξηγούμε γιατί μία οργανική ένωση συμβολίζεται με τό συντακτικό τύπο της, εκτός αν υπάρχει περίπτωση στερεοϊσομέρειας.

Στή συνέχεια περιγράφουμε με σύντομο τρόπο τις εργασίες για τήν εύρεση του συντακτικού τύπου:

- Ποιοτική ανάλυση
- Ποσοτική ανάλυση — Προσδιορισμός εμπειρικού τύπου
- Υπολογισμός μοριακού βάρους — Μοριακός τύπος
- Εύρεση ιδιοτήτων — Συντακτικός τύπος

Πρέπει με άπλα παραδείγματα να δείξουμε ότι με τις τρεις πρώτες εργασίες βρίσκουμε τόν μοριακό τύπο. Στή συνέχεια να εξηγήσουμε ότι ή εργασία δ προϋποθέτει θεωρητικές γνώσεις πού δέν έχει ό μαθητής αυτή τή στιγμή, και θά γίνει αργότερα όταν αποκτήσει αυτές τις γνώσεις.

Στό δεύτερο μέρος θά διδαχθούν αυτά πού αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Η διδασκαλία του πίνακα πρέπει να γίνεται «οριζόντια» και όχι «κατακόρυφα». Δηλαδή δέν διδάσκουμε πρώτα τούς γενικούς τύπους, μετά τήν ονοματολογία και τέλος τήν εύρεση ισομερών, αλλά ξεκινώντας από τά άλκάνια μαθαίνει ό μαθητής να βρίσκει τά ισομερή, τό πολύ μέχρι και τά επτάνια, και να τά ονομάζει. Στή συνέχεια, με βάση τά άλκάνια μαθαίνει τά άλκένια, άλκίνια, άλκαδιένια και του εξηγούμε ότι υπάρχουν και άλλοι άκόρεστοι και κυκλικοί υδρογονάνθρακες, πού όταν και αν συναντήσει θά μάθει να ονομάζει.

Μετά τούς υδρογονάνθρακες θά αναφέρουμε τις απλούστερες κορεσμένες ενώσεις πού περιέχουν χαρακτηριστική ομάδα: μονοσθενείς αλκοόλες, άλκυλαλογονίδια, αιθέρες, άλδεΐδες, κετόνες, όξέα και εστέρες.

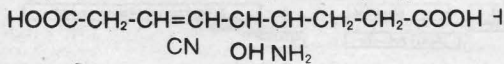
Είναι τουλάχιστο άρκετό να γνωρίζει ό μαθητής να βρίσκει και να ονομάζει τά ισομερή: C₅H₁₂, C₅H₁₀ τά πεντένια και δέν χρειάζεται τά κυκλοπεντάνια, C₅H₈ τά

ΓΕΝΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ	ΕΥΡΕΣΗ ΙΣΟΜΕΡΩΝ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΕΝΩΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΣΥΝΤ. ΤΥΠΟ	ΓΡΑΦΗ ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΑΠΟ ΤΟ ΟΝΟΜΑ
---------------	-----------------	------------------------------------	--------------------------------------

π.χ. άλκάνια: C _n H _{2n+2}	Βρίσκουμε τούς τρόπους συνδέσεως των ατόμων C, και τις ελεύθερες μονάδες συγγενείας συμπληρώνουμε με Η.	Αναφέρουμε πρώτα πώς ονομάζονται οι ενώσεις χωρίς διακλάδωση και μετά οι ενώσεις με διακλάδωσης	Γράφουμε τόν συντακτικό τύπο μιάς πολύπλοκης ένωσης π.χ. 3,3,4 τριμέθυλο 4αιθυλοοκτάνιο.
------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------

πεντίνια και πενταδιένια και όχι κυκλοπεντένια, C₅H₁₂O αλκοόλες και αιθέρες, C₅H₁₀O αλδεΐδες και κετόνες και όχι άκορεστες ή κυκλικές μονοσθενείς αλκοόλες και αντίστοιχοι αιθέρες, C₅H₁₀O₂ όξέα και έστερες και όχι άλλες, C₅H₁₁Cl.

Δέν είναι σωστό νά μαθαίνουμε στό μαθητή πώς όνομάζονται πολύπλοκες ένώσεις π.χ.



διότι τότε ή όνοματολογία I.U.P.A.C. από έργαλειό γίνεται άυτοσκοπός και αυτό άποπροσανατολίζει τό μαθητή.

Η διδασκαλία γενικών αντιδράσεων στό εισαγωγικό μέρος, για τήν ισχύουσα διδακτέα ύλη, δέν είναι χρήσιμη. Π.χ. ή προσθήκη στό C=C και ό πολυμερισμός ένώσεων πού έχουν τή ρίζα CH₂=CH- είναι λογικότερο νά αναφέρονται στό άλκένια και όχι στό εισαγωγικό μέρος.

Μετά από αυτά ό μαθητής είναι έτοιμος νά μελετήσει αναλυτικά τίς διάφορες ένώσεις (προέλευση - παρασκευές - ιδιότητες - χρήσεις) και όταν χρειασθεί θά μάθει νά όνομάζει νιτρίλια, άμίνες, νιτροπαραγωγα, άκόρεστα όξέα, ύδροξυοξέα κ.λ.π.

Η cis-trans στερεοϊσομέρεια θά διδαχθεί στό άλκένια και ή όπτική στερεοϊσομέρεια στό ύδροξυοξέα και στό σάκχαρα.

Αφορμή για τή διατύπωση τών παραπάνω άπόψεων μās έδωσε τό σύνηθες φαινόμενο: μαθητές τής Γ' λυκείου πού έχουν διδαχθεί επί 2 μήνες Όργανική Χημεία νά μή γνωρίζουν νά βρίσκουν τά πεντάνια, νά μή γνωρίζουν νά γράφουν μιá αντίδραση καύσεως, νά μή έχουν δει ένα άπλό πείραμα ποιοτικής ανάλυσης και νά προβληματίζονται για τήν ισχύ τών χαρακτηριστικών ομάδων στην όνοματολογία ή για τό ποιá όνομασία είναι προτιμότερη για τήν ένωση: CH₃CH₂-O-CH₂CH₃ διαιθυλαιθέρας ή αιθοξυαιθάνιο.

Πιθανό πολλοί δικαιολογημένα νά έχουν τή γνώμη, ότι για νά αρχίσουμε νά μελετάμε αναλυτικά παρασκευές και ιδιότητες άλκανίων, δέν χρειάζεται νά γνωρίζουμε τούς γενικούς τύπους, εύρεση ίσομερών κλπ, όλων τών ένώσεων πού αναφέραμε, αλλά μόνο τών ύδρογονανθράκων, άλκυλαλογονιδίων, κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών και κορεσμένων μονακαρβονικών όξέων. Όπως όμως αναφέρουμε οι άπόψεις αυτές ισχύουν για τό ύπάρχον αναλυτικό πρόγραμμα.

Έπιτροπή Έπαγγελματικών Θεμάτων

Παρακαλούνται οι συνάδελφοι πού είναι άνεργοι ή ύποαπασχολούμενοι ή έτεροαπασχολούμενοι νά συμπληρώσουν τό παρακάτω δελτίο και νά τό στείλουν στην Ένωση Έλλήνων Χημικών - Κάνιγγος 27 - Αθήνα ΤΤ 147.

Απογραφικό δελτίο άνέργων* Χημικών

Έπώνυμο:

Όνομα:

Όνομα πατρός:

Έτος γέννησης:

Διεύθυνση:

Τηλέφωνο:

Έτος λήψης πτυχίου:

Μεταπτυχιακές σπουδές:

Υποαπασχολείσαι (και πόσο):

Έτεροαπασχολείσαι (μέ τί):

Από έτος λήψης πτυχίου ανέφερε διαστήματα άνεργίας:

Πού άπευθύνθηκες για δουλειά:

* Υποαπασχολούμενοι και έτεροαπασχολούμενοι

Φασματοσκοπία Χαμηλών Συχνοτήτων Σκεδάσεως του Φωτός καί Μοριακή Κίνηση στα Ύγρα.

Γ. Δ. Φυτάς

Στήν έργασία αυτή περιγράφονται ή ισότροπος (σκέδαση Brillouin) και ή άνισότροπος (DLS) σκέδαση, πού άποτελούν κλάδους τής φασματοσκοπίας σκεδάσεως του φωτός (σχ. 1). Συζητήθηκαν χαρακτηριστικά παραδείγματα τών φαινομένων και τών παραμέτρων, πού μπορούν νά μελετηθούν στήν ύγρ ά κατάσταση και στήν περιοχή συχνοτήτων 0.003-30cm⁻¹. Η θεωρία συμφωνεί ίκανοποιητικά μέ τά πειραματικά δεδομένα στή σκέδαση Brillouin και κυρίως όταν πρόκειται γιά φαινόμενο έπαναφοράς τής δονητικής ένεργείας. Στήν περίπτωση τής άνισότροπου σκεδάσεως φαίνεται, ότι είναι άπαραίτητη μιά πιό γενικευμένη θεωρία γιά τήν περιγραφή τής συζεύξεως τών συλλογικών τρόπων κινήσεως μέ τόν μοριακό προσανατολισμό.

Στήν πράξη άνοίγονται μελλοντικά τρείς παράλληλες κατευθύνσεις:

1. Αύξηση τής άκρίβειας τών μετρήσεων και τής εύαισθησίας τής μετρητικής διατάξεως μέ τήν περαιτέρω σταθεροποίηση του συμβολομέτρου²⁸ και τήν σμίκρυνση του φυσικού πλάτους τών άκτίνων Laser. Οι βελτιώσεις αυτές θά διευκολύνουν τήν μελέτη φαινομένων μέ παραπλήσιους χρόνους έπαναφοράς, πού ίσως έπιτρέψουν τήν μελέτη ταχυτάτων χημικών αντιδράσεων ($\tau 10^{-8}$).

2. Συστηματικότερη μελέτη τόσο τών φαινομένων, όσο και τών συστημάτων από χημικής άπόψεως, πού θά είναι χρήσιμη στή κατανόηση και έξαγωγή συμπερασμάτων γύρω από τήν μοριακή κίνηση στα ύγρ ά συμπληρώνοντας τίς πληροφορίες από άλλες μεθόδους (κεφ. 1).

3. Έφαρμογή τής μεθόδου στή μελέτη και τεχνολογία τών πολυμερών⁶⁷.

Τέλος άξιζει ν' αναφερθούν τά κυριώτερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τής μεθόδου σκεδάσεως του φωτός.

Πλεονεκτήματα: α) άμελητέα ένόχληση τής θερμοδυναμικής καταστάσεως του μελετουμένου δείγματος ύγρου από τίς άκτίνες Laser (ισχύς 0,8 W) και β) κάλυψη χρονικής περιοχής από 10^{-8} s μέχρι 10^{-12} s (BS, DLS) ή $1-10^{-12}$ μέ τή χρήση και τών άλλων τεχνικών (σχ. 1).

Μειονεκτήματα: α) ή μέθοδος μπορεί νά εφαρμοσθεί μόνο σε δείγματα μέ άμελητέα άπορρόφηση στήν όρατή περιοχή και β) δίδει λεπτομερείς πληροφορίες μόνο όσον άφορά τόν χρόνο, ενώ στο χώρο οι πληροφορίες είναι μιά όλοκληρωμένη τιμή περιοχής διαστάσεων K^{-3} ($\sim 1000 \text{ \AA}$).

I. Είσαγωγή

Η ύγρ ά κατάσταση είναι μέχρι σήμερα ή όλιγότερο κατανοητή φάση συγκριτικά μέ τήν άέρια και τήν στερεά. Οι γνώσεις περιορίζονται, άκόμη και στα άτομικά ύγρ ά τών εύγενών άερίων, σε προσεγγίσεις του δυναμικού άλληλεπιδράσεως και τής δυναμικής των¹. Στήν περιγραφή τής ύγρ άς καταστάσεως υπάρχουν βασικά δύο δυσκολίες. Είναι άναγκαία α) ή γνώση τής μοριακής άλληλεπιδράσεως και β) ή έπαγωγή τών μακροσκοπικών ιδιοτήτων μέ άφετηρία τίς μοριακές (μικροσκοπικές) ιδιότητες του ύγρου.

Μιά άλλη θεώρηση τής ύγρ άς φάσεως είναι ή ξεχωριστή μελέτη άφ' ενός μέν τών στατικών (χρονικών άμετάβλητες), άφ' έτέρου δε τών δυναμικών (έξαρτώμενες από τόν χρόνο) ιδιοτήτων της².

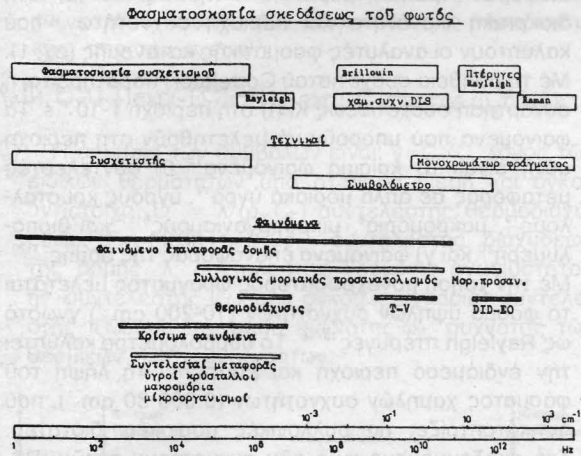
Σχολή Χημείας, Παν/μιον Νέας Ύόρκης, Stony Brook, ΗΠΑ
Παρούσα διεύθυνση: Σχολή Χημείας Παν/μιον Bielefeld,
48 Bielefeld, Δυτ. Γερμανία.

Στήν πρώτη κατηγορία ανήκουν όλα τά θερμοδυναμικά μεγέθη και οι συντελεστές μεταφοράς, ή δε περιγραφή των έπιτυγχάνεται μέ τή βοήθεια τής κλασσικής θερμοδυναμικής και ύδροδυναμικής άντιστοίχως, όπου ό μοριακός χαρακτήρας του ύγρου λησμονείται.

Στή δεύτερη κατηγορία ανήκουν τά άνωτέρω μεγέθη, όταν ή συχνότητα τής παρατηρήσεως των ω εύρίσκεται στήν περιοχή του χρόνου έπαναφοράς των (Relaxation Time) τ δηλαδή $\omega \cdot \tau \sim 1$. Από τήν άποψη αυτή τά ύγρ ά όμοιάζουν μέ τά άέρια γιά μεγάλους χρόνους και μεγάλες άποστάσεις, δείχνουν δε όμοιότητα μέ τά στερεά γιά ύψηλές συχνότητες και μικρές άποστάσεις. (Οι όροι «μικρός» και «μεγάλος» αναφέρονται σχετικά μέ τίς διαμοριακές άποστάσεις και τούς χρόνους «κρούσεως» τών μορίων).

Γιά τή μελέτη τής δυναμικής τών ύγρ άων οι χρησιμοποιούμενοι μέθοδοι είναι: Μέθοδος υπερέχων³, μέτρηση τής διηλεκτρικής σταθεράς (DR)⁴, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)⁵, μελέτη σκεδάσεως άκτίνων X (SAXS)⁶ και

νετρονίων (SANS)⁶, δυναμικό φαινόμενο KERR⁷, NMR¹³ (Time Resolved Spectroscopy)⁸, Raman⁹ και φασματοσκοπία σκεδάσεως του φωτός¹⁰⁻¹⁸



Σχ. 1. Διαγραμματική παράσταση των διαφόρων τεχνικών της φασματοσκοπίας σκεδάσεως του φωτός, της περιοχής συχνότητων που καλύπτουν και των φαινομένων που μπορούν να μελετηθούν μ' αυτές.

Μολονότι η βασική θεωρία της σκεδάσεως του φωτός ήτο γνωστή πρό 70 ετών περίπου (Rayleigh, Mie, Smoluchowski, Einstein, Debye, Brillouin), η σκέδαση του φωτός έγινε φασματοσκοπική μέθοδος μελέτης της μοριακής κινήσεως μόλις πρό δεκαετίας, παράλληλα με την ανάπτυξη των ακτίνων Laser. Η φασματοσκοπία σκεδάσεως του φωτός χωρίζεται, βάσει της περιοχής συχνότητων που αναφέρεται και της πολώσεως του σκεδανυομένου φωτός, σε διάφορους κλάδους όπως δείχνει τό σχ. 1. Τό άρθρο αυτό αναφέρεται στην άλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας μόνο με τούς μεταφορικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή δέν συζητείται η σκέδαση Raman.

Τό κεφάλαιο II A αναφέρεται στην αίτια που προκαλεί σκέδαση του φωτός από τά υγρά και δίδεται, χωρίς μαθηματικές λεπτομέρειες, μιά γενική έκφραση του φάσματος σκεδάσεως. Θέμα των κεφαλαίων II B και II C είναι η σκέδαση Brillouin (BS) και τό φάσμα χαμηλών συχνότητων της ανισοτρόπου σκεδάσεως (DLS) αντίστοιχα. Παραδείγματα των φαινομένων, που μπορούν να μελετηθούν με BS και DLS από τά υγρά, αναφέρονται στά κεφάλαια VA και VB, VC αντίστοιχα. Οι υπόλοιποι κλάδοι της μεθόδου, φασματοσκοπία συσχετισμού (Correlation Spectroscopy)^{6,12,17} και Rayleigh πτέρυγες (Wings)¹⁸, εκτίθενται συντομώτα στό κεφ. II A.

Σκοπός τέλος του άρθρου είναι η περιγραφή των μεθόδων BS και DLS και ή έκθεση των πληροφοριών γύρω από την μοριακή κίνηση στά υγρά, που μπορούν να ληφθούν με ή σκέδαση του φωτός μέχρι σήμερα. Για πίο λεπτομερή μελέτη του θέματος συνιστώνται τά βιβλία 12, 13 και τά άρθρα άνασκοπήσεως 14, 16 όπου είναι δυνατή ή αναδρομή σε προηγούμενη βιβλιογραφία.

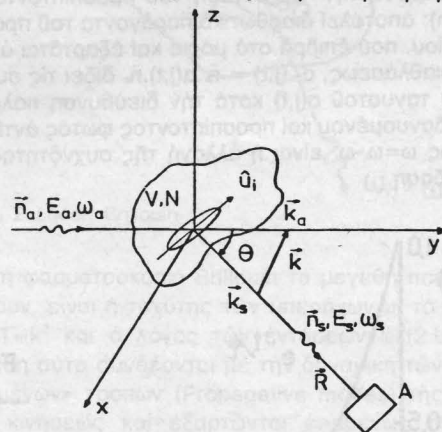
II. Θεωρία της σκεδάσεως

A. Διακυμάνσεις της πολωσιμότητας αίτια σκεδάσεως του φωτός.

Υγρό συνιστάμενο από πολώσιμα μόρια σκεδανύει φώς προς όλες τις κατευθύνσεις, όταν φωτεινή ακτινοβολία προσπέσει επ' αυτού. Προϋπόθεση όμως για την σκέδαση αυτή είναι ή τοπική άνομοιογένεια του υγρού για άποστάσεις της τάξεως του μήκους κύματος λ_α του προσπίπτοντος φωτός. Η προϋπόθεση αυτή δέν πληρούται π.χ. σε ήδανικό κρύσταλλο όπου, λόγω άρνητικής συμβολής των σκεδανυομένων ακτίνων, σκέδαση παρατηρείται μόνο στή κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (θ=0). Στην υγρά όμως άσταση, λόγω διακυμάνσεων της πυκνότητας (θερμική κίνηση των μορίων), προκύπτουν διακυμάνσεις του δείκτη διαθλάσεως η περί την μέση μακροσκοπική τιμή του εκτεινόμενες σε περιοχές της τάξεως λ_α, ώστε τά συμβαλλόμενα κύματα σκεδάσεως δέν έχουν την ίδια ένταση. Οι διακυμάνσεις (Fluctuations) αυτές μεταβάλλονται χρονικώς και ή κινητική των άποτυπούται στό φάσμα του σκεδανυομένου φωτός.

Μετά την μικρή αυτή εισαγωγή θά δοθεί μιά αναλυτική έκφραση της δυναμικής των άνωτέρω διακυμάνσεων στό φάσμα, έτσι ώστε να είναι δυνατή ή έπαγωγή μοριακών ιδιοτήτων από τά πειραματικά δεδομένα.

Μονοχρωματική φωτεινή ακτινοβολία συχνότητας ω_α, κυματικού άνυσματος k_α (k_α=2π/λ_α) έντάσεως ήλεκτρικού πεδίου E_α και έπιπέδου πολώσεως καθοριζομένου από τό άνυσμα η_α, προσπίπτει στό υγρό (σχ. 2). Ο άνιχνευτής A σε άπόσταση R δέχεται την σκεδανυομένη ακτινοβολία με άντίστοιχες ιδιότητες ω, K, E, η, από N μόρια πολωσιμότητας α ενός μικρού όγκου V (V^{1/3} << R), που καθορίζεται από την πειραματική διάταξη. Τό μοναδιαίο άνυσμα ũ δίδει την κατεύθυνση του άξονος συμμετρίας του μορίου i, που μεταβάλλεται χρονικώς λόγω περιστροφής του μορίου.



Σχ. 2. Γεωμετρία της σκεδάσεως.

Τό έπίπεδο των άνυσμάτων k_α, k_ς είναι γνωστό ως έπίπεδο σκεδάσεως. Τό πεδίο E_α έπάγει στό μόριο i διπολική ροπή:

$$\vec{\mu}(i,t) = \alpha(i,t) \cdot \vec{\eta}_\alpha \cdot E_\alpha(t) \tag{1}$$

Τό δίπολο αυτό εκπέμπει την σκεδανυομένη ακτινοβολία πεδίου E_ς (i, R,t) που βάσει της ήλεκτροδυναμικής θεωρίας δίδεται από την σχέση 13:

$$\vec{E}_s(i,R,t) \propto \vec{\eta}_s \cdot \alpha(i,t) \cdot \vec{\eta}_\alpha \exp[ik \cdot (\vec{r}(t) - \vec{R})] \tag{2}$$

όπου k = k_α - k_ς είναι τό κυματικό άνυσμα σκεδάσεως με

τιμή $k=4.\pi.n/\lambda$. $\sin \theta/2$ και $r_i(t)$ δίδει την θέση του μορίου i κατά την χρονική στιγμή t . Το συνολικό πεδίο $E(R,t)$ από N μόρια του σκεδανύοντος όγκου V προκύπτει από την συμβολή των επί μέρους πεδίων, $E(i,R,t)$:

$$\vec{E}_s(\vec{R},t) = \sum_{i=1}^N \vec{E}(i,\vec{R},t) \quad (3)$$

Τό φάσμα τώρα του σκεδανυομένου φωτός $I_{as}(k, \omega)$ υπολογίζεται κατόπιν μετασχηματισμού κατά Fourier (FT) της συναρτήσεως αυτοσυσχετίσεως (Autocorrelation) $K_E(R, t) = \langle E(R, t) \cdot E(R, 0) \rangle$ του πεδίου της έξις. 3:

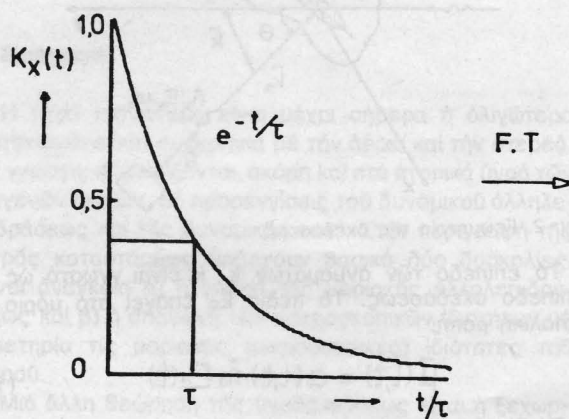
$$I_{as}(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty K_E(\vec{R}, t) \cdot \exp(i\omega t) dt \quad (4)$$

Η έξις. 4 αποτελεί εφαρμογή του θεωρήματος Wiener-Khinchin όπου τό φάσμα μιάς δυναμικής συναρτήσεως συστήματος σε στάσιμο κατάσταση και ή συνάρτηση αυτοσυσχετίσεως της είναι αλληλομετασχηματιζόμενες κατά Fourier. Η σχέση αυτή απεικονίζεται στο σχ. 3 για κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχετίσεως $k_x(t) = \langle x(t) \cdot x(0) \rangle / \langle x(0) \rangle$ έκθετικής μορφής με χρόνον έπαναφοράς τ . Στη περίπτωση αυτή τό φάσμα $I_x(\omega)$ είναι Lorentz γραμμή με ήμιπλάτος $\Gamma = 1/\tau$. $x(t)$ παριστά γενικά δυναμική συνάρτηση $p_x E_s(t)$, $a(t)$.

Τό φάσμα $I_{as}(k, \omega)$ (έξις. 4) λαμβάνει με την βοήθεια της έξις. 2 την μορφή:

$$I_{as}(k, \omega) = A f(n) \int_0^\infty \left\langle \sum_{j,j'} \alpha_{as}(j,t) \cdot \alpha_{as}(j',0) \right\rangle \exp[ik(\vec{r}_j(t) - \vec{r}_{j'}(0))] \exp[i\omega t] dt \quad (5)$$

όπου $A = I_0 \cdot k^4 / 2 \cdot \pi \cdot R^2$ (I_0 : ένταση του προσπίπτοντος φωτός), $f(n)$: αποτελεί διορθωτικό παράγοντα του πραγματικού πεδίου, πού έπιδρά στα μόρια και έξαρτάται από τόν δείκτη διαθλάσεως, $\alpha_{as}(j,t) = \vec{n}_s \cdot \vec{a}(j,t) \cdot \vec{n}_s$ δίδει τίς συνιστώσες του ταυσοτού $\vec{a}(j,t)$ κατά την διεύθυνση πολώσεως του σκεδανυομένου και προσπίπτοντος φωτός αντίστοιχα και τέλος $\omega = \omega_s - \omega_a$ είναι ή άλλαγή της συχνότητας κατά την σκέδαση.



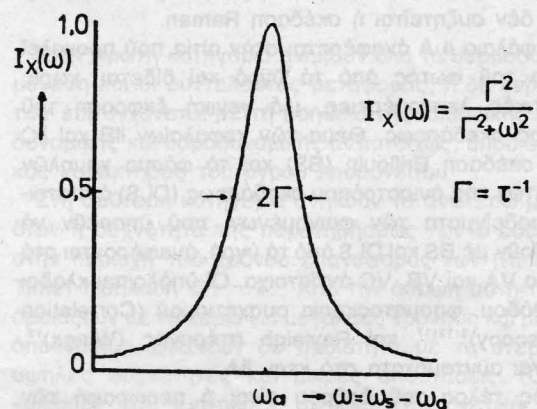
Σχ. 3. Σχέση μεταξύ συναρτήσεως συσχετίσεως και φάσματος.

Η έξιςωση 5 περιγράφει τό συνολικό φάσμα του σκεδανυομένου φωτός, πού περιέχει όλους τούς δυνατούς «τρόπους» (Modes) της μοριακής κινήσεως, πού προκαλούν σκέδαση του φωτός τόσο συλλογικού

(Collective), όσο και άπλου (Single) χαρακτήρος. Η ταυτόχρονος όμως λήψη του φάσματος $I_{as}(k, \omega)$ δέν είναι πειραματικώς δυνατή λόγω διαφοράς: α) στην ένταση, β) στο χρόνο έπαναφοράς, γ) στη πόλωση των διαφόρων τρόπων μοριακής κινήσεως και δ) στη διακριτική ικανότητα και περιοχή συχνοτήτων, πού καλύπτουν οι άναλυτές φασματικής κατανομής (σχ. 1). Με την βοήθεια συσχετιστού Correlator) παρατηρείται ή συνάρτηση συσχετίσεως $K_i(t)$ στη περιοχή $1 \cdot 10^{-6}$ s. Τά φαινόμενα πού μπορούν νά μελετηθούν στη περιοχή αυτή είναι: α) κρίσιμα φαινόμενα¹² β) συντελεστές μεταφοράς σε άπλά μοριακά ύγρά¹⁷, ύγρους κρυστάλλους¹⁹, μακρομόρια⁶, μικροοργανισμούς^{6,17} και βιοπολυμερή²⁰ και γ) φαινόμενα έπαναφοράς της δομής^{21,22}. Με την χρήση μονοχρωμάτορος φράγματος μελετάται τό φάσμα ύψηλών συχνοτήτων ($10-200 \text{ cm}^{-1}$) γνωστό ως Rayleigh πτέρυγες^{16,18}. Τό συμβολόμετρο καλύπτει την ένδιάμεσο περιοχή και έπιτρέπει τή λήψη του φάσματος χαμηλών συχνοτήτων ($0.003-30 \text{ cm}^{-1}$), πού άντικατοπτρίζει τίς συλλογικές μοριακές ιδιότητες. Στο σκεδανυόμενο φως των συχνοτήτων αυτών (BS, DLS), πού χαρακτηρίζεται και σύγχρονο (Coherent), άφιερώνονται τά υπόλοιπα κεφάλαια. Άνάλογα τέλος των διευθύνσεων πολώσεως \vec{n}_s , \vec{n}_i σε σχέση με τό έπίπεδο σκεδάσεως, καθορίζονται πειραματικώς οι διατάξεις VV, VH (HV) και HH. Στο συμβολισμό αυτών τό πρώτο γράμμα δίνει την διεύθυνση πολώσεως \vec{n}_s και τό δεύτερο \vec{n}_i . Τό V συμβολίζει έπίπεδο πολώσεως κάθετο και τό H παράλληλο στο έπίπεδο σκεδάσεως. Έτσι ή γεωμετρία της σκεδάσεως έπιτρέπει τή μελέτη διαφόρων συνιστωσών της πολωσιμότητας $a_s(t)$, (έξις. 5).

B. Φασματοσκοπία Brillouin (VV - σκέδαση)

Τό VV-φάσμα σκεδάσεως $I_{VV}(k, \omega)$ προκύπτει από την γενική έξις. 5, άφου προηγουμένως ό ταυσοτής της πολωσιμότητας άναλυθεί στο ισότροπο σφαιρικού σχήματος μέρος $a^{(0)}$ και στο άνισότροπο δευτέρας



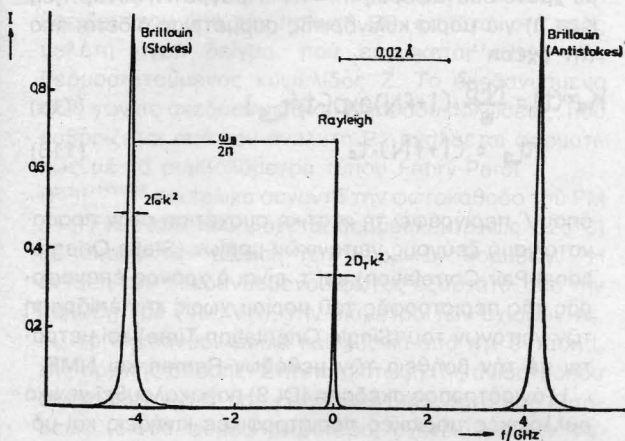
τάξεως μέρος $a^{(2)}$, πού είναι υπεύθυνο για την VH-σκέδαση (κεφ. C).

Η ισότροπος πολωσιμότης $a^{(0)}$ είναι άνεξάρτητος της διευθύνσεως του μορίου (\hat{u}) και συνεπώς δέν

μεταβάλλεται χρονικώς. Η πολωσιμότης όμως του σκεδανύοντος όγκου k^{-3} (περίπου 500 μόρια), πού άλληλεπιδρά με τό προσπίπτον φώς, μεταβάλλεται χρονικώς λόγω διακυμάνσεως τής πυκνότητος $\delta\rho(k,t) = \rho(k,t) - \rho_0$. Η συνάρτηση συσχετίσεως $K_p(k,t)$ δίδεται, κατόπιν λύσεως τών έξισώσεων τής ύδροδυναμικής, από τήν σχέση¹³:

$$K_p(k,t) = (1-\gamma)\exp(-D_T k^2 t) + \frac{\gamma}{2\gamma} \exp(-\Gamma_0 k^2 t) \cdot \cos \omega_B t \quad (6)$$

Η σημασία τών συμβόλων είναι: $\gamma = C_p/C_v$ λόγος τών ειδικών θερμότητων υπό σταθερά πίεση και όγκον αντίστοιχα. $D_T = \lambda/(\rho_0 C_p)$ συντελεστής θερμοδιαχύσεως. $\Gamma_0 = (4/3\eta + \eta)/(2\rho_0)$ συντελεστής διαχύσεως τής όρμης. λ : συντελεστής θερμικής άγωγιμότητος. η : συντελεστής ιξώδους όγκου η : έγκάσιος συντελεστής ιξώδους. ρ_0 : μέση πυκνότης. ω_B : συχνότης τών θερμικών ήχητικών κυμάτων.



Σχ. 4. Τό θεωρητικό VV-φάσμα σκεδάσεως του n-έξανιου για $0=90^\circ$ και 25°C (έξισ. 7).

Η συσχέτιση στην πυκνότητα χάνεται με τόν χρόνο (έξισ. 6) και άποτελείται από μία έκθετική και μία άποσβενυόμενη περιοδική συνάρτηση. Η άπόσβεση τής έκθετικής συναρτήσεως είναι μόνο θερμικής φύσεως ($D_T k^2$), ή πληροφορία δέ τής άλλης χάνεται λόγω διαχύσεως τής όρμης ($\Gamma_0 k^2$). Και στις δυό περιπτώσεις ή ταχύτης άπωλείας τής συσχετίσεως είναι αντίστροφως άνάλογη του μεγέθους τής παρατηρουμένης περιοχής (k^{-2}).

Τό φάσμα $k_v(k,\omega)$ προκύπτει κατόπιν FT τής αντίστοιχου συναρτήσεως $K_p(k,t)$ (έξισ. 4, 5,6):

$$I_{VV}(k,\omega) \propto (\bar{n}_+ \bar{n}_-)^2 (\alpha^{(0)})^2 \left\{ \frac{\gamma}{\gamma} \cdot \frac{D_T k^2}{(D_T k^2)^2 + \omega^2} + \frac{1}{2\gamma} \left[\frac{\Gamma_0 k^2}{(\Gamma_0 k^2)^2 + (\omega \pm \omega_B)^2} \right] \right\}$$

← Rayleigh → ← Brillouin → (7)

Τό φάσμα τής έξισ. 7 παρατηρείται μόνον όταν οι διευθύνσεις πολώσεως \bar{n}_+ , \bar{n}_- είναι παράλληλοι και άποτελείται από τics έξηξ φασματικές γραμμές: α) μία κεντρική γραμμή μορφής Lorentz με πλάτος $2D_T k^2$ γνωστή ως Rayleigh και β) δύο συμμετρικώς ($\pm \omega_B$) ως προς τήν Rayleigh μετατοπισμένες γραμμές γνωστές ως Brillouin. Τό πλάτος τών δύο, επίσης Lorentz γραμμών, δίδεται από τόν συντελεστή άποσβέσεως $\Gamma_0 k^2 \sim 10D_T k^2$. Ο λόγος $\Gamma_0/(2\lambda)$ τών όλοκληρωμέ-

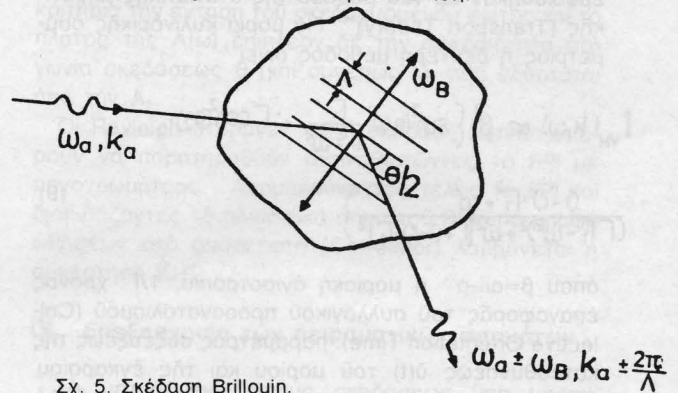
νων έντάσεων τής κεντρικής Rayleigh και τών δύο Brillouin γραμμών προκύπτει από τήν έξισ. 7 και ίσοῦται με $\gamma-1$. Τό σχ. 4 δείχνει τό θεωρητικό $k_v(k,\omega)$ του n-έξανιου για $\theta=90^\circ$ και θερμοκρασία 25°C .

Η προέλευση τών άνωτέρω φασματικών γραμμών κατανοείται καλλίτερα εάν οι διακυμάνσεις θεωρηθούν θερμοδυναμικώς, ότι δημιουργούνται από διακυμάνσεις τής έντροπίας δS και τής πιέσεως δP :

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P \cdot \delta S + \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \delta P$$

← Rayleigh → ← Brillouin → (8)

Οι διακυμάνσεις του πρώτου όρου είναι υπεύθυνοι για τήν σκέδαση Rayleigh. Ο δεύτερος όρος, πού είναι άδιαβατικός και περιέχει διακυμάνσεις τής πιέσεως, περιγράφει τούς υπερχους (1-20 GHz), πού δημιουργούνται λόγω θερμικής κινήσεως. Η γεωμετρία τής σκεδάσεως εκλέγει ένα ήχητικό κύμα συχνότητος ω_B και μήκους κύματος $\Lambda = 2\pi/k$ (σχ. 5). Η σκέδαση του φωτός από τό ήχητικό αυτό κύμα (ω_B, k) έχει σαν άποτέλεσμα τics γραμμές Brillouin, κατ' άναλογία τής διαθλάσεως άκτίνων X από τό πλέγμα ενός κρυστάλλου. Η διαφορά είναι, ότι τό «πλέγμα» δέν είναι σταθερό αλλά «κινείται» με τήν ταχύτητα του υπερχου $u = \omega_B/k$, με συνέπεια τό σκεδανυόμενο φώς νά παρουσιάζει DOPPLER μετατόπιση.



Σχ. 5. Σκέδαση Brillouin.

Στή φασματοσκοπία Brillouin τά μεγέθη πού ένδιαφέρουν, είναι ή ταχύτης τών υπερχων u , τό ήμιπλάτος $\Gamma_0 k^2$ και ό λόγος τών έντάσεων $\Gamma_0/(2\lambda)$ ²³. Τά μεγέθη αυτά συνδέονται με τήν δυναμική τών «μεταδιδομένων» τρόπων (Propagative modes) τής μοριακής κινήσεως και εξαρτώνται έπομένως από τήν συχνότητα ω_B . Η έξάρτηση από τήν συχνότητα μαρτυρεί ότι «κάποιο» μοριακό φαινόμενο, πού έπηρεάζει τήν δυναμική τής $K_p(k,t)$, έξελίσσεται με χρόνον έπαναφοράς $\tau \sim 1/\omega_B$. Τό «κάποιο» μοριακό φαινόμενο είναι ή μεταφορά ένεργείας μεταξύ τών μεταφορικών και έσωτερικών μοριακών βαθμών έλευθερίας μέσω ένός μηχανισμού συζεύξεως (κεφ. VA).

C. Άνισότροπος σκέδαση (DLS)

I. VH-σκέδαση

Όπτικώς άνισότροπα μόρια - ή πολωσιμότης έχει διαφορετική τιμή για διευθύνσεις παράλληλες και κάθετες στον άξονα συμμετρίας $a_1 - a_1 \neq 0$ -σκεδανύουν και φώς με επίπεδο πολώσεως κάθετο σε έκείνο του

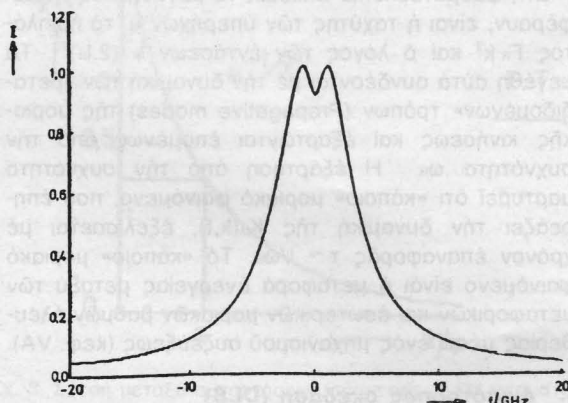
προσπίπτοντος φωτός ($\vec{n}_i \perp \vec{k}$). Το φάσμα $k_{11}(k, \omega)$ παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και εκτείνεται από 0-200 cm^{-1} . Στο άρθρο αυτό εξετάζεται μόνο το φάσμα DLS χαμηλών συχνοτήτων, όπως παρατηρείται στην περιοχή 0-30 cm^{-1} με συμβολόμετρο (σχ. 1). Οι πτέρυγες Rayleigh (σχ. 1), που όφειλονται σε πιο γρήγορα φαινόμενα, όπως είναι η δημιουργία ανισοτροπίας κατά την κρούση δύο μορίων, εμφανίζονται στο φάσμα των χαμηλών συχνοτήτων σαν υπόστρωμα (Back-Ground). Το σχ. 6 δείχνει την μορφή του VH-φάσματος, που παρατηρήθη σε μοριακά υγρά (νιτροβενζόλιο, άνιλινη, ανισαλδεϋδη). Αυτό παρουσιάζει ένα κεντρικό βύθισμα (Dip), που προέβλεψε θεωρητικά ο Leontovich (1941)²⁴ και απέδόθη στην ύπαρξη έγκαρσιων κυμάτων και στά υγρά παρά την μεγάλη άποσβεση.

Βασική δυσκολία στον υπολογισμό του $k_{11}(k, \omega)$, που ξεκινά από την έξις. 5, είναι η συνάρτηση συσχέτισης της ανισοτροπίας πολωσιμότητας $K_{\alpha\omega}(k, t)$. Στην κατεύθυνση αυτή εμφανίστηκαν την τελευταία δεκαετία ενδιαφέρουσες εργασίες, που δείχνουν βαθύτερα την δυσκολία άκριβων υπολογισμών, όταν ξεκινούν από μοριακή βάση^{13,25}.

Αρχικά εχρησιμοποιήθη η υδροδυναμική θεωρία και στη συνέχεια νέοι υπολογισμοί του VH-φάσματος εβασίστηκαν σε νέα μέθοδο της στατιστικής μηχανικής (Transport Theory)²⁶. Για μόρια κυλινδρικής συμμετρίας η δεύτερη μέθοδος δίνει¹³:

$$I_{VH}(k, \omega) \propto \beta^2 \left\{ \sin^2(\theta/2) \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} + \Gamma \cdot \cos^2(\theta/2) \cdot \frac{(1-c) \cdot \Gamma^2 + \omega^2}{(\Gamma \Gamma_1 - \omega^2)^2 + \omega^2 [\Gamma + (1-c) \cdot \Gamma_1]^2} \right\} \quad (9)$$

όπου $\beta = a_{11} - a_{\perp}$: η μοριακή ανισοτροπία, $1/\Gamma$: χρόνος επαναφοράς του συλλογικού προσανατολισμού (Collective Orientation Time): παράμετρος συζεύξεως της κατευθύνσεως $\hat{u}(t)$ του μορίου και της έγκαρσιου (Shear) συνιστώσεως της μοριακής ταχύτητας και $\Gamma = k^2 \cdot \eta / \rho_0$.



Σχ. 6. Θεωρητικό VH-φάσμα (έξις. 9, $c=0.4$, $\Gamma_1/\Gamma=0.3$, $\theta=90^\circ$).

Για οπτικώς ισότροπα μόρια, π.χ. CCl_4 , $\beta=0$ και η σχέση 9 συμφωνεί με την πειραματική διαπίστωση $k_{11}=0$. Η παράμετρος C δίδει την συμμετοχή του μοριακού προσανατολισμού στο συντελεστή ιξώδους και συνεπώς κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Το σχ. 6 δίδει το θεωρητικό $k_{11}(k, \omega)$ (έξις. 9) για $C=0.4$, $\Gamma_1/\Gamma=0.3$ και $\theta=90^\circ$.

2. Συλλογικός μοριακός προσανατολισμός.

Το φάσμα $k_{11}(\omega)$ (έξις. 9) για $c=0$ ανάγεται σε μία κεντρική γραμμή Lorentz, χωρίς οποιαδήποτε ύψη (σχ. 6):

$$I_{VH}(\omega) \propto \beta^2 \cdot \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} \quad (10)$$

Αυτό σημαίνει, ότι η αντίστοιχος συνάρτηση συσχέτισης $K_{(2)}(t)$ πρέπει να είναι εκθετικής μορφής (σχ. 3) με χρόνο επαναφοράς $\tau_{11} = 1/\Gamma$. Πράγματι η συνάρτηση $K_{(2)}(t)$ για μόρια κυλινδρικής συμμετρίας δίδεται από την σχέση¹³:

$$K_{(2)}(t) = \frac{N \cdot \beta^2}{15} \cdot (1 + fN) \exp(-t/\tau_{11}) \quad (11a)$$

$$\tau_{11} = (1 + fN) \cdot \tau_0 \quad (11b)$$

όπου f περιγράφει τη στατική συσχέτιση στον προσανατολισμό ζεύγους γειτονικών μορίων (Static Orientational Pair Correlation) και τ_0 είναι ο χρόνος επαναφοράς της περιστροφής του μορίου χωρίς την επίδραση των γειτόνων του (Single Orientation Time) και μετράται με την βοήθεια των μεθόδων Raman και NMR.

Η ανισότροπος σκέδαση (DLS) παρακολουθεί γενικά συλλογικές μοριακές περιστροφικές κινήσεις και μόνον όταν $fN \sim 0$ (π.χ. σε αραιά διαλύματα) ο μετρούμενος χρόνος τ_{11} ταυτίζεται βάσει της σχέσεως $1/\beta$ με τον χρόνο τ_0 . Ακόμη η στατική συσχέτιση f , πάντα για μόρια κυλινδρικής συμμετρίας, λαμβάνει πιο απλούστερη αναλυτική μορφή.

$$fN = \left\langle \sum_i^N (3 \cos^2 \theta_{ij}(0) - 1) \right\rangle \cdot \frac{1}{2} \quad (12)$$

όπου $\theta_{ij}(0)$ είναι η γωνία, που σχηματίζουν οι άξονες συμμετρίας των μορίων i και j την ίδια χρονική στιγμή.

Όταν τά γειτονικά μόρια ενός δεδομένου μορίου προσανατολίζονται στην περιοχή 0-54° 44' και 125° 22' σχετικά μ' αυτό, τότε η στατική συσχέτιση f λαμβάνει θετικές τιμές. Αντίθετα για σχετικά προσανατολισμό των γειτονικών μορίων μεταξύ 54° 44' και 125° 22' η f έχει αρνητική τιμή. Θα πρέπει όμως να τονισθεί, ότι η προσανατολιστική τάση, που προκύπτει από την VH-σκέδαση, δεν αναφέρεται σε μία ώριμη διαμοριακή απόσταση αλλά αποτελεί μία ολοκληρωμένη τιμή για αποστάσεις που εκτείνονται ήρα από τα άμεσα γειτονικά μόρια. Έτσι η στατική συσχέτιση f έχει ένδεικτικό χαρακτήρα, και μόνο με την βοήθεια των μεθόδων DR και SANS αποκτά αποδεικτική βεβαιότητα²⁷.

III. Πειραματική διάταξη

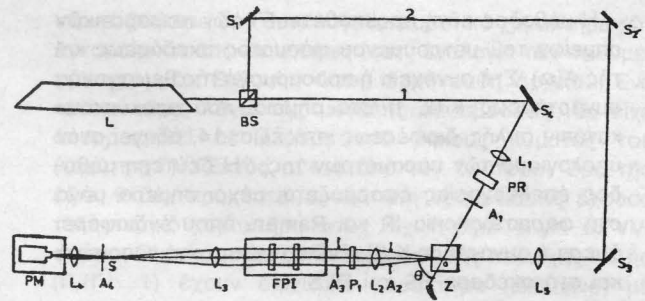
Τρεις είναι οι κυριώτερες μονάδες μιάς συσκευής

Πίνακας I

Διάλυμα A/B	$\tau_{\text{AB}}^{\text{AB}} / \text{ps}$
CCl ₄ / CCL ₄	122 ± 4
CCl ₄ / n-επτάνιον	9 ± 1
CCl ₄ / n-εξάνιον	11 ± 1
CCl ₄ / i-επτάνιον	14 ± 2

σκεδάσεως του φωτός. α) Πηγή μονοχρωματικού φωτός, καθορισμένου επιπέδου πολώσεως, σύγχρονο, με μικρό φυσικό πλάτος (~ 10 MHz) και σταθεράς έντασεως. β) Αναλυτής φασματικής κατανομής υψηλής διακριτικής ικανότητας (> 10⁶) και γ) ένιχυση του φωτεινού σήματος με φωτοπολλαπλασιαστή (PM) και έν συνεχεία ένιχυτη. Τό σχ. 7 δείχνει την πειραματική διάταξη για την λήψη του φάσματος χαμηλών συχνοτήτων (0.003-30 cm⁻¹) του σκεδανυμένου φωτός^{28,29}. Φωτεινή δέση Laser (Spectra Physics 165 Ar⁺), μήκους κύματος 5145 ή 4880Å, έντασεως 0.1-0.8W, επιπέδου πολώσεως καθοριζόμενου από τον πολωτή PR, έστιάται στο προς μελέτη υγρό δείγμα, πού εύρισκεται έντός της θερμοστατούμενης κυψελίδος Z. Τό σκεδανυόμενο φως γωνίας σκεδάσεως θ και επιπέδου πολώσεως, πού καθορίζεται από τον αναλυτή P₁, αναλύεται φασματικώς με τό συμβολόμετρο τύπου Fabry-Perot (FPI)^{11,13,30} και τελικά συναντά την φωτοκάθοδο του PM (ITT-FW-130), πού ψύχεται θερμοηλεκτρικώς (-25°C) με σκοπό την μείωση των θερμικών θορύβων. Η ένταση του σκεδανυμένου φωτός εξαρτάται από την πόλωση του (V_V, V_H), την διάμετρο των σχισμών A₂, A₄, τό σκεδανυόν μόριο και φυσικά από την ένταση I₀ της αρχικής δέσης. Στην περίπτωση της ανισοτροπού σκεδάσεως (V_H), πού είναι πολύ άσθενεστέρας έντασεως (5-100 φορές μικρότερο) σχετικά με την V_V-συνιστώσα, τόσον ή ένταση I₀, όσο και οι διάμετροι A₂, A₄ είναι κατ' ανάγκη μεγαλύτεροι άπ' ό,τι στην ισότροπο σκέδαση. Τά μεγέθη όμως αυτά δέν μπορούν να γίνουν αύθαιρετα μεγάλα, διότι ή μέν αύξηση της έντασεως I₀ (> 0.8 W) μπορεί να έχει σαν άποτέλεσμα την θέρμανση τοπικά ή και την διάσπαση άκόμη της μελετουμένης ουσίας, ή δέ διερεύνηση των σχισμών A₂, A₄ συνεπάγεται φάσματα μικροτέρας ακρίβειας. Έπομένως ή ένιχυση του φωτεινού σήματος από τον PM και στή συνέχεια ή ένιχυση του δημιουργούμενου ηλεκτρικού σήματος είναι θεμελιώδους σημασίας για την ποιότητα του λαμβανόμενου φάσματος. Οι ηλεκτρικές ώθήσεις στην έξοδο του PM ένιχυούνται (X200), άποκόπτονται οι ώθήσεις λόγω θορύβου, άποκτούν σταθερόν ύψος (1V) και πλάτος (~ 50ns) (Amplifier-Discriminator), μετρούνται σε άπαρριθμητή (Counter), άποθηκεύονται επί ταινίας ή δίσκου και τελικώς στέλλονται στον ύπολογιστή (HP-9830 ή DEC-PDP-II) προς περαιτέρω άνάλυση (κεφ. IV). Η φωτεινή δέση άναφοράς 2 (~ 4% της αρχικής έντασεως) χρησιμεύει στή ρύθμιση των όπτικών στοιχείων της συσκευής (φακοί - σχισμές) και του FPI, και στο καθορισμό της γωνίας σκεδάσεως θ.

Η φασματική κατανομή των ακτίνων Laser, όπως αναλύεται από τό φασματοφωτόμετρο του σχ. 7 με την τοποθέτηση διαλύματος πολυμερούς στο κέντρο σκεδάσεως 0, έχει πλάτος σαφώς μικρότερο του φυσικού



Σχ. 7. Διαγραμματική παράσταση φασματοφωτομέτρου σκεδάσεως του φωτός (61). (L₁=50 cm, L₂=25 cm, L₃=50 cm, A₂=2-5 mm, A₄=0.1-0.3 mm).

των πλάτους και είναι γνωστή σαν χαρακτηριστική συνάρτηση της μετρητικής διατάξεως A(ω) (Instrumental Function). Η έπιπλάτυση αυτή όφείλεται στο FPI και στή πεπερασμένη διάμετρο της A₄. Για FPI με έπιπεδα κάτοπτρα και άποστάσεις πλακών μεταξύ 2-0.2 cm πού άντιστοιχούν σ' έλευθέρα φασματική περιοχή (Free Spectral Range) 7.5-75 GHz, τό πλάτος της A(ω) κυμαίνεται μεταξύ 0.1-1GHz περίπου (30GHz 1 cm⁻¹).

Οι διάμετροι των σχισμών A₄ και A₂ καθορίζονται με κριτήρια την ένταση του σκεδανυμένου φωτός και τό πλάτος της A(ω) έπιπλέον δέ την άβεβαιότητα στή γωνία σκεδάσεως θ (και συνεπώς κ), πού εξαρτάται από την A₂.

Οι Rayleigh πτέρυγες και ή σκέδαση Raman μπορούν να παρατηρηθούν άντικαθιστώντες τό FPI με μονοχρωμάτορα. Άπομακρύνοντας τέλος τό FPI και διαβιβάζοντας τό ηλεκτρικό σήμα του PM ύπό μορφή ώθήσεων στο συσχετιστή (Correlator) λαμβάνεται ή συνάρτηση K_i(t).

IV. Έπεξεργασία των πειραματικών φασμάτων.

Τό μετρούμενο φάσμα σκεδάσεως ύπό μορφή πειραματικών σημείων B(k,ω) δέν είναι τό θεωρητικό φάσμα I(k,ω) των έξισ. 7 ή 9 αλλά ή άναδίπλωση (Coherence) του I(k,ω) με τό χαρακτηριστικό φάσμα της μετρητικής διατάξεως A(ω) σύμφωνα με την έξίσωση^{31,32}.

$$B(k,\omega) = \int A(\omega') I(k,\omega-\omega') d\omega' \tag{13}$$

Η έφαρμογή της άνωτέρω έξισώσεως ύπαγορεύει την πρώτη μέθοδο έπεξεργασίας, δηλαδή οι παράμετροι της θεωρητικής συναρτήσεως I(k,ω) (ω_B, Γ_B της έξισ. 7 ή Γ_c της έξισ. 9) ύπολογίζονται κατόπιν προσαρμογής της συναρτήσεως B(k,ω) (έξισ. 13) στα πειραματικά σημεία.

Η δεύτερη μέθοδος έπεξεργασίας βασίζεται στην έξίσωση, πού συνδέει τις συναρτήσεις συσχετίσεως των άντιστοιχων φασμάτων της έξισ. 13:

$$K_i(k,t) = K_B(k,t) / K_A(t) \tag{14}$$

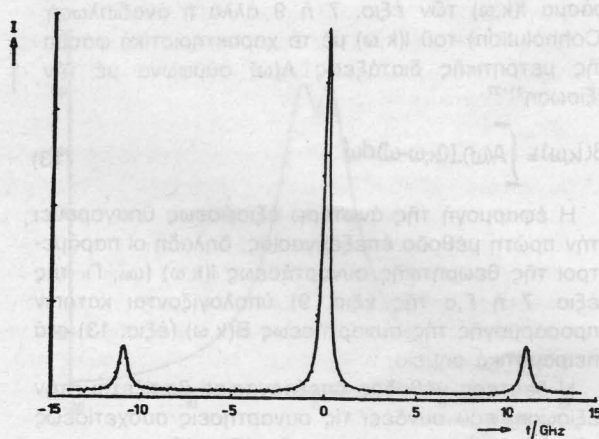
Η μέθοδος αυτή προϋποθέτει FT των πειραματικών σημείων του μετρούμενου φάσματος σκεδάσεως και της $A(\omega)$. Στη συνέχεια ή προσαρμογή της θεωρητικής συναρτήσεως $K_i(k, t)$ στα σημεία, που προκύπτουν κατόπιν άπλης διαιρέσεως στη εξίσ. 14, οδηγεί στον υπολογισμό των παραμέτρων της. Η δεύτερη μέθοδος έπεξεργασίας εφαρμόζεται μέχρι σήμερα μόνο στη φασματοσκοπία IR και Raman, όπου ενδιαφέρει άμεσα ή συνάρτηση $K_i(t)$, ενώ ή πρώτη χρησιμοποιείται και στη σκέδαση BS και DLS.

Και στις δύο περιπτώσεις απαιτείται προσαρμογή μη γραμμικών συναρτήσεων $I(k, \omega)$, $K_i(t)$ στα πειραματικά σημεία, που προϋποθέτει προσεγγιστικές τιμές των πρόσ προσδιορισμό παραμέτρων³³. Έν συνεχεία ή συνάρτηση μετατρέπεται σε γραμμική και τελικά προσαρμόζεται στα πειραματικά σημεία βάσει της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων. Τό σχ. 8 δείχνει τά πειραματικά σημεία του φάσματος Brillouin της πενταδιόλης σε -55°C και $\theta=90^\circ$ καθώς και την προσαρμογή αυτών σε μία κεντρική και δύο μετατοπισμένες γραμμές Lorentz³⁴.

V. Εφαρμογές

A. Φαινόμενο έπαναφοράς της μεταφορικής ένεργείας.

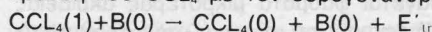
Μέ την σκέδαση Brillouin προσφέρεται ή μελέτη της κινητικής των διακυμάνσεων της πυκνότητας (έξισ. 6), όπως έκδηλώνεται στα μεγέθη u , Γ_B και $h_r/(2 \cdot h)$. Η συνάρτηση $K_\omega(t)$ συνδέεται με την μεταφορική ένεργεια συνόλου μορίων (~ 500), που λόγω άλληλεπιδράσεως των μεταβάλλεται σε άλλη μορφή μοριακής ένεργειας. Τό σχ. 9 δίδει τίς γνωστές μεταβολές ένεργειας και την περιοχή, που έμπίπτουν οι χρόνοι έπαναφοράς των. Στα ύγρα ή παρατηρούμενη διασπορά των μεγεθών u , Γ_B και $h_r/(2 \cdot h)$ στη περιοχή συχνοτήτων της σκεδάσεως BS (1-10 GHz) έχει άποδοθει στα φαινόμενα της δονητικής ένεργειας^{35,36} και της ένεργειας δομής (Structural Relaxation)^{21,22}.



Σχ. 8. Φάσμα Brillouin της 2,4-πενταδιόλης σε -55°C και $\theta=90^\circ$. Η συνεχής γραμμή παριστά μία κεντρική και δύο μετατοπισμένες γραμμές Lorentz. Τά σημεία είναι πειραματικές τιμές (34).

Η μεταφορά ένεργειας μεταξύ των κινητικών και δονητικών βαθμών έλευθερίας (T-V) παίζει σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δυναμικής των χημικών αντίδράσεων, καθ' όσον αποτελεί τό πρώτο ένεργοποιημένο στάδιο κατά την κρούση δύο μορίων³⁷. Τό σχ. 10 δείχνει δύο δονητικούς τρόπους κινήσεως 1,2 (Vibrational Mode) με μερικούς από τούς άρμονικούς υπερτόνους των και την μεταφορική ένεργεια E. Για τά άερια ισχύει γενικά $T_{R \rightarrow R} < T_{V \rightarrow V} < T_{V \rightarrow T}$, που κατά σειράν είναι οι χρόνοι έπαναφοράς για τά φαινόμενα μεταφοράς της ένεργειας μεταξύ των περιστροφικών, των δονητικών και των δονητικών-κινητικών βαθμών έλευθερίας. Ο CCL_4 αποτελεί την πιο χαρακτηριστική περίπτωση V-T μεταφοράς, όπου συμμετέχει ή συνολική δονητική ένεργεια μέσω της χαμηλωτέρας ένεργειακής στάθμης (218 cm^{-1}) με χρόνο $\tau_{1 \rightarrow 0} = 124 \text{ ps}$ σε 25°C ³⁶. Αυτό σημαίνει, ότι ή ανταλλαγή της ένεργειας έντός της δονητικής βαθμίδος γίνεται γρηγορώτερα απ' ό,τι μεταξύ 1-0, που έπιβεβαιώνει την άνωτέρω τάξη μεγέθους. Η διαπίστωση όμως αυτή δέν ισχύει στην περίπτωση άλλων μορίων. Για τό C_6H_6 π.χ., συνδυασμός πειραματικών δεδομένων των μεθόδων υπερέχων και Brillouin δίνει δύο ξεχωριστούς χρόνους έπαναφοράς, που άποδίδονται στην ένεργειακή μεταφορά 2-0 και 1-0. Ομοίως για τό $\text{C}_6\text{H}_5\text{CL}$ τά φάσματα Brillouin έρμηνεύονται με την συμμετοχή στη T-V μεταφορά όλων των δονητικών τρόπων κινήσεως μείον του ένεργειακά χαμηλωτέρου (1 στο σχ. 10)³⁸. Η άπλούστερη εξήγηση είναι ότι ή V-V' μεταφορά (π.χ. 2-1) είναι λιγότερο πιθανή απ' ό,τι 2-0 και 1-0 με άποτέλεσμα ή δονητική ένεργεια νά συμμετέχει στη T-V μεταφορά με δύο ξεχωριστούς χρόνους $\tau_{1 \rightarrow 0} < \tau_{2 \rightarrow 0}$.

Η μελέτη του φαινομένου έπαναφοράς T-V σε διαλύματα με φασματοσκοπία Brillouin είναι περιορισμένη^{39,40}. Στο σχ. 11 δεικνύεται ή καταλυτική επίδραση του κεκορεσμένου ύδρογονάνθρακος B (η-έπτανιο, η-έξάνιο και 2,2,3-τριμεθυλοβουτάνιο) στη μεταφορά της δονητικής ένεργειας του CCL_4 και έκφράζεται ποσοτικά στους χρόνους του πίνακος I. Τό άποτέλεσμα αυτό εξηγείται σάν μία άμηση V-T μεταφορά κατά την κρούση του CCL_4 με τόν ύδρογονάνθρακα:



Τό πειραματικό ύλικό στο θέμα αυτό είναι λίγο για νά έξαχθούν γενικά συμπεράσματα, όμως τά προηγούμενα παραδείγματα δείχνουν την δυνατότητα μελέτης του προβλήματος με σκέδαση BS⁴⁰. Παράλληλα ένδεικνυται ή χρήση της φασματοσκοπίας IR και άναλύσεως χρόνου (Time Resolved Spectroscopy) λόγω της δυνατότητας έκλεκτικής παρακολουθήσεως μιάς συγκεκριμένης δονητικής στάθμης με τίς μεθόδους αυτές⁴¹.

Τό φαινόμενο έπαναφοράς της δομής είναι συλλογικό χαρακτήρος με την έννοια, ότι οι άλληλεπιδράσεις με τά γειτονικά μόρια, ή θερμοκρασία και τό ιξώδες έχουν μεγάλη σημασία. Για τόν λόγον αυτό καλύπτει την περιοχή $1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. (σχ. 1) και έχει παρατηρηθεί σε άλκολες^{22,34} και πολυμερή⁴². Μολονότι δέν έχει καθορισθεί άκόμη ή φύση της δομής, μπορεί νά θεωρηθεί ότι άποτελείται από ομάδες μορίων ή τμημάτων μακρομορίων μ' ώρισμένη διάταξη. Η διάταξη αυτή λύεται και δημιουργείται συνεχώς με ένα «μέσο» χρόνο ζωής τ , που καλείται

χρόνος επαναφοράς της δομής και έχει μετρηθεί στη περιοχή $1-10^{-6}$ s με τις μεθόδους των υπερήχων, DR, φασματοσκοπία συσχετίσεως⁴³ και φαινόμενο Kerr. Στην περιοχή $10^{-9}-10^{-12}$ s, πού δέν είναι προσιτή με τις ανωτέρω μεθόδους, προσφέρονται η ισότροπος σκέδαση, διότι τόσο η συνάρτηση $K_p(t)$ (έξισ. 6) όσο και η $K_a^{(2)}(t)$ (έξισ. 11) συνδέονται με τό φαινόμενο επαναφοράς της δομής. Τό σχ. 12 δείχνει την μεγάλη συγκριτικά με T-V μεταφορά, διασπορά (ω) σε άνηγμένη μορφή για την 1, 2, 6-εξατριόλη²². Τά πειραματικά σημεία προέρχονται από μετρήσεις φασμάτων Brillouin σε διάφορες γωνίες σκεδάσεως και θερμοκρασίες (-10 -120° C). Κατόπιν προσαρμογή των σε θεωρητικό μοντέλο προκύπτει ο χρόνος τ , πού δέν ακολουθεί Arrhenius σχέση, αλλά περιγράφεται με την εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T-T_0}\right) \quad (15)$$

όπου T_0 είναι η θερμοκρασία ύαλου.

B. Συλλογικές μοριακές κινήσεις στα ύγρα.

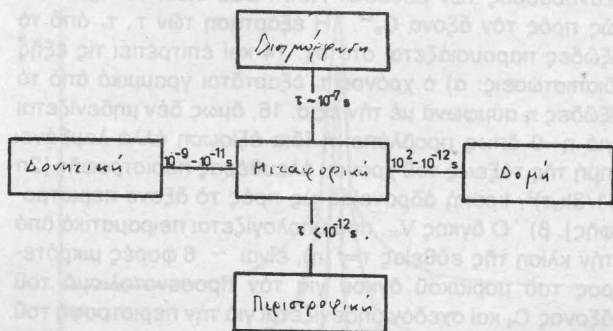
Η λεπτή ύψη του VH-φάσματος (σχ. 6) έχει μελετηθεί σε διάφορες ουσίες με άνισότροπα μόρια τά τελευταία χρόνια. Οι θεωρίες, πού αναφέρθηκαν στο κεφ. II C, προσαρμόστηκαν στα πειραματικά φάσματα με διαφορετική επιτυχία, εξαρτώμενη από τό σκεδανύον μόριο και την θερμοκρασία. Σκοπός του κεφαλαίου αυτού είναι η σύντομος άνασκόπηση των έργασιών αυτών και η συγκέντρωση των γνώσεων, πού προέκυψαν για τις συλλογικές μοριακές κινήσεις.

Τό φάσμα της έξισ. 9 άποτελείται από μία κεντρική γραμμή Lorentz πλάτους 2Γ και ένα δεύτερον όρον υπεύθυνο για την λεπτή ύψη του VH-φάσματος (σχ. 6). Ο όρος αυτός εξαρτάται από την παράμετρο συζεύξεως c και τον λόγο Γ_1/Γ .

Γιά $\Gamma_1/\Gamma \ll 1$, πού άπαντάται σ' άπλά μόρια π.χ. CHCl_3 , C_6H_6 με γρήγορο μοριακό προσανατολισμό (μεγάλο Γ) και χαμηλόν ιξώδες, τό πειραματικό φάσμα είναι μορφής Lorentz πλάτους 2Γ (έξισ. 10). Η έξισ. 9 προβλέπει και στην περίπτωση αυτή κεντρικό βύθισμα με πολύ μικρό πλάτος ($\sim \Gamma_1$), πού γίνεται δύσκολη η πειραματική του άνίχνευση⁴⁴.

Γιά $\Gamma_1/\Gamma \sim 1$, πού ικανοποιείται σε συνήθεις όργανικές ουσίες καθώς και σε ιξώδη ύγρα για θερμοκρασίες άρκετά ύψηλότερα της T_0 , τό πειραματικό $K_H(\omega)$ παρουσιάζει κεντρικό βύθισμα της μορφής του σχ. 6. Τό νιτροβενζόλιο⁴⁵, η άνισαλδεϋδη¹⁴, η κινολίνη⁴⁶, τό διφαινυλοακετυλένιο⁴⁴, τό δεκαεξάνιο⁴⁷ και ο ύγρος κρύσταλλος MBBA⁴⁸ στην ισότροπο φάση άποτελούν παραδείγματα μορίων, όπου τό βύθισμα άναλύεται καλά. Η προσαρμογή των πειραματικών φασμάτων στην έξισ. 9 δίδει την τιμή $c \sim 0.4$, πού σημαίνει σταθερά σύζευξη του μοριακού προσανατολισμού με τούς έγκάρσιους τρόπους κινήσεως (Shear Mode) άνεξαρτήτως της φύσεως του σκεδανύοντος μορίου και της θερμοκρασίας (60-200° C). Η μορφή του πειραματικού φάσματος δέν εξαρτάται τόσο πολύ από την μοριακή δομή αλλά περισσότερο από την συλλογική συμπεριφορά των μορίων, όπως έκδηλοϋται στον συντελεστήν ιξώδους. Τό παρατηρούμενο κεν-

τρικό βύθισμα δέν συνεπάγεται κυματικό χαρακτήρα των έγκαρσίων τρόπων κινήσεως (κατ' αναλογία των πολωμένων γραμμών Brillouin) όπως έρμηνεύθη άρχικά. Ένα τέτοιο κύμα, λόγω της μεγάλης άποσβέσεως, θά είχε άπορροφηθεί σε κλάσμα του μήκους κύματός του (ταχύτης/Γ). Έκτός αυτού από τον δεύτερον όρο της έξισ. 9 δέν προκύπτει συνάρτηση συσχετίσεως έχουσα ταλαντωτικό χαρακτήρα όπως π.χ. η έξισ. 6 για τό VV-φάσμα. Οι έγκάρσιοι τρόποι κινήσεως της περιοχής αυτής ($\Gamma_1/\Gamma \sim 1$) έχουν διαχυτικό χαρακτήρα (Diffusive) με χρόνο $\tau_{1,2} = \Gamma^{-1}$ σε αντίθεση με τά στερεά πού αντίδρουν έλαστικά σε έγκάρσιες τάσεις. Γιά $\Gamma_1/\Gamma > 1$, πού άπαντάται σε υπερψυγμένα ύγρα, η έξισ. 9 προβλέπει μία μόνο κεντρική γραμμή για $c \ll 1$ και φασματική κατανομή τριών γραμμών της αυτής έντάσεως για $C=1$. Τά πειραματικά φάσματα όμως παρουσιάζουν άλλη εικόνα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τό VV-φάσμα της βενζοφαινόνης, του βενζοϊκού αιθυλεστέρα⁴⁴ και 1,2-διφαινυλοβενζόλιο⁴⁹ έμφανίζει ύψη άνάλογο του VH-φάσματος (σχ. 4, 8), δηλαδή άποπολωμένες γραμμές Brillouin. Η ένταση όμως των γραμμών αυτών πολύ μικρή (~ 2 της συνολικής VH-έντάσεως) και η μετατόπισή των είναι $\sim 1/3$ της άντιστοίχου των πολωμένων Brillouin. Η έμφάνιση αυτών μαρτυρεί κυματικό χαρακτήρα των έγκαρσίων τρόπων κινήσεως, όπως άκριβώς και στα στερεά. Στη περιοχή αυτή η μοριακή περιστροφή έχει γίνει πολύ άργη (μικρό Γ), με άποτέλεσμα τά μόρια νά παραμένουν σ' ώρισμένη διάταξη για μεγάλο χρονικό διάστημα συγκριτικά με την περίοδο των έγκαρσίων τρόπων κινήσεως, ώστε νά δικαιολογείται ο κυματικός χαρακτήρας των με άπόσβεση $(1-c) = \Gamma_1$. Η αντίδραση έπομένων του ύγρου στις έγκάρσιες τάσεις εξαρτάται από τό πόσο γρήγορα εφαρμόζονται, πού καθορίζεται κυρίως από την θερμοκρασία. Τό VH-φάσμα της σαλόλης⁵⁰ στη περιοχή $\Gamma_1/\Gamma \gg 1$, πού δέν άποδίδει η έξισ. 9, περιγράφεται φαινομενολογικά με σχέση άνάλογο της έξισ. 7 αλλά με περισσότερες από δύο παραμέτρους. Όμως είναι άναγκαία μία πιό γενικευμένη θεωρία για την ένιαία περιγραφή της συζεύξεως της μοριακής περιστροφής με τούς συλλογικούς έγκάρσιους τρόπους κινήσεως σ' όλη την ύγρα κατάσταση^{25,51}.



Σχ. 9. Τρόποι και χρόνοι μεταφοράς των διαφόρων μορφών ένεργειας.

C. Μοριακός προσανατολισμός

Η κυριώτερη εφαρμογή της άνισότροπου σκεδάσεως του φωτός είναι ο προσδιορισμός του χρόνου $\tau_{1,2}$ ($=\Gamma^{-1}$) και της στατικής συσχετίσεως f/N των γειτονικών μορίων (κεφ. 11C2).

Τό V_H-φάσμα είναι γραμμή Lorentz (έξισ. 10, σχ. 3), όταν πρόκειται για προσανατολισμό ενός μόνο άξονος συμμετρίας του μορίου. Εάν όμως η περιστροφή και ως προς άλλους άξονες επηρεάζει την ανισότροπο πολωσιμότητα $\alpha^{(2)}$, τότε το φάσμα θα αποτελείται από περισσότερες της μιάς γραμμές Lorentz. Ο διαχωρισμός αυτών πειραματικά είναι γενικά δύσκολος και είναι δυνατός μόνον όταν οι δύο χρόνοι $\tau_{1,2}$ (L_1 για $fN \ll 1$ έξισ. 11β) αντιστοιχεί σε μία μέση περιστροφή του μορίου με στατιστικό βάρος τό μέγεθος της αλλαγής της πολωσιμότητας $\alpha^{(2)}$ από τόν προσανατολισμό τών άξόνων συμμετρίας του.

Ο χρόνος $\tau_{1,2}$ εξαρτάται από την συγκέντρωση (έξισ. 11β) και ιξώδες - θερμοκρασία όπως περιγράφεται από την υδροδυναμική εξίσωση τών Stokes - Einstein - Debye⁵²:

$$\tau = \frac{V_{or} \cdot \eta}{k_B T} \quad (16)$$

όπου V_{or} είναι ο όγκος της περιστρεφόμενης μονάδος και k_B ή σταθερά Boltzmann.

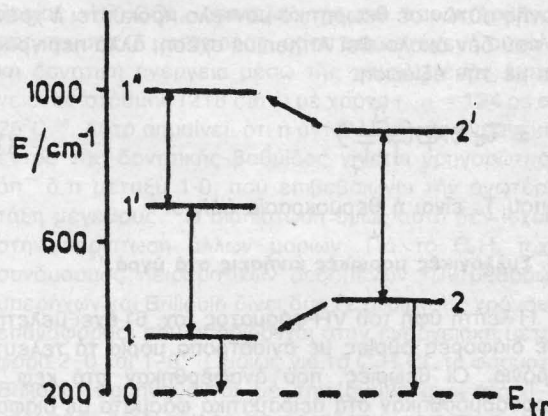
Η σχέση αυτή προέκυψε με τις εξής προϋποθέσεις: α) τό ρευστό στην επιφάνεια του περιστρεφόμενου σωματίου στρέφεται μ' αυτό (Stic Boundary) και β) η περιστροφή λαμβάνει χώρα με άπειρα πηδήματα άπειροστού μεγέθους (περιστροφική διάχυση - Rotational Diffusion). Τό σχ. 13 δείχνει την εξάρτηση του χρόνου $\tau_{1,2}$ του CHCl_3 από την συγκέντρωση σε διαλύματα σταθερού ιξώδους⁵³. Η μέν κλίση της εϋθείας (έξισ. 11β) δίδει $f \cdot N = 0.9$, πού σημαίνει παράλληλο ή αντιπαράλληλο προσανατολισμό τών γειτονικών μορίων (κεφ. C2), ή δέ τιμή αυτής για μηδενική συγκέντρωση CHCl_3 δίδει $\tau_0 = 1.5$ ps πού συμφωνεί ικανοποιητικά με τόν χρόνο από μετρήσεις NMR και Raman. Ο χρόνος τ_0 του CHCl_3 αναφέρεται στην περιοχή του ως προς άξονα κάθετο (1) στον άξονα C_3 , διότι η περιστροφή ως προς τόν άξονα C_3 δέν επηρεάζει την πολωσιμότητα $\alpha^{(2)}$.

Όμοιως ανισότροπος σκέδαση προκαλείται κατά την περιστροφή του C_6H_6 ως προς άξονα 1 στον άξονα C_6 . Συνδυασμός τών μεθόδων NMR, DLS δίδει τόν χρόνο τ_0 ως προς τόν άξονα C_6 ⁵⁴. Η εξάρτηση τών τ_1, τ_2 από τό ιξώδες παρουσιάζεται στο σχ. 14 και επιτρέπει τις εξής διαπιστώσεις: α) ο χρόνος τ_1 εξαρτάται γραμμικά από τό ιξώδες η σύμφωνα με την έξισ. 16, όμως δέν μηδενίζεται για $\eta=0$ όπως προβλέπει ή ίδια εξίσωση αλλά λαμβάνει τιμή της τάξεως του χρόνου ελευθέρας περιστροφής [$2\pi(1/3k_B T)^2$, I:ροπή αδρανείας ως προς τό άξονα περιστροφής]. β) Ο όγκος V_{or} , πού υπολογίζεται πειραματικά από την κλίση της εϋθείας $\tau=f(\eta)$, είναι ~ 6 φορές μικρότερος του μοριακού όγκου για τόν προσανατολισμό του άξονος C_6 και σχεδόν μηδενίζεται για την περιστροφή του C_6H_6 ως προς τόν ίδιον άξονα. Η διαφωνία αυτή, πού έχει παρατηρηθεί και σ' άλλα μόρια, έρμηνεύθη με την υπόθεση, ότι τά γειτονικά μόρια στην επιφάνεια του περιστρεφόμενου σωματίου δέν περιστρέφονται μ' αυτό (Slip Boundary) με αποτέλεσμα νά περιορίζεται ή εξάρτηση από τό ιξώδες⁵⁵. Υπό τις συνθήκες αυτές ο χρόνος περιστροφής μιάς σφαίρας θά είναι ανεξάρτητος του ιξώδους. Έτσι εξηγείται π.χ. ή μη εξάρτηση του χρόνου

τ_0 από τό ιξώδες, όπου ή περιστροφή του C_6H_6 ως προς τόν άξονα C_6 φαίνεται νά μήν ένοχλεί τά γειτονικά μόρια. Επί πλέον ο όγκος V_{or} εξαρτάται από τις ιδιαίτερες μοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως π.χ. στα συστήματα $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶ και πενταδιόλη t-βουτανόλη⁵⁷.

Η στατική συνάρτηση προκύπτει πειραματικά από μετρήσεις της έντάσεως $I_{VH} (= \int I_{VH}(\omega) \cdot d\omega)$ σε διάφορες συγκεντρώσεις, πού βάσει τών έξισ. 5 και 11α δίδεται από την σχέση:

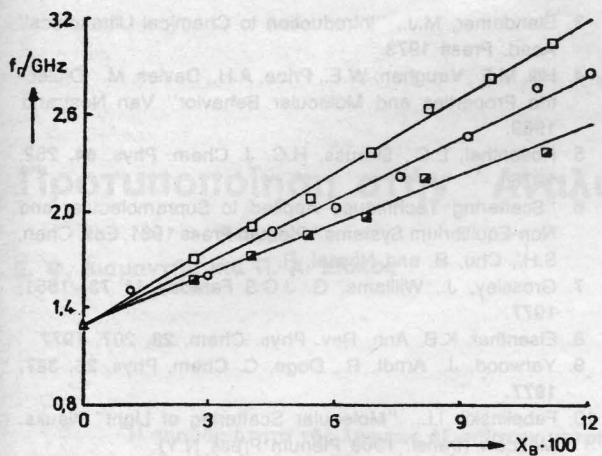
$$I_{VH} = A \cdot N \cdot \beta^2 \cdot f(\eta) \cdot (1 + fN) \quad (17)$$



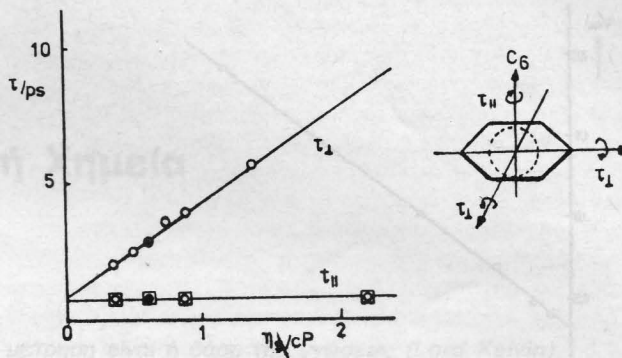
Σχ. 10. Παράσταση V-V και V-T ενεργειακής μεταφοράς δύο δονητικών σταθμών (1,2) και της μεταφορικής ενέργειας (E_{tr}).

fN έχει την τιμή 0 για τό C_6H_6 , 1 για $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ και για πίο πολύπλοκα μόρια όπως ο υγρός κρύσταλλος MBBA στην ισότροπο φάση την τιμή 20¹⁴. Οι παράγοντες, πού επηρεάζουν την προσανατολιστική τάση τών μορίων είναι ή πυκνότης, ο όγκος και τό σχήμα του μορίου, πού καθορίζουν περισσότερο τις άπωστικές διαμοριακές δυνάμεις. Όμως ή μεγάλη διαφορά της συσχέτισεως $f \cdot N$ για μόρια του ίδιου σχήματος όπως $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ ($fN=0.2$) και $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ φανερώνει την επίδραση της διπολικής ροπής και ειδικότερα της κατανομής του ηλεκτρονικού φορτίου⁵⁸.

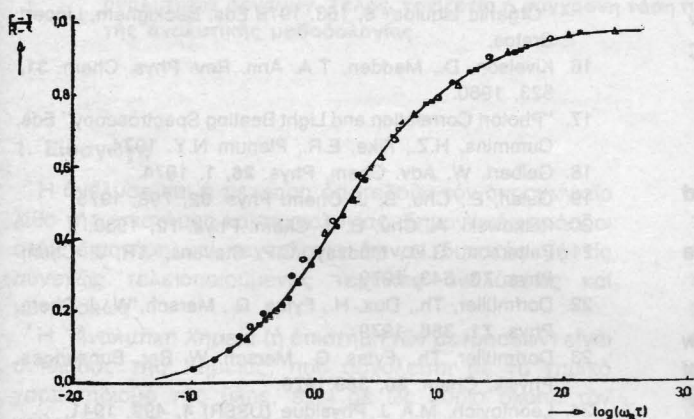
Σε περιπτώσεις πού ανισότροπο σκέδαση προκαλεί όχι μόνον ο προσανατολισμός ολόκληρου του μορίου αλλά και ομάδων αυτού ή εξάρτηση του χρόνου $\tau_{1,2}$ από την συγκέντρωση, τό ιξώδες ή τό μοριακό βάρος στή περίπτωση μακρομορίων οδηγεί στην ταυτοποίηση της κινήσεως και συνεισφέρει στην κατανόηση του φαινομένου έπαναφοράς της δομής. Τά μόνα παραδείγματα αποτελούν οι αλκοόλες 1,3-βουταδιόλη⁵⁹, 1,5- και 2,4-πενταδιόλη⁵⁷ και 1,2,6-έξατριόλη²² και τά πολυμερή πολυπροπυλενογλυκόλη⁶⁰ και πολυφαινυλομεθυλοσιλοξάνια⁶¹. Η εξάρτηση τών πειραματικών V_H-φασμάτων της 1,2,6-έξατριόλης από την θερμοκρασία απεικονίζεται στο σχ. 15 μαζί με την συνάρτηση $A(\omega)$ ²². Τά πειραματικά σημεία προσαρμόζονται ικανοποιητικά σε συνάρτηση



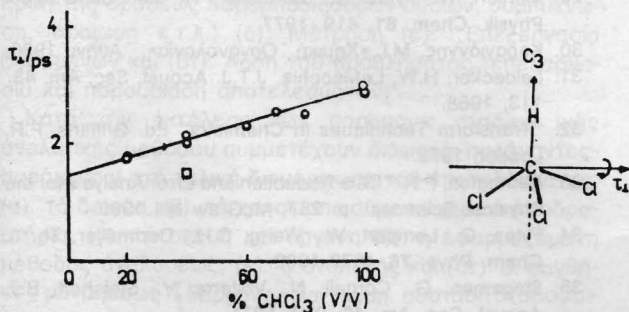
Σχ. 11. Συχνότης φαινομένου επαναφοράς $f_i(X_B)$, ($f_i = (2\pi\tau)^{-1}$), X_B : μοριακό κλάσμα του υδρογονάνθρακος Β, Α: CCl_4 , Δ: CCl_4 , □: CCl_4/η -επτάνιο, ο: CCl_4/η -έξάνιο, □: CCl_4/i -επτάνιο (39).



Σχ. 14. Χρόνος προσανατολισμού $\tau = f^{-1}(\eta)$: ο: DLS, □: NMR για διαλύματα C_6H_6 , •, □: αντίστοιχες μετρήσεις για καθαρό C_6H_6 (54).



Σχ. 12. Συνάρτηση διασποράς για την 1, 2, 6-εξατριόλη από μετρήσεις Brillouin σε διάφορες θερμοκρασίες και γωνίες σκεδάσεως (•: 30°, ο: 60°, Δ: 90°, □: 120°, □: 150°) (22).

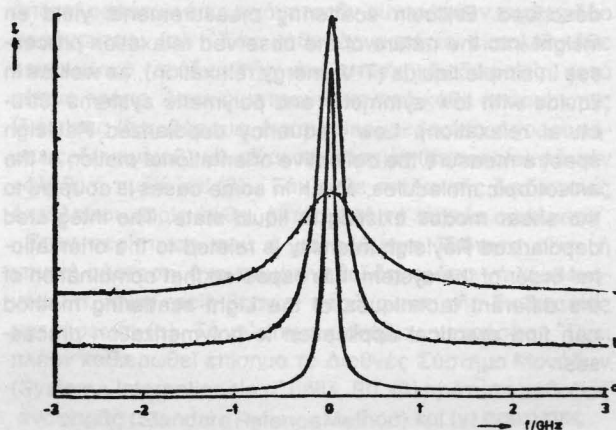


Σχ. 13. Χρόνος προσανατολισμού $\tau_L = f(CHCl_3)$ σε σταθερό ξώδες (0.56 cP) (ο: τ_{LS} , □: τ_{NMR} , □: τ_{R_2}) (53).

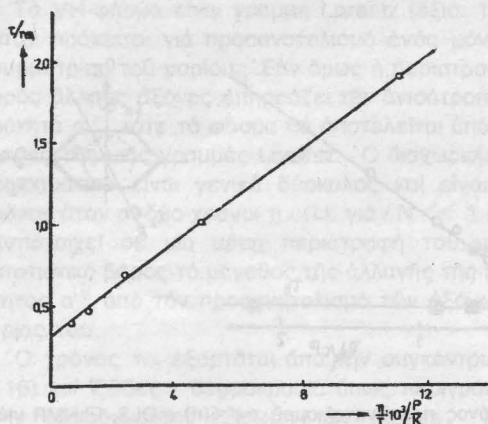
Lorentz (έξισ. 10). Η εξάρτηση του χρόνου τ_{LS} από τον λόγο η/T δίνεται στο σχ. 16, η δε κλίση της πειραματικής ευθείας δίνει άκτινα περιστροφής $\sim 2A^\circ$ σαφώς μικρότερη των διαστάσεων του μορίου.

Πιθανώτατα η ανισότροπος σκέδαση οφείλεται στη περίπτωση αυτή στο προσανατολισμό της ομάδος $-C-OH$. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η γραμμική συνάρτηση του σχ. 16 δεν ακολουθείται στη 2,4-πενταδιόλη λόγω του μεγάλου βαθμού ένδομοριακής γέφυρας υδρογόνου⁵⁷.

Τέλος η εξάρτηση της ανισότροπου έντάσεως V_H από την συγκέντρωση και την θερμοκρασία στην περίπτωση πολυμερών επιτρέπει τον υπολογισμό της ένδομοριακής και διαμοριακής προσανατολιστικής συσχέτισεως⁶². Η πρώτη εξαρτάται από την μέση διαμόρφωση του μακρομορίου και μπορεί να συγκριθεί με θεωρητικά αποτελέσματα (Rotational Isomeric State Model)⁶³. Η εφαρμογή της σκεδάσεως του φωτός στη μελέτη της δυναμικής των πολυμερών τόσο στην άμορφη κατάσταση όσο σε διαλύματα γίνεται όλο και πιο έκτενης μετά την αναγνώριση της ως φασματοσκοπικής μεθόδου⁶⁴⁻⁷⁰.



Σχ. 15. VH-φάσμα της 1,2,6-εξατριόλης σε δύο θερμοκρασίες (α: 84, 9°C, b: 47,9°C) προσαρμοσμένο με γραμμή Lorentz.: χαρακτηριστικό φάσμα της μετρητικής διατάξεως. (22).



Σχ. 16. Χρόνος προσανατολισμού $\tau_{1,2} = f(\eta/T)$ για την 1,2,6-έξατριόλη (ο:πειραματικά σημεία). (22).

Εύχαριστίες

Εύχαριστίες εκφράζονται στους καθηγητές B. Chu (ΗΠΑ) και Th. Dorfmueller (Δυτ. Γερμανία) για την φιλοξενία τους και τον καθηγητή M.I. Καραγιάννη για τις εύστοχες γλωσσικές παρατηρήσεις του.

"Low Frequency Light Scattering Spectroscopy and Molecular Motion in Liquids"

G. Fytas

Abstract

The recent developments in polarized Brillouin and low frequency depolarized Rayleigh scattering spectra of liquids, obtained experimentally using Fabry-Perot interferometry, are reviewed. After a short formulation of the theory, the main features of a light scattering spectrophotometer operating in the frequency range of 0.003-30 cm^{-1} and the treatment of the experimental spectra are described. Brillouin scattering measurements yield an insight into the nature of the observed relaxation processes in simple liquids (T-V energy relaxation), as well as in liquids with low symmetry and polymeric systems (structural relaxation). Low frequency depolarized Rayleigh spectra measure the collective orientational motion of the anisotropic molecules, which in some cases is coupled to the shear modes existing in liquid state. The integrated depolarized Rayleigh intensity is related to the orientational order of the system. It is expected that combination of the different techniques of the Light scattering method can find practical application to polymerization processes.

Βιβλιογραφία

1. Kohler, F. "The Liquid State" Monographs in Modern Chemistry 1, 1972.
2. Barton, A.F.M, "The Dynamic Liquid State" Longman 1974.

3. Blandamer, M.J., "Introduction to Chemical Ultrasonics" Acad. Press 1973.
4. Hill, M.E., Vaughan, W.E., Price, A.H., Davies, M. "Dielectric Properties and Molecular Behavior" Van Nostrand 1969.
5. Rosenthal, L.C., Strauss, H.C. J. Chem. Phys. **64**, 282, 1976.
6. "Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Non-Equilibrium Systems" Plenum Press 1981, Eds. Chen. S.H., Chu, B. and Nossal, R.
7. Grossley, J., Williams, G. J.C.S Faraday 11 **73**, 1651, 1977.
8. Eisenthal, K.B, Ann. Rev. Phys. Chem. **28**, 207, 1977.
9. Yarwood, J., Arndt, R., Doge, C. Chem. Phys. **25**, 387, 1977.
10. Fabelinskii, I.L., "Molecular Scattering of Light" Nauks. Moscow (transl. 1968 Plenum Press N.Y).
11. Chu, B. Ann. Rev. Phys. Chem. **21**, 145, 1970.
12. Chu, B. "Laser Light Scattering" Acad. Press 1974.
13. Berne, B.J., Pecora, R. "Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics" Wiley N.Y 1976.
14. Bauer, D.R., Brauman, J.I., Pecora, R., Ann. Rev. Phys. Chem. **27**, 473, 1976.
15. Dorfmueller, Th., Mersch, W., Samios, D., Fytas, G. in "Organic Liquids" **6**, 163, 1978 Eds. Buckingham, Lippert, Bratos.
16. Kivelson, D., Madden, T.A. Ann. Rev. Phys. Chem. **31**, 523, 1980.
17. "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy" Eds. Cummins, H.Z., Pike, E.R., Plenum N.Y. 1974.
18. Gelbart, W. Adv. Chem. Phys. **26**, 1, 1974.
19. Gulari, E., Chu, B. J. Chem. Phys. **62**, 798, 1975.
20. Patkowski, A. Chu, B. J. Chem. Phys. **72**, 1980.
21. Patterson, G.D., Lindsey, C.P, Stevens, J.R, J. Chem. Phys. **70**, 643, 1979.
22. Dorfmueller, Th., Dux, H., Fytas, G., Mersch, W. J. Chem. Phys. **71**, 366, 1979.
23. Dorfmueller, Th., Fytas, G., Mersch, W. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **80**, 389, 1976.
24. Leontovich, M.A J. Physique (USSR) **4**, 499, 1941.
25. Wang, C.H Mol. Phys. **41**, 541, 1980.
26. Kubo, R. "Statistical Mechanics" North-Holland Publ. Comp. 1971.
27. Versmold, H. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **82**, 451, 1978.
28. Chu, B. Pure and Appl. Chem. **49**, 941, Pergamon Press 1977.
29. Mersch, W., Fytas, G., Dorfmueller, Th. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **81**, 419, 1977.
30. Καραγιάννης, M.I. «Χημική Οργανολογία», Αθήνα 1980.
31. Leidecker, H.W, LaMacchia, J.T.J. Acoust. Sec. Am. **43**, 113, 1968.
32. "Transform Techniques in Chemistry" Ed. Griffiths, P.R. London 1978.
33. Berrington, P.R. "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" p. 237, McGraw Hill 1969.
34. Fytas, G., Lempert, W., Wang, C.H., Dorfmueller, Th. J. Chem. Phys. **76**, 4872 1982.
35. Stegeman, G., Cornell, N., Volterra, V., Stoicheff, B.J. Acoust. Soc. Am. **49**, 979, 1971.
36. Dorfmueller, Th., Fytas, G., Mersch, W., Samios, D. Faraday Symposium 11 **11**, 106, 1977.
37. Levine, D.R., Bernstein, R.B. "Molecular Relaxation Dynamics" Oxford Univ. Press 1974.
38. Mersch, W. Διδακτορική διατριβή Bielefeld W. Germany 1976.

συνέχεια στή σελ. 48

Προτυποποίηση στην Αναλυτική Χημεία

Ε. Φ. Διαμαντής και Π. Α. Σίσκος*

Ἡ μέτρηση εἶναι ἡ βάση τῆς γνώσεως (Lord Kelvin)

Ἡ σπουδαιότητα τῆς λήψεως ἀξιοπίστων μετρήσεων στήν ἀνάπτυξη τῆς ἐπιστήμης καί τεχνολογίας ὑπῆρξε μεγάλη. Ἡ Ἀναλυτική Χημεία, ἡ ἐπιστήμη τῶν μετρήσεων, ἐπαίξε καί παίζει σημαντικό ρόλο στήν πρόοδο τῆς ἐπιστήμης καί στήν ἀνάπτυξη τῆς βιομηχανίας καί τοῦ ἐμπορίου. Γιά τήν ἐπιτυχία τοῦ σημαντικοῦ τῆς ρόλου βασίστηκε στά πρότυπα καί στήν προτυποποίηση. Στό ἀρθρο αὐτό ἀναφέρονται τά βασικά πρότυπα μετρήσεως (βασικά μεγέθη, ἀναλυτικός ζυγός, ὄγκομετρικά σκεύη κ.τ.λ.), τό νερό σάν πρότυπο ἀντιδραστήριο, τά χημικά ἀντιδραστήρια καί οἱ πρότυπες οὐσίες ἀναφορᾶς.

Ἡ ποικιλία τῶν προτύπων οὐσιῶν ἀναφορᾶς ἐξετάζεται σέ σχέση μέ τίς χρησιμοποιούμενες ἀναλυτικές τεχνικές. Ἡ ἀναγκαιότητα τῶν προτύπων μεθόδων γιά ποικιλία ἐφαρμογῶν καθώς καί διάφοροι ὀργανισμοί προτυποποιήσεως ἀναφέρονται μέ συντομία. Ἰδιαίτερη ἀναφορά γίνεται γιά τήν βαθμονόμηση τῶν συνήθων ἀναλυτικῶν ὀργάνων. Τέλος, τονίζεται ἡ σύγχρονη τάση προτυποποιήσεως ὅλων τῶν σταδίων καί παραμέτρων τῆς ἀναλυτικῆς μεθοδολογίας.

1. Εἰσαγωγή

Ἡ ἀνάλυση καί ἡ μέτρηση ἀποτελοῦν τόν ἀκρογωνιαῖο λίθο τῆς ἐπιστήμης καί τεχνολογίας. Σημαντικές πρόοδοι στήν ἐπιστήμη καί τεχνολογία ἐγίναν δυνατές μέ τίς συνεχῶς τελειοποιούμενες τεχνικές ἀναλύσεως καί μετρήσεως¹.

Ἡ Ἀναλυτική Χημεία (ἡ ἐπιστήμη τῶν μετρήσεων) εἶναι ὁ κλάδος τῆς Χημείας, πού ἀσχολεῖται μέ τό χημικό χαρακτηρισμό τῆς ὕλης, ἔχει δέ ὡς κύριο σκοπό τόν καθορισμό τῆς ποιοτικῆς ἀνιχνεύσεως, τοῦ ποσοτικοῦ προσδιορισμοῦ καί τῆς δομῆς τῶν συστατικῶν ἑνός δείγματος (χημικῶν ἐνώσεων, ἀτόμων, ἰόντων, συμπλόκων κ.τ.λ.)^{2,3}.

Σήμερα, ἡ χημική ἀνάλυση περιλαμβάνει τά ἐξῆς ἐπιμέρους στάδια: (α). Καθορισμός τοῦ προβλήματος (β). Δειγματοληψία (γ). Προετοιμασία τοῦ δείγματος (π.χ. ἄρση τῆς δρασσεως παρεμποδιζουσῶν οὐσιῶν, συμπύκνωση, ἀραίωση κ.τ.λ.) (δ). Μέτρηση (ε). Ἐπεξεργασία δεδομένων καί (στ). Λύση τοῦ προβλήματος (ἐπεξεργασία καί παρουσίαση ἀποτελεσμάτων)⁴.

Κατά τήν ἐκτέλεση τῶν παραπάνω σταδίων μιᾶς ἀναλυτικῆς μεθόδου συμμετέχουν διάφοροι παράγοντες-παράμετροι στή τελική διαμόρφωση τοῦ ἀποτελέσματος: (α). τό δείγμα, (β). τά χρησιμοποιούμενα χημικά ἀντιδραστήρια, (γ). τά σκεύη καί ὄργανα (δ). ἡ ἐφαρμοζόμενη μέθοδος ἀναλύσεως, (ε). ὁ ἀναλυτής καί (στ). οἱ συνθηκῆς μετρήσεως (θερμοκρασία, πίεση, σύσταση ἀτμοσφαιρικοῦ ἀέρα, κ.τ.λ.)⁵.

Ἡ μέτρηση μπορεῖ νά ὀριστεῖ ἡ ἐκτίμηση ἡ ὁ προσδιορισμός τῶν διαστάσεων, τῆς ποσότητας ἡ τῆς χωρητικότητας ἑνός ἀγνώστου (ἀντικειμένου) συγκρινόμενο μέ τά ἀντίστοιχα χαρακτηριστικά ἡ ἰδιότητες ἑνός γνωστοῦ προτύπου. Μέτρηση ἐπίσης μπορεῖ νά θεωρηθεῖ ὁ προσδιορισμός τῆς σχέσεως τοῦ μετρούμενου μεγέθους ἑνός δείγματος ὡς πρός τό μέγεθος ἑνός προτύπου. Γιά παράδειγμα, ἡ μάζα ἑνός ἀντικειμένου προσδιορίζεται ζυγίζοντάς το μέ μία σειρά σταθμῶν, τά ὁποῖα ἔχουν βαθμονομηθεῖ ὡς πρός μία πρότυπη μάζα. Ἡ ἔννοια «πρότυπο» (standard) ἐφαρμόζεται σέ ὅλες τίς ἀνθρώπινες λειτουργίες⁶.

Εἶναι λογικό νά ὑποθεθεῖ ὅτι, στίς μετρήσεις, συμφωνία ἀποτελεσμάτων ἐπιτυγχάνεται ἀν συντρέχουν κυρίως δύο παράγοντες: (α). Ἐάν κάθε ἐργαστήριο ἐκτελεῖ κάθε λειτουργικό στάδιο τῆς ἀναλυτικῆς διαδικασίας κατά τέτοιο τρόπο, ὥστε ἡ μετρούμενη τιμή κάθε ἀπαραίτητης ἰδιότητας (π.χ. βάρους, ὄγκου, θερμοκρασίας, ἀπορροφήσεως, δυναμικοῦ) νά εἶναι ταυτόσημη (traceable) μέ τήν «ἀληθινή τιμή», καί (β). Ἐάν κάθε στάδιο τῆς διαδικασίας ἐκτελεῖται χωρίς λάθη, ἐκτός ἀπό τά τυχαία σφάλματα⁷.

Στήν περίπτωση πού ἡ μετρούμενη ἰδιότητα εἶναι ἡ χημική σύσταση, ἔχει συμφωνηθεῖ ὅτι πρέπει νά λαμβάνονται ὑπ' ὄψη τρεῖς βασικοί παράγοντες τῆς διαδικασίας μετρήσεως: (α). Τό σύστημα μονάδων μετρήσεως. Ἐχει πλέον καθιερωθεῖ ἐπίσημα τό Διεθνές Σύστημα Μονάδων (Système Internationale d' units, SI). (β) πρότυπη μέθοδος ἀναφορᾶς (Standard Reference Method) καί (γ) πρότυπες οὐσίες ἀναφορᾶς (Standard Reference Materials, SRM)⁷.

Ἡ χρησιμοποίηση προτύπων οὐσιῶν ἀναφορᾶς καί προτύπων μεθόδων ἀναφορᾶς εἶναι τό πρῶτο βῆμα γιά

* Ἐργαστήριο Ἀναλυτικῆς Χημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν

τήν επίτευξη άρμονίας και συμφωνίας αποτελεσμάτων μεταξύ διαφόρων εργαστηρίων⁷. Με τη βοήθεια των ούσιων αυτών επιτυγχάνεται ή βαθμονόμηση των αναλυτικών οργάνων, παρασκευάζονται τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιούνται τόσο στις κλασσικές όσο και στις έντοργανες μεθόδους ανάλυσεως, κ.τ.λ.⁸.

Η ανάγκη της αναπτύξεως και της χρησιμοποίησεως προτύπων έγινε άπαραίτητη από τότε που η χημική ανάλυση άρχισε να αποτελεί τό κριτήριο της αξιολόγησε της ποιότητας και της ποσότητας των διαφόρων προϊόντων στην έπιστήμη, βιομηχανία, έμπόριο και κατανάλωση. Έτσι, σε διάφορες χώρες δημιουργήθηκαν υπηρεσίες από τό κράτος ή και από ιδιώτες για τόν καθορισμό διαφόρων προτύπων, βάσει των όποιων θά μπορούσαν να συγκρίνουν τά αποτελέσματα διαφόρων μετρήσεων τόσο στην έρευνα, όσο και στην έφαρμογή.

Τό 1901 ιδρύθηκε στις ΗΠΑ τό Έθνικό Γραφείο Προτύπων (National Bureau of Standards, NBS), τό πρώτο στο είδος του γραφείο σ' όλο τό κόσμο. Τό NBS είναι ένας οργανισμός που αναπτύσσει, δοκιμάζει και προτείνει μονάδες μετρήσεως, τεχνικές μετρήσεως, πρότυπες μεθόδους δοκιμασίας, βαθμονόμηση και έλεγχο οργάνων, ούσιες αναφορές, κ.τ.λ.^{9,10}.

Στήν Ελλάδα ιδρύθηκε τό 1976, με τόν ιδρυτικό νόμο 372/1976 ό Έλληνικός Οργανισμός Τυποποίησεως (ΕΛΟΤ). Σκοπός του οργανισμού είναι να προάγει και να εφαρμόζει τήν προτυποποίηση στην Ελλάδα. Στις κύριες αρμοδιότητές του περιλαμβάνεται ή σύνταξη, ή έκδοση και διάθεση προτύπων, ή άπονομή σημάτων και ή χορήγηση πιστοποιητικών ποιότητας. Ο ΕΛΟΤ έχει επίσης τήν άποκλειστικότητα στην Ελλάδα των Ευρωπαϊκών προτύπων, καθώς και των προτύπων του ISO (International Standards Organization) και άλλων Έθνικών οργανισμών¹¹.

Ο κύριος σκοπός αυτού του άρθρου άνασκοπήσεως είναι να καταστήσει περισσότερο γνωστή τήν σημασία των προτύπων (ουσιών ή μεθόδων) στην Αναλυτική Χημεία και να προκαλέσει ένα έναυσμα για τή σωστή έφαρμογή των προτύπων στη καθημερινή αναλυτική μεθοδολογία, που ενδιαφέρει ένα μεγάλο αριθμό χημικών που ασχολούνται είτε στην έρευνα είτε στο έμπόριο χημικών ούσιων. Τό μεγαλύτερο μέρος του άρθρου αναφέρεται στις πρότυπες ούσιες αναφορές, που πρέπει να χρησιμοποιούνται σε κάθε αναλυτική τεχνική και στην βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων, καθώς επίσης και στους τρόπους παρασκευής και προμήθειας προτύπων για όρισμένες βασικές αναλυτικές έφαρμογές.

2. Βασικά πρότυπα μετρήσεως

2.1. Γενικά

Όλες οι μονάδες μετρήσεως παράγονται από τέσσερα βασικά μεγέθη: Μάζα, μήκος, χρόνος και θερμοκρασία¹².

Τό έθνικό πρότυπο των ΗΠΑ για τή μέτρηση της μάζας είναι ένας μεταλλικός κύλινδρος βάρους ενός χιλιογράμμου, Kg. Η μέτρηση της μάζας αυτής μπορεί να γίνει με άκρίβεια ένα μέρος στα έκατό έκατομμύρια. Τό έθνικό πρότυπο των ΗΠΑ για τή μέτρηση του μήκους είναι τό μήκος κύματος της γραμμής έκπομπής του άερίου Κρυπτού, Κr⁸⁶. Η μέτρηση του μήκους αυτού μπορεί να

γίνει με άκρίβεια περίπου ένα μέρος στα έκατό έκατομμύρια. Για πολλούς αιώνες τό πρότυπο που χρησιμοποιούσε ό άνθρωπος για τήν μέτρηση του χρόνου ήταν ή φαινομενική κίνηση των ουρανίων σωμάτων. Τό 1964 όρίστηκε τό δευτερόλεπτο ως ό χρόνος που περιλαμβάνει 9.192.631.770 μήκη κύματος της άκτινοβολίας του Καισίου, Cs³³ (άτομικό δευτερόλεπτο)¹³. Η μέτρηση του άτομικού χρόνου είναι ή άκρίβεστερη μέτρηση που έκανε ποτέ ό άνθρωπος. Μιά άκρίβεια μερικών μερών στο τρισεκατομμύριο σε μία μέρα ισοδυναμεί με άκρίβεια ενός δευτερολέπτου στα 30.000 χρόνια. Τό σημείο αναφοράς για τήν μέτρηση της θερμοκρασίας είναι τό τριπλό σημείο του νερού. Στο σημείο αυτό τό νερό υπάρχει σαν πάγος, ύγρο και άτμός τήν ίδια χρονική στιγμή. Η θερμοκρασία του τριπλού σημείου είναι 0,01°C. Μετρήσεις της θερμοκρασίας αυτής μπορούν να γίνουν με άκρίβεια ένα μέρος στο έκατομμύριο^{12,13}.

Από τις τέσσερις πρότυπες μονάδες μετρήσεως που αναφέρθηκαν, μπορούν να παραχθούν πρότυπες μονάδες μετρήσεως για πολλά άλλα μεγέθη.

2.2. Ο Αναλυτικός Ζυγός.

Ο αναλυτικός ζυγός είναι τό βασικότερο και τό άκρίβεστερο όργανο του αναλυτικού εργαστηρίου και γενικότερα οίουδήποτε χημικού εργαστηρίου. Με τό ζυγό π.χ. είναι δυνατή ή ζύγιση ενός άντικειμένου βάρους 100g με άκρίβεια 0,0001g, δηλαδή με άκρίβεια ένα μέρος στο έκατομμύριο¹⁴.

Κατά τήν ζύγιση συγκρίνεται ή άγνωστη μάζα ενός σώματος ή ούσιες προς τήν γνωστή μάζα των σταθμών. Η μάζα των σταθμών βαθμονομείται με πρότυπα αναφοράς μάζας, τά όποια αναλόγως της άκρίβειάς τους ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες όπως Α, Β, Μ, ή S-1¹⁰.

Η άκρίβεια των αναλυτικών ζυγών θά πρέπει να έλέγχεται κάθε έξι μήνες από ειδικό, με τή χρησιμοποίηση προτύπων σταθμών μεγάλης άκρίβειας, τά όποια πρέπει να είναι σύμφωνα με τά πρότυπα σταθμά του NBS ή άλλου οργανισμού προτύπων¹⁵.

Ο αναλυτικός ζυγός είναι τό Α και τό Ω κάθε εργαστηρίου και γι' αυτό επιβάλλεται ό σχολαστικός τρόπος χρησιμοποίησεως του (κατάλληλος χώρος, καθαριότητα, ξηρή άτμόσφαιρα, κατάλληλη θερμοκρασία κ.λ.π.). Η άκρίβεια ζυγίσεως άντανακλά σε όλα τά πρότυπα διαλύματα που παρασκευάζονται με ζύγιση πρωτογενούς προτύπου ούσιες ή που τιτλοδοτούνται με όγκομέτρηση γνωστής ποσότητας πρωτογενούς πρωτύπου ούσιες. Χωρίς τήν ύπαρξη καταλλήλου αναλυτικού ζυγού δέν ύφίσταται ή έννοια της ανάλυσεως με καθωρισμένα άκρίβεια.

2.3. Ογκομετρικά σκεύη.

Τά συνηθέστερο χρησιμοποιούμενα γυάλινα όγκομετρικά σκεύη για τήν άκριβή μέτρηση του όγκου είναι οι όγκομετρικές φιάλες, τά σιφώνια και οι προχοϊδες. Σήμερα χρησιμοποιούνται και πλαστικά όγκομετρικά σκεύη περιωρισμένης άκρίβειας για ανάλυσεις ρουτίνας. Τά γυάλινα όγκομετρικά σκεύη είναι κατασκευασμένα από γυαλί που έχει ύψηλή άνθεκτικότητα στην θερμότητα, στα

κτυπήματα, τὰ ἀλκάλια κ.λ.π. (π.χ. βοριοπυριτική ύαλος τύπου Pyrex)¹⁴.

Τὰ όγκομετρικά σκεύη βαθμονομούνται, ώστε νά περιέχουν (όγκομετρικές φιάλες) ή νά παρέχουν καθωρισμένο όγκο διαλύματος (σιφώνια κ.λ.π.). Η βαθμονόμηση (calibration) όγκομετρικού σκεύους γίνεται μέ ζύγιση τής ποσότητας του άποσταγμένου ύδατος πού περιέχεται ή παρέχεται μέχρι τό σημείο χαραγής του σκεύους, σέ όρισμένη θερμοκρασία. Από τό βάρος και τήν πυκνότητα του ύδατος στή θερμοκρασία ζυγίσσεως, ύπολογίζεται ό πραγματικός όγκος του σκεύους^{10,14}.

Τά γυάλινα σκεύη αναλόγως τής ακρίβειας βαθμονόμησης χαρακτηρίζονται σαν ποιότητας «Α» και «Β». Τά χαρακτηριστικά ποιότητας τύπου «Α» φαίνονται στον Πίνακα I.

Πίνακας I

Χαρακτηριστικά ποιότητας γυάλινων όγκομετρικών σκευών τύπου «Α».

Είδος σκεύους	Χωρητικότητα στούς 20°C, ml	Όριον σφάλματος, ml
Όγκομετρική φιάλη	25	0,03
	50	0,05
	100	0,08
	200	0,10
	250	0,11
	300	0,12
	500	0,15
	1000	0,30
Σιφώνιο	2000	0,50
	2	0,006
	5	0,01
	10	0,02
	25	0,025
	30	0,03
	50	0,05
	100	0,08
Προχοΐδα	200	0,10
	5	0,01
	10	0,02
	30	0,03
	50	0,05
	100	0,10

Εκτός από τήν άρχική βαθμονόμηση τών όγκομετρικών σκευών (ή και τήν έκτακτο, όταν υπάρχουν άμφιβολίες), μεγάλη σημασία για τήν επίτευξη τής καθωρισμένης ακρίβειας έχει ό σωστός τρόπος χειρισμού και αναγνώσεως τών όγκομετρικών σκευών για νά άποφεύγονται σφάλματα του άναλυτού. Ιδιαίτερη προσοχή επιβάλλεται στον έλεγχο τής θερμοκρασίας στην όποία γίνεται ή άνάγνωση λαμβάνοντας ύπόψη τήν θερμοκρασία βαθμονόμησης. Ο όγκος 1 l διαλύματος άντιδραστήριου 0,1M αύξάνεται 0,20 ml ανά °C πάνω από τούς 20°C. Δηλαδή μία όγκομετρική φιάλη 1l ποιότητας «Α» πού χρησιμοποιείται στους 22°C άντί στους 20°C δίνει σφάλμα αναγνώσεως μεγαλύτερο από τό όριο του επιτρεπτού σφάλματος, πού είναι 0,30 ml όπως φαίνεται στον Πίνακα I.

Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται στον τρόπο χειρισμού τών σιφωνίων. Τά σιφώνια αφήνονται νά άδειάσουν έλεύτερα,

μέ τό άκρο τους νά άγγίζει στο τοίχωμα του δοχείου πού δέχεται τό διάλυμα, και όταν ή ροή σταματήσει, αφήνεται τό σιφώνιο 10-20 s και μετά άπομακρύνεται χωρίς νά ώθείται μέ φύσημα τό διάλυμα πού άπόμεινε.

3. Τό νερό σαν πρότυπο άντιδραστήριο

3.1. Γενικά

Τό νερό είναι τό περισσότερο χρησιμοποιούμενο άντιδραστήριο. Στο έργαστήριο χρησιμοποιείται άποσταγμένο ή άπιονισμένο νερό. Η καθαρότητα του χρησιμοποιούμενου νερού καθορίζει και τήν μέγιστη δυνατή καθαρότητα τών παρασκευαζόμενων ύδατικών διαλυμάτων. Στην συνηθισμένη αναλυτική έργασία γίνεται άποδεκτό νερό μέ ειδική άντίσταση $\geq 5 \times 10^5 \Omega$ ή μέ ειδική άγωγιμότητα $\leq 2,0 \mu\text{mho/cm}^{18}$. Σέ πολλά έργαστήρια τό πόσιμο νερό συνήθως άπιονίζεται από μικτή ιονταλλακτική στήλη (de-ionized water) και άκολουθως, άν άπαιτείται νερό καλύτερης ποιότητας, άποστάζεται σέ γυάλινες άποστακτικές συσκευές (de-ionized distilled water).

Γιά ειδικές έφαρμογές (π.χ. ίχνοάνάλυση, ύγρή χρωματογραφία κ.λ.π.) άπαιτείται νερό έξαιρετικής καθαρότητας, δηλαδή νερό βαθμού άντιδραστήριου (reagent grade water), και τά χαρακτηριστικά του καθορίζονται από διάφορους όργανισμούς. Στίς περιπτώσεις αυτές και σέ άλλες περισσότερο ειδικές, τό νερό δυνατό νά ύποστεί μέχρι και δέκα στάδια καθαρισμού (διηθήσεις, μικροδιηθήσεις, άπόσταξη, άπιονισμό, κατεργασία μέ ένεργό άνθρακα, ώσμωση κ.λ.π.)^{17,21}.

Η καθαρότητα του νερού στο έργαστήριο πρέπει νά έλέγχεται συχνά μέ μέτρηση τής άγωγιμότητάς του, προτιμώτερο μέσα στα δοχεία άποθηκεύσεως του, τά όποια πρέπει νά είναι πάντα έρμητικά κλεισμένα.

Στον Πίνακα II ταξινομείται τό νερό, ανάλογα μέ τήν καθαρότητά του, σέ τέσσερεις κατηγορίες¹⁸.

Πίνακας II

Βαθμοί καθαρότητας του νερού.

Βαθμός καθαρότητας	Μέγιστη ειδική άγωγιμότητα, $\mu\text{mho/cm}$	Κατ' έκτίμηση ίσοδύναμη συγκέντρωση ήλεκτρολύτου, ppm
Καθαρό	10	2-5
Πολύ καθαρό	1	0,2-0,5
Έξαιρετικά καθαρό	0,1	0,01-0,02
Θεωρητικά καθαρό	0,055	0,00

4. Πρότυπες ούσιες άναφοράς

4.1. Γενικά

Πρότυπη ούσια άναφοράς (ΠΟΑ) (Standard Reference Material, SRM) είναι κάθε καλά χαρακτηριζόμενη ούσια, ή όποία μπορεί νά χρησιμοποιηθεί για τήν βαθμονόμηση ενός συστήματος μετρήσεως. Οι ΠΟΑ χρησιμοποιούνται για: (α) τήν βαθμονόμηση και προτυποποίηση φασματοφωτομέτρων, φασματογράφων, χρωματομέτρων, χρωματογράφων, πολυριμέτρων και άλλων έργαστηριακών και βιομηχανικών όργάνων, (β) τόν έλεγχο τών μεθόδων άναλύσεως και αναλυτικών τεχνικών και (γ) τή προτυποποίηση διαλυμάτων για όγκομετρική άνάλυση και άνάπτυ-

ξη νέων ή βελτιωμένων μεθόδων αναλύσεως και αξιολόγησης της ακρίβειας των αναλυτικών μεθόδων²².

Πριν από την συστηματική εξέταση των διαφόρων ΠΟΑ, πού ενδιαφέρουν την Αναλυτική Χημεία, θα προηγηθεί μία σύντομη αναφορά στο γενικότερο θέμα των χημικών αντιδραστηρίων.

4.2. Χημικά αντιδραστήρια

Τά διάφορα χημικά αντιδραστήρια διατίθενται στο εμπόριο σε διάφορους βαθμούς καθαρότητας. Η επιλογή της καταλληλότερης ποιότητας χημικών αντιδραστηρίων εξαρτάται από τό είδος της επιδιωκόμενης ανάλυσεως. Στο εμπόριο κυκλοφορούν αντιδραστήρια για συγκεκριμένες εφαρμογές (π.χ. διαλύτες για ύγρη χρωματογραφία, αντιδραστήρια για την φασματοφωτομετρία ατομικής απορροφήσεως κ.λ.π.).

Στις περισσότερες περιπτώσεις τά αναλυτικώς καθαρά αντιδραστήρια είναι ικανοποιητικά, τά όποια όπως και τά αντιδραστήρια καλύτερης ποιότητας, συνοδεύονται από πιστοποιητικό αναλύσεως στο όποιο δίνονται οι συγκεκριμένες πληροφορίες των προσμίξεων.

Παρακάτω αναφέρονται οι συνθηότερα χρησιμοποιούμενες ποιότητες χημικών αντιδραστηρίων, κατά σειρά αύξανόμενης καθαρότητας¹⁴:

Τεχνικώς ή έμπορικώς καθαρά αντιδραστήρια (technical ή commercial grade). Χρησιμοποιούνται στή βιομηχανία και κατά κανόνα είναι άκατάλληλα για αναλυτικούς σκοπούς, γιατί ή καθαρότητά τους δέν είναι καθωρισμένη.

Φαρμακευτικώς καθαρά αντιδραστήρια. Συνήθως είναι άκατάλληλα για αναλυτικούς σκοπούς. Η καθαρότητά τους καθορίζεται από την Φαρμακοποιία του κάθε κράτους (USP, BP, Έλληνική φαρμακοποιία κ.λ.π.).

Χημικώς καθαρά αντιδραστήρια (chemically pure ή CP grade). Η καθαρότητά τους δέν καθορίζεται έπακριβώς γι' αυτό και πρέπει να χρησιμοποιούνται με έπιφύλαξη ή μετά από άποκλεισμό των προσμίξεων ή με διεξαγωγή τυφλού πειράματος.

Αναλυτικώς καθαρά αντιδραστήρια. (reagent-grade ή analytical reagent grade ή ACS analytical reagent grade.) Είναι τά κατάλληλα αντιδραστήρια για αναλυτικούς σκοπούς και συνοδεύονται από πιστοποιητικό αναλύσεως. Αναλόγως του κατασκευαστού τά αντιδραστήρια αυτά διατίθενται στο εμπόριο με διάφορα έμπορικά όνόματα όπως π.χ. "pro analysi", "pure pur analyze", "analar", "reagent grade", "analytical reagent", κ.τ.λ.

Πρωτογενείς πρότυπες ουσίες (primary standards). Είναι ουσίες εξαιρετικής καθαρότητας, πού χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων. Κάθε πρωτογενής πρότυπος ουσία συνοδεύεται από πιστοποιητικό αναλύσεως πού περιλαμβάνει την ακριβή περιεκτικότητα του κύριου συστατικού (τουλάχιστο 99,95%) και τίς συγκεντρώσεις των προσμίξεων. Παρακάτω θά αναφερθούν λεπτομέρειες για τίς πρωτογενείς πρότυπες ουσίες.

Άκρως καθαρά αντιδραστήρια. Κυκλοφορούν στο εμπόριο με διάφορες έμπορικές όνομασίες όπως "Aristar", "Ultrapure" "Specpure", "Semiconductor grade", "Ultrex" κ.λ.π.²³⁻²⁷. Κατά κανόνα κυκλοφορούν σε μικρές συσκευασίες, λόγω του ύψηλου κόστους. Χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις, όπως σε καταλυτικούς

προσδιορισμούς, προσδιορισμούς ίχνοστοιχείων, στήν ηλεκτρονική τεχνολογία, ύγρη χρωματογραφία κ.λ.π. Συνοδεύονται από πιστοποιητικό αναλύσεως²⁸.

4.3. Πρωτογενείς πρότυπες ουσίες.

Τό NBS διαθέτει μία όλόκληρη σειρά πρότυπων καθορισμένης χημικής συστάσεως για όρισμένες περιπτώσεις χημικών αναλύσεων (π.χ. χάλυβες, διάφορα κράματα, όρυκτά, τσιμέντα, όργανομεταλλικές ένώσεις, μίγματα ύδρογονανθράκων κ.λ.π.). Τά πρότυπα αυτά χρησιμοποιούνται για την σύγκριση αποτελεσμάτων με διάφορες αναλυτικές τεχνικές και παρουσιάζουν εξειδικευμένο ενδιαφέρον.

Γενικότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, πού χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ή προτυποποίηση διαλυμάτων, πού χρησιμοποιούνται στις όγκομετρικές μεθόδους χημικής αναλύσεως.

Τό πρωτογενές πρότυπο επιλέγεται με βάση τά έξι κριτήρια^{14,22}:

(α). Νά είναι σταθερή, άκρως καθαρή ουσία (100,00%), με καθωρισμένη χημική σύσταση. (β). Νά μπορεί να ξηρανθεί, κατά προτίμηση στους 105-110°C χωρίς άλλαγή της συστάσεως της. (γ). Νά μπορεί να ζυγισθεί με ακρίβεια. (δ). Νά έχει μεγάλο ίσοδύναμο βάρος, ώστε τά σχετικά σφάλματα ζυγίσεως να είναι τά μικρότερα δυνατά. (ε). Νά μπορεί εύκολα να αναλυθεί με ακρίβεια. (στ). Οι αντιδράσεις πού λαμβάνει μέρος ή πρότυπη ουσία πρέπει να έχουν καθωρισμένη στοιχειομετρία, να είναι γρήγορες και ποσοτικές. (ζ). Η καθαρότητα της πρωτογενούς πρότυπου ουσίας πρέπει να έλέγχεται με ποιοτικές παρατηρήσεις γνωστής εύαισθησίας ή με χρησιμοποίηση μεθόδου καθαρισμού, πού είναι γνωστό ότι δίνει άκρως καθαρό προϊόν. (η) Νά είναι φτηνή και εύδιάλυτη στο χρησιμοποιούμενο διάλυτη.

Στόν Πίνακα III αναφέρονται οι πρωτογενείς πρότυπες ουσίες, πού χρησιμοποιούνται συχνότερα για παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων^{22,29-32}.

Πίνακας III

Πρωτογενείς πρότυπες ουσίες

Πρωτογενής Πρότυπη Ουσία	Χρησιμοποίηση
Ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3)	
Τετραβορικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	
Όξινο φθαλικό κάλιο [$\text{KH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)$]	Όγκομετρήσεις
Όξινο ιωδικό κάλιο [$\text{KH}(\text{JO}_3)_2$]	έξουδετερώσεως
Βενζοϊκό όξύ [$\text{H}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$]	
Σουλφαμικό όξύ ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)	
4-Αμινοπυριδίνη ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$)	
Διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	
Βρωμικό κάλιο (KBrO_3)	Όξειδοαναγωγικές
Ιωδικό κάλιο (KJO_3)	όγκομετρήσεις
Όξινο ιωδικό κάλιο [$\text{KH}(\text{JO}_3)_2$]	
Ιώδιο (I_2)	
Όξαλικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	
Τριοξειδίο του άρσενικού (As_2O_3)	
Νιτρικός άργυρος (AgNO_3)	
Χλωριούχο νάτριο (NaCl)	
Χλωριούχο κάλιο (KCl)	Όγκομετρήσεις
Βρωμιούχο κάλιο (KBr)	καθιζήσεως
Ανθρακικό άσβέστιο (CaCO_3)	Συμπλοκομετρικές
Διάφορα μέταλλα (Zn, Mg, Cu, Mn, κτλ.)	όγκομετρήσεις

Θά πρέπει νά τονισθεῖ ὅτι ἡ παρασκευή καί προτυποποίηση προτύπων οὐσιῶν ἀναφορᾶς γίνεται μέ τίς κλασσικές μεθόδους ποσοτικῆς ἀναλύσεως, δηλαδή τήν σταθμική καί ὀγκομετρική ἀνάλυση, καθώς καί μέ κουλομετρικές ὀγκομετρήσεις¹².

4.4. Πρότυπα ὀγκομετρικά διαλύματα

Τά πρότυπα ὀγκομετρικά διαλύματα διακρίνονται σέ δύο κατηγορίες:

Πρωτογενές πρότυπο ὀγκομετρικό διάλυμα (Primary volumetric standard). Παρασκευάζεται μέ διάλυση καί ἀραίωση γνωστής μέ ἀκρίβεια ποσότητας πρωτογενοῦς προτύπου οὐσίας σέ βαθμονομημένη ὀγκομετρική φιάλη.

Τόσο ἡ ζυγισθεῖσα μάζα, ὅσο καί ὁ τελικός ὀγκος πρέπει νά μετροῦνται μέ τή μεγαλύτερη δυνατή ἀκρίβεια.

Δευτερογενές πρότυπο ὀγκομετρικό διάλυμα (Secondary volumetric standard). Παρασκευάζεται μέ διάλυση οὐσίας ἢ ἀραίωση πυκνοῦ διαλύματος περίπου στήν ἐπιθυμητή συγκέντρωση. Τό διάλυμα αὐτό προτυποποιεῖται μέ πρωτογενή πρότυπη οὐσία ἢ σταθμικά.

Τά συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα διαλύματα στήν ὀγκομετρική ἀνάλυση καθώς καί οἱ μέθοδοι προτυποποιήσεώς τους συνοψίζονται στόν Πίνακα IV. Στόν ἴδιο πίνακα ἀναφέρεται καί μιά μέθοδος ἐλέγχου τῆς συγκεντρώσεως τοῦ χρησιμοποιούμενου προτύπου διαλύματος¹⁵.

Πίνακας IV

Τά συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα πρότυπα διαλύματα

Διάλυμα ὀγκομετρήσεως	Συγκέντρωση	Προτυποποίηση ⁽¹⁾	Ἐλεγχος
NH ₄ SCN	0,1N	0,1N AgNO ₃ (Fe ³⁺)	0,1N I ₂
EDTA δινάτριον ἄλας	0,1N	Mn (μέλαν ἐριόχρωμα T)	Bi (πορτοκαλλόχρουν τῆς ξυλενόλης)
HCl	0,1N	Na ₂ CO ₃ (Ἐρυθρόν τοῦ μεθυλίου)	0,1N NaOH
	1N		1N NaOH
I ₂	0,1N	As ₂ O ₃ (Ἰωδιομετρία)	0,1N Na ₂ S ₂ O ₃
HClO ₄ σέ ὀξεικό ὄξύ	0,1N	KHP (κρυσταλλικό ἰώδες)	-
KMnO ₄	0,1N	Na ₂ C ₂ O ₄	0,1N Na ₂ S ₂ O ₃
AgNO ₃	0,1N	σταθμικῶς AgCl	0,1N HCl
NaOH	0,1N	KHP (φαινολοφθαλεΐνη)	0,1N HCl
	1N		1N HCl
Na ₂ S ₂ O ₃	0,1N	K ₂ Cr ₂ O ₇ (Ἰωδιομετρία)	0,1N I ₂
H ₂ SO ₄	1N	Na ₂ CO ₃ (Ἐρυθρόν τοῦ μεθυλίου)	1N NaOH

(1) Ἡ συγκέντρωση προσδιορίζεται μέ ἀκρίβεια 1-2% SRM τοῦ NBS ἢ παρόμοιες. Τό Mn καί τό Bi ὕφισταναί ὡς χημικῶς καθαρές οὐσίες.

Λεπτομερεῖς ὁδηγίες παρασκευῆς καί προτυποποιήσεως τῶν περισσοτέρων ἀπό τά ἀναφερόμενα στόν πίνακα IV προτύπων διαλυμάτων ἀναφέρονται ἢ σέ διδακτικά ἢ σέ εἰδικά συγγράμματα^{14,32-34}. Στό ἐμπόριο διατίθεται μιά μεγάλη ποικιλία προτύπων διαλυμάτων γιά ὀγκομετρικούς καί ἄλλους σκοπούς, σέ εἰδικές ἀμπούλες πού ὅταν ἀραιωθοῦν σέ ἕνα ὀρισμένο ὀγκο (συνήθως 1 c) παρέχουν μιά καθωρισμένη συγκέντρωση (π.χ. titrisols τῆς Merck). Τά προτυποποιημένα αὐτά διαλύματα ἔχουν σχετικά μεγάλο κόστος.

4.5. Πρότυπα ἀέρια

Τό συνεχῶς αὐξανόμενο ἐνδιαφέρον γιά τόν προσδιορισμό οὐσιῶν στήν ἀτμόσφαιρα ὁδήγησε στήν ἀνάγκη χρησιμοποίησεως προτύπων ἀερίων οὐσιῶν. Συνήθως χρησιμοποιοῦνται μίγματα ἀερίων οὐσιῶν καθορισμένης συστάσεως, σέ κυλίνδρους, γιά τήν βαθμονόμηση τῶν χρησιμοποιουμένων ὀργάνων. Τό κυριώτερο πρόβλημα στά ἀέρια πρότυπα δέν εἶναι ἡ παρασκευή τους (ἐξαιρετικῶς καθαρά ἀέρια καθωρισμένης συστάσεως) ἀλλά ἡ διατήρηση καί ἡ χρησιμοποίηση τῶν προτύπων, ὥστε νά ἀποφεύγονται οἱ προσμίξεις καί ἡ ἀλλοίωση τῆς συστάσεώς τους. Ἐτσι, πρὶν τήν παρασκευή τῶν προτύπων πρέπει νά ληφθοῦν ὑπόψη τά παρακάτω: (α). Τό εἶδος τῶν

κυλίνδρων ἀποθηκεύσεως (ἀτσάλι ἢ ἀλουμίνιο). (β). Τό ἐσωτερικό ἐπίστρωμα τοῦ κυλίνδρου. (γ). Ἡ κατασκευή τῆς βαλβίδας καί τοῦ μειωτήρα πίεσεως καί (δ). Τό σύστημα μεταφορᾶς τοῦ ἀερίου ἀπό τήν ὀβίδα⁽³⁵⁻³⁷⁾.

Τό NBS καί τό EPA (Environmental Protection Agency) παρέχουν μιά ποικιλία προτύπων ἀερίων γιά SO₂, NO, NO₂, CO, CH₄, C₃H₈ κ.λ.π.⁽³⁷⁾.

5. Ἐξέταση τῶν προτύπων οὐσιῶν ἀναφορᾶς σέ σχέση μέ τήν ἀναλυτική τεχνική πού χρησιμοποιοῦνται

5.1. Γενικά

Οἱ πρότυπες οὐσίες ἀναφορᾶς μποροῦν νά ἐξετασθοῦν ἀνάλογα μέ τήν ἀναλυτική τεχνική στήν ὅποια χρησιμοποιοῦνται ἢ ἀνάλογα μέ τήν ἐφαρμογή στήν ὅποια προορίζονται νά χρησιμοποιηθοῦν (ἀνόργανες, ὀργανικές ἢ ὀργανομεταλλικές ἐνώσεις, μέταλλα ἢ κράματα, ἀέρια, κλινική χημεία, ρύπανση περιβάλλοντος, ἀνάλυση νεροῦ, τροφίμων, φαρμάκων κ.λ.π.). Ἡ ἐξέτασή τους ἀνάλογα μέ τήν ἐφαρμογή, πού προορίζονται, θά πρέπει νά περιλάβει πολλές πρὶπτώσεις καί λεπτομέρειες, καί δέν μποροῦν νά ἀναφερθοῦν σ' αὐτό τό ἄρθρο. Θά δοθεῖ ὁμως ἡ σχετική βιβλιογραφία, ὥστε ὁ ἐνδιαφερόμενος νά

μπορεί να ενημερωθεί σχετικά.

Παρακάτω θα γίνει εξέταση των ΠΟΑ σε σχέση με την αναλυτική τεχνική, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στις συχνότερο χρησιμοποιούμενες τεχνικές.

5.2. Φασματοφωτομετρία υπεριώδους - όρατου (UV-Vis)

5.2.1. Γενικά

Η απορρόφηση του φωτός είναι από τις περισσότερες χρησιμοποιούμενες φυσικοχημικές παραμέτρους στην αναλυτική χημεία. Τα συστηματικά σφάλματα που παρατηρούνται κατά την χρησιμοποίηση των φασματοφωτομέτρων για την μέτρηση της απορροφήσεως μπορούν να διακριθούν σε συστηματικά σφάλματα του όργανου (παρασίτος ακτινοβολία, μη ακριβής ρύθμιση του εύρους σχισμής, της φωτομετρικής κλίμακας και του μήκους κύματος, μη γραμμικότητα του άνιχνευτού, μη παραλληλότητα του φωτός και πολλαπλές ανακλάσεις στην κυψελίδα, ή σταθερότητα για μικρά και μεγάλα χρονικά διαστήματα, τό σκοτεινό ρεύμα) και συστηματικά λειτουρ-

γικά σφάλματα, που προέρχονται από την ακατάλληλη τεχνική μετρήσεως και βαθμονομήσεως, χρησιμοποίηση ακατάλληλων προτύπων ουσιών ή διαλυτών, κυψελίδων, μη γραμμικότητα στη χρησιμοποιούμενη περιοχή συγκεντρώσεων, μεταβολές στην θερμοκρασία και pH, λανθασμένες ζυγίσεις κ.λ.π. (τά τυχαία σφάλματα ελαττώνονται με στατιστική επεξεργασία πολλών μετρήσεων)⁽³⁸⁻⁴⁰⁾.

Θά πρέπει να γίνεται διάκριση μεταξύ αρχικής βαθμονομήσεως, που γίνεται από τον κατασκευαστή (χαμηλά ή υψηλά πρότυπα τεχνικών χαρακτηριστικών του όργανου) και της βαθμονομήσεως που γίνεται από τον χειριστή στο εργαστήριο για να διατηρήσει το όργανο την αρχική του βαθμονόμηση⁽⁴¹⁾. Η ανάγκη της χρησιμοποίησης πρωτογενούς προτύπου απορροφήσεως (primary absorption standard) έγινε απαραίτητος από την εποχή της εισαγωγής των μηχανοποιημένων και αργότερα των αυτοματοποιημένων φασματοφωτομέτρων⁽⁴²⁾.

Στόν Πίνακα V δίδονται τα συνήθως παρουσιαζόμενα σφάλματα όργανου, οι επιδράσεις, ο τρόπος διορθώσεως των σφαλμάτων καθώς και το απαιτούμενο πρότυπο για την κάθε περίπτωση⁽³⁹⁾.

Πίνακας V

Σφάλματα στην φασματοφωτομετρία απορροφήσεως	Επίδραση	και προτεινόμενα πρότυπα έλεγχου	Θεραπεία	Πρότυπο
Εσφαλμένο εύρος σχισμής	Απώλεια φασματικής διαχωριστικότητας και διαπλάτυση της κορυφής απορροφήσεως. Εσφαλμένες μετρήσεις για μεγάλη περιοχή τιμών.		Ακριβής βαθμονόμηση	Ατμίο Βενζολίου (225-275 nm)
Εσφαλμένο μήκος κύματος	Μετατόπιση του μεγίστου του φάσματος		Ακριβής βαθμονόμηση	Φίλτρο Όλμίου ή διάλυμα Σαμαρίου
Έλλειψη παραλληλότητας φωτός και πολλαπλές ανακλάσεις	Εσφαλμένες τιμές απορροφήσεως		Κατάλληλη κατασκευή όργανου. Χρησιμοποίηση καταλλήλων κυψελίδων.	Διαλύματα διχρωμικού καλίου
Παρασίτος ακτινοβολία	Αποκλίσεις από τον νόμο του Beer. Μεταβολές στο σχήμα των φασμάτων απορροφήσεως		Κατάλληλη κατασκευή όργανου. Καθαρισμός οπτικών επιφανειών.	Ανθρακικό λίθιο (κάτω από 225 nm)
Έλλειψη γραμμικότητας της φωτομετρικής κλίμακας απορροφήσεως	Εσφαλμένες τιμές απορροφήσεως		Έλεγχος οπτικής στεγανότητας Κατάλληλη κατασκευή όργανου. Ακριβής βαθμονόμηση	Διαλύματα διχρωμικού καλίου

5.2.2. Πρότυπα βαθμονομήσεως

Τό καλύτερο πρότυπο απορροφήσεως είναι ένα φίλτρο όλμίου που παρουσιάζει πολλές στενές κορυφές σε όλο τό φάσμα υπεριώδους - όρατου (220-700 nm) και είναι σταθερό στο φώς, εύκολο και γρήγορο στη χρησιμοποίηση και δέν χρειάζεται τίποτε άλλο βοηθητικό⁽³⁸⁻⁴²⁾. Μερικά γυάλινα φωτομετρικά φίλτρα παρουσιάζουν κάποια σχετική αστάθεια⁽⁴³⁾.

Ειδικώς για την βαθμονόμηση των μονοχρωματόρων (κλίμακα επιλογής μήκους κύματος και κλίμακα επιλογής εύρους σχισμής) χρησιμοποιούνται στενές φασματικές γραμμές προτύπων πηγών φωτός των οποίων τό μήκος

κύματος είναι γνωστό με μεγάλη ακρίβεια. Έτσι, χρησιμοποιούνται λυχνίες έκκενώσεως αερίου (π.χ. λάμπα υδραργύρου, περιοχή 194-574 nm, πηγή H₂ ή D₂ (410-656 nm), πηγές Laser Xe-Ne ή Ar⁽⁴⁴⁾.

5.2.3. Διαλύματα βαθμονομήσεως

Γιά την βαθμονόμηση φασματοφωτομέτρων χρησιμοποιούνται συνήθως τά παρακάτω διαλύματα:

Διάλυμα χρωμικού καλίου: Διαλύονται 0,0400 g αναλυτικά καθαρού K₂CrO₄ σε 1l KOH 0,05M. Τό διάλυμα φυλάσσεται σε σκοτεινή γυάλινη φιάλη. Γιά την μέτρηση λαμβάνεται με σιφώνιο διάλυμα από την φιάλη, ώστε να μην άνακινείται τυχόν σχηματισθέν κατά την παραμονή

ίζημα. Για βαθμονόμηση κάτω από τὰ 260 nm τὸ διάλυμα εἶναι σταθερὸ γιὰ 6 μῆνες, ἐνῶ γιὰ βαθμονόμηση ἄνω τῶν 260 nm τὸ διάλυμα εἶναι σταθερὸ γιὰ 5 τουλάχιστο χρόνια. Οἱ ἀπορροφήσεις μετροῦνται σὲ κυψελίδα 1,000 cm ὡς πρὸς ἀπεσταγμένο νερὸ καὶ σὲ θερμοκρασία 25°C. Ἐὰ

πρέπει νὰ λαμβάνονται ἀπορροφήσεις μὲ σύμπτωση τιμῶν $\pm 0,003$ μονάδες ἀπορροφήσεως ὡς πρὸς τὶς τιμές τοῦ πίνακα VI. Μεγάλες διαφορὲς συνήθως ὀφείλονται σὲ κακὴ τοποθέτηση τοῦ μήκους κύματος ἢ παρουσία μεγάλης ποσότητας παρασίτου φωτός⁽⁴⁵⁾.

Πίνακας VI

Ἀπορροφήσεις διαλύματος χρωμικοῦ καλίου σὲ διάφορα μήκη κύματος (κυψελίδα 1,000 cm).

Μῆκος κύματος, nm	Ἀπορρόφηση	Μῆκος κύματος, nm	Ἀπορρόφηση	Μῆκος κύματος, nm	Ἀπορρόφηση
220	0,446	300	0,149	375	0,991
225	0,221	302.2	0,113	380	0,932
230	0,171	305	0,079	385	0,824
235	0,210	310	0,048	390	0,695
240	0,295	313.2	0,043	395	0,532
245	0,396	315	0,046	400	0,396
250	0,496	320	0,064	404.7	0,288
253.6	0,554	325	0,095	410	0,199
255	0,572	330	0,149	420	0,124
260	0,633	334.2	0,208	430	0,084
265	0,695	335	0,222	435.8	0,066
270	0,745	340	0,316	440	0,054
275	0,757	345	0,428	450	0,033
280	0,712	350	0,559	460	0,018
285	0,590	355	0,701	470	0,009
290	0,428	360	0,830	480	0,004
295	0,273	365	0,936	490	0,001
296,7	0,223	370	0,987	500	0,000

Διάλυμα διχρωμικοῦ καλίου: 0,60060 g ἀναλυτικὰ καθαρὸ $K_2Cr_2O_7$ διαλύονται σὲ 1,000 Kg H_2SO_4 0.05 M 100 g ἀπὸ τὸ διάλυμα αὐτὸ ἀραιώνονται μὲ διασποσταγμένο νερὸ στὸ 1,000 Kg. Τὸ λαμβανόμενο διάλυμα περιέχει 0,06006 διχρωμικοῦ καλίου σὲ 1000 g διαλύματος ($H_2SO_4=0.005$ M). Οἱ τιμές ἀπορροφήσεως τοῦ διαλύματος αὐτοῦ φαίνονται στὸν πίνακα VII⁽⁴⁰⁾.

Τὰ διαλύματα διχρωμικοῦ καλίου προτιμοῦνται ἀπὸ τὰ διαλύματα τοῦ χρωμικοῦ καλίου, διότι τὸ ἀλκαλικὸ περιβάλλον τοῦ δευτέρου διαλύματος προσβάλλει τὰ γυάλινα σκεῦη καὶ τὶς κυψελίδες, καὶ ἀπορροφᾷ CO_2 ἀπὸ τὴν ἀτμόσφαιρα. Τὰ παραπάνω διαλύματα δὲν ἔχουν ἐφαρμογὴ γιὰ μήκη κύματος κάτω ἀπὸ 230 nm.

Πίνακας VII

Τιμές ἀπορροφήσεως διαλύματος διχρωμικοῦ καλίου 0,06006 g Kg^{-1} σὲ 0,05 M H_2SO_4 στοὺς 21°C (κυψελίδα 1,000 cm).

Μῆκος κύματος, nm	Ἀπορρόφηση
235 (ἐλάχιστο) ⁽¹⁾	0,745
257 (μέγιστο) ⁽¹⁾	0,864
313 (ἐλάχιστο)	0,291
350 (μέγιστο)	0,640

(1) ἐλάχιστο καὶ μέγιστο στὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τοῦ διχρωμικοῦ καλίου.

Διάλυμα νικοτινικοῦ ὀξέος: Γιὰ βαθμονόμηση ὀργάνων σὲ μήκος κύματος κάτω τῶν 230 nm ἓνα πολὺ καλὸ πρότυπο διάλυμα εἶναι τὸ νικοτινικὸ ὀξύ. Ζυγίζονται 0,16399 g νικοτινικοῦ ὀξέος (NBS-SRM 148) καὶ διαλύονται σὲ 1,000 Kg HCl 1,0 M. 100 g τοῦ διαλύματος αὐτοῦ ἀραιώνονται μὲ διασποσταγμένο νερὸ στὸ 1,000 Kg δηλ. τὸ τελικὸ διάλυμα περιέχει 0,016399 g σὲ HCl 0,1 M. Ἡ τιμὴ ἀπορροφήσεως τοῦ διαλύματος αὐτοῦ στὰ 210 nm εἶναι 0,753 μονάδες ἀπορροφήσεως⁽⁴⁰⁾.

Διάλυμα πρασινοδυμίου: Στὴν περιοχὴ τοῦ ὄρατοῦ, γιὰ ἓνα εὐκόλο ἐλεγχὸ τῆς βαθμονομήσεως τοῦ μήκους κύματος τοῦ μονοχρωμάτορα, μπορεῖ νὰ χρησιμοποιηθεῖ ἓνα διάλυμα πρασινοδυμίου (Pr^{3+}) 0.10 M (μὲ διάλυση Pr_2O_3 σὲ HCl 1M), τὸ ὁποῖο παρουσιάζει τέσσερις κορυφές ἀπορροφήσεως στὴν περιοχὴ τοῦ ὄρατοῦ, ἢ μία δὲ εἶναι πολὺ στενὴ καὶ ἀκριβῶς στὰ 482 nm⁽⁴⁶⁾.

5.3. Φασματοφωτομετρία ὑπερύθρου

Στὴν φασματοφωτομετρία ὑπερύθρου ἡ μετρούμενη παράμετρος εἶναι πάλι ἡ ἀπορρόφηση καὶ γι'αὐτὸ δὲν διαφέρει οὐσιωδῶς ἀπὸ τὴν φασματοφωτομετρία ὄρατοῦ - ὑπεριώδους. Γιὰ τὴν βαθμονόμηση τοῦ ὄργανου χρησιμοποιεῖται λυχνία ὑδραργύρου (μὲ φασματικές γραμμὲς μέχρι 2,3 μm) ἢ γραμμὲς ἀπορροφήσεως διαφόρων ἀερίων ὅπως H_2O , CO_2 , NH_3 (περιοχὴ μέχρι 40 μm)⁽⁴⁴⁾. Συνήθως τὰ φασματοφωτόμετρα ὑπερύθρου βαθμονο-

μούνται με φίλμ πολυστυρενίου⁽⁴⁴⁾ ή με φίλτρο διδυμίου⁽⁴²⁾ ή με πρότυπο πολυαιθυλενίου⁽¹⁵⁾.

5.4. Φασματοφωτομετρία φθορισμού

Η φασματοφωτομετρία φθορισμού δέν ανήκει στις τεχνικές τών άπολύτων μετρήσεων. Σέ αντίθεση με τά φασματοφωτόμετρα άπορροφήσεως, τά φασματοφωτόμετρα φθορισμού είναι συνήθως όργανα άπλης δέσμης και συνεπώς άπαιτείται προσεκτική βαθμονόμηση για νά λαμβάνονται συγκρίσιμα άποτελέσματα σέ διαφορετικά έργαστήρια⁽³⁹⁾. Επίσης τά έμπορικά φθορισμόμετρα διαφέρουν σημαντικά στά τεχνικά χαρακτηριστικά και στήν εύαισθησία (πού είναι μεγαλύτερη από εκείνη τών φασματοφωτομέτρων άπορροφήσεως) και ποικίλουν από άπλά όργανα με φίλτρα μέχρι καταγραφικά λόγω εντάσεως (ratio recording) με σύστημα άνιχνεύσεως καταμετρητή φωτονίων. Άκόμα και του αύτου όργάνου ή εύαισθησία μεταβάλλεται με τόν χρόνο, λόγω παλαιώσεως τής λάμπας, άλλαγής τής άποκρίσεως του άνιχνευτή κ.λ.π. Τό όργανο πρέπει νά βαθμονομείται, ώστε νά έχει σταθερή και γνωστή εύαισθησία από μέρα σέ μέρα^(47,49).

Ένα ιδανικό πρότυπο για τήν φθορισμομετρία πρέπει νά έχει τής παρακάτω ιδιότητες: (α). Άκριβώς καθωρισμένο φάσμα διεγέρσεως και έκπομπής στήν ίδια περίπου φασματική περιοχή με τό προς άνάλυση δείγμα. (β). Μεγάλη κβαντική άπόδοση. (γ). Καλή φωτοχημική σταθερότητα, και (δ). Νά είναι άπαλλαγμένο από φθορίζουσες προσμίξεις⁽³⁹⁾.

Ένα καλό φθορισμετρικό πρότυπο είναι τό διάλυμα θειϊκής κινίνης σέ άραιό διάλυμα H₂SO₄. Όταν χρησιμοποιείται πρέπει νά λαμβάνονται ύπ' όψη τά έξής^(49,50): (α). Τό πρότυπο είναι χρήσιμο όταν γίνονται άναλύσεις για ούσιες πού παρουσιάζουν μέγιστα διεγέρσεως και έκπομπής στήν περιοχή 350 και 450 nm αντίστοιχα, (αυτά είναι τά χαρακτηριστικά μήκη κύματος τής κινίνης). (β). Τό διάλυμα είναι φωτοευαίσθητο και πρέπει νά φυλάσσεται σέ σκοτεινή φιάλη στό ψυγείο. (γ). Η θειϊκή κινίνη προσροφάται σέ γυάλινες επιφάνειες. (δ). Τά άραιά διαλύματα πρέπει νά είναι πρόσφατα (νά παρασκευάζονται από πυκνό διάλυμα παρακαταθήκης).

Διάλυμα παρακαταθήκης θειϊκής κινίνης: Διαλύονται 120,6 mg θειϊκής κινίνης (ένυδρος με δύο μόρια νερού) σέ H₂SO₄ 0,05 M και άραιώνεται στό 1 l με H₂SO₄ 0,05 M (παρασκευάζεται με άραίωση 2,7 ml H₂SO₄ 96% σέ 1 l νερού). Τό διάλυμα αυτό είναι 0,154 mM ως προς θειϊκή κινίνη, 0,308 mM ως προς κινίνη ή 100,0 ppm ως προς κινίνη. Φυλάσσεται σέ σκοτεινή φιάλη στό ψυγείο. Άραιό διάλυμα θειϊκής κινίνης παρασκευάζεται τήν ώρα πού θά χρησιμοποιηθεί με άραίωση του διαλύματος παρακαταθήκης με H₂SO₄ 0,05 M. Συνήθως χρησιμοποιείται διάλυμα 0,1 ppm κινίνης⁽⁴⁹⁾.

Με τήν καθημερινή βαθμονόμηση του φθορισμομέτρου ρυθμίζεται ή εύαισθησία του όργάνου, ώστε τό ίδιο πρότυπο νά δίνει τό ίδιο σήμα άνεξάρτητα από τό χρόνο. Έτσι λαμβάνονται άποτελέσματα πού είναι δυνατό νά συγκριθούν από μέρα σέ μέρα.

Η βαθμονόμηση του φασματοφθορισμομέτρου για τήν περιοχή 300-700 nm επιτυγχάνεται με τέσσερεις φθορίζουσες ούσιες (τετραφαινυλοβουταδιένιο, ροδαμίνη Β, π-

τετραφαινύλιο και θειϊκή κινίνη), πού έχουν έπικαλυπτόμενα φάσματα. Για πρακτικούς σκοπούς, οι ούσιες αυτές φέρονται στό έμπόριο με τήν μορφή στερεών πολυμερών διαλυμάτων σέ σχήμα κυπελίδας. Διαλύματα τών παραπάνω ούσιών (και πολλών άλλων πολυκυκλικών ύδρογονανθράκων) παρασκευάζονται εύκολα με άκρυλικό συμπολυμερές σέ διάφορες συγκεντρώσεις. Φθορισμομετρικά πρότυπα είναι διαθέσιμα από τής Έταιρείες Starna, Hopkins and Williams. Λεπτομέρειες για τήν βαθμονόμηση τών όργάνων και για τήν λήψη φασμάτων διεγέρσεως και έκπομπής άναφέρονται στήν βιβλιογραφία^(39,40).

Επίσης στή περίπτωση τών φασματοφωτομέτρων φθορισμού είναι άνάγκη νά βαθμονομηθούν και ό μονοχρωμάτορας διεγέρσεως και ό μονοχρωμάτορας έκπομπής με φασματικές γραμμές λυχνιών, φίλτρα όλμίου, διαλύματα σαμαρίου κ.λ.π.^(39,51).

Στή περίπτωση τής χημειοφωταύγειας πρέπει νά γίνονται άπόλυτες μετρήσεις φωτός. Η βαθμονόμηση τών άνιχνευτών (φωτοπολλαπλασιαστών) θά πρέπει νά γίνεται για όλη τή μελετούμενη περιοχή του φάσματος. Χρησιμοποιούνται τά άκτινόμετρα (πρότυπα φωτός, light standards) είτε με όξαιλικό σίδηρο είτε με λουμινόλη (ύγρο πρότυπο φωτός)⁽⁵¹⁾.

5.5. Φλογοφωτομετρία.

Χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι βαθμονομήσεως, όταν πρόκειται νά ληφθούν ποσοτικά άποτελέσματα⁽¹⁴⁾ (καμπύλη άναφοράς, προσθήκη γνωστής ποσότητας, έσωτερικό πρότυπο). Σέ όλες τής περιπτώσεις άπαιτούνται άναλυτικά καθαρές ούσιες ή πρότυπες ούσιες άναφοράς (συνήθως χλωριούχες και άνθρακικές ένώσεις και όξειδια), όταν υπάρχουν. Συνήθως οι ούσιες ξηραίνονται, ζυγίζονται με άκρίβεια και διαλύονται στόν κατάλληλο διαλύτη. Άν ή χρησιμοποιούμενη ούσία δέν είναι πρότυπη, άπαιτείται προτυποποίηση του διαλύματος με όγκομετρική ή σταθμική μέθοδο⁽⁵³⁾.

Στό έμπόριο κυκλοφορούν προτυποποιημένα πυκνά διαλύματα άλάτων γνωστής συγκεντρώσεως, τά όποια όταν άραιωθούν κατάλληλα χρησιμοποιούνται για τήν βαθμονόμηση τών φλογοφωτομέτρων.

Τά χλωριούχα άλατα του Na, K, Rb, Cs, τά άνθρακικά άλατα του Li, Sr, Ca, και Ba και τό όξειδιο του Mg είναι κατάλληλες ούσιες για τήν παρασκευή φλογοφωτομετρικών προτύπων. Τά άνθρακικά άλατα και τό όξειδιο διαλύονται σέ HCl, γίνεται έξάτμιση μέχρι ξηρού για τήν άπομάκρυνση του όξέος και άναδιαλύονται στό νερό^(31,54,55).

5.6. Φασματοφωτομετρία άτομικής άπορροφήσεως.

Η φασματοφωτομετρία άτομικής άπορροφήσεως (ΦΑΑ) μετά τής τελευταίες εξελίξεις (άναλύσεις στερεών δειγμάτων, τεχνική άφλόγου άτομικής άπορροφήσεως, ίχνοανάλυση στήν περιοχή rrb κ.λ.π.), έγινε μιά εύρέως άποδεκτή και χρησιμοποιούμενη τεχνική κυρίως για τόν προσδιορισμό μετάλλων, ώρισμένων άμετάλλων, άνιόντων και άκόμα όργανικών ούσιών με ποικιλία έφαρμογών στις άναλύσεις ύδάτων, στήν ρύπανση του περιβάλλοντος στά τρόφιμα, στήν κλινική χημεία κ.λ.π.^(18,56,57).

Λόγω τής μεγάλης εύαισθησίας τής μεθόδου, όλες οι χρησιμοποιούμενες ουσίες (άλατα, μέταλλα, όξεία, οργανικοί διαλύτες) πρέπει να είναι εξαιρετικής καθαρότητας, μεγαλύτερας τών αναλυτικά καθαρών ουσιών. Για ανάλυση στην περιοχή ppm χρησιμοποιούνται τά άκρως καθαρά αντιδραστήρια (π.χ. τά Specpure, Suprapur, Ultrex κ.λ.π.) (24,25,27,28,57)

Οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τήν παρασκευή προτύπων διαλυμάτων είναι συνήθως ειδικά άλατα, όξείδια, άνθρακικά άλατα και μέταλλα. Πρίν ζυγισθούν τά μέταλλα πλένονται με αιθέρα για τήν απομάκρυνση τυχόν λιπαρών ουσιών. Στο εμπόριο διατίθενται από διάφορες Έταιρείες (Merck, Carlo Erba, Fisher, κ.λ.π.) πυκνά πρότυπα διαλύματα (συνήθως 1000 ppm) για μεγάλη ποικιλία στοιχείων. Μεγάλη σημασία για τήν συντήρηση τών διαλυμάτων έχει τό είδος τής φιάλης αποθηκείσεως (γυάλινη ή πλαστική).

Στόν Πίνακα VIII παρέχονται συνοπτικές πληροφορίες για τήν παρασκευή προτύπων διαλυμάτων για τήν ΦΑΑ⁽⁵⁶⁾.

Πίνακας VIII

Πρότυπα διαλύματα αναφοράς για τήν ΦΑΑ

Στοιχείο	Χημική ουσία	Διαλύτης (άρχικός) ⁽¹⁾	Διαλύτης (για συμπλήρωση)
Ag	AgNO ₃	H ₂ O	1% HNO ₃
Al	Al	1+1 HCl	1% HCl
As	As ₂ O ₃	20% KOH	1% H ₂ SO ₄
Au	Au	βασ. ύδωρ	1% HCl
Ba	BaCO ₃	1+1 HCl	1% HCl
Bi	Bi	1+1 HNO ₃	2% HNO ₃
Ca	CaCO ₃	π. HCl	H ₂ O
Cd	Cd	1+1 HCl	1% HCl
Co	Co	1+1 HCl	1% HCl
Cr	K ₂ CrO ₄	H ₂ O	H ₂ O
Cu	Cu	1+1 HNO ₃	1% HNO ₃
Fe	Fe	1+1 HNO ₃	H ₂ O
Hg	HgO	1+1 HCl	H ₂ O
K	KCl	H ₂ O	H ₂ O
Li	Li ₂ CO ₃	1+1 HCl	H ₂ O
Mg	Mg	1+1 HCl	1% HCl
Mn	Mn	1+1 HNO ₃	1% HCl
Na	NaCl	H ₂ O	H ₂ O
Ni	Ni	1+1 HNO ₃	1% HNO ₃
Pb	Pb(NO ₃) ₂	1% HNO ₃	1% HNO ₃
Pt	Pt	βασ. ύδωρ	1% HCl
Sb	K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ .		
	1/2 H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Se	Se	π. HNO ₃	10% HCl
Sn	Sn	π. HCl	H ₂ O
Sr	Sr(NO ₃) ₂	1% HNO ₃	1% HNO ₃
Ti	Ti	1+1 HCl	1% HCl
V	V	π. HNO ₃	1% HNO ₃
W	Na ₂ WO ₂ ·2H ₂ O	1% NaOH	1% NaOH
Zn	Zn	1+1 HCl	1% HCl
Zr	Zr	HF	2% HF

(1). 1+1 = 1 όγκος π. HCl ή π. HNO₃ και 1 όγκος ύδατος.

5.7. Πεχαμετρία - Ποτενσιομετρία - Έκλεκτικά Ήλεκτρόδια

5.7.1. Βαθμονόμηση πεχαμέτρων

Η συγκέντρωση τών ιόντων ύδρογόνου είναι μία παράμετρος με τεράστιο φυσικοχημικών ενδιαφέρον, αλλά δέν υπάρχει πρακτικός τρόπος άπ' εύθείας μετρήσεως τής. Τά συνήθως χρησιμοποιούμενα ήλεκτρόδια ύάλου για τήν μέτρηση τής όξύτητας ανταποκρίνονται στην ενεργότητα τών ιόντων ύδρογόνου και όχι στην συγκέντρωσή τους. Στή καθημερινή πράξη, για τήν μέτρηση τής όξύτητας ενός διαλύματος χρησιμοποιείται τό ήλεκτρόδιο ύάλου σε συνδυασμό με ένα ήλεκτρόδιο αναφοράς^(58,59).

Στόν Πίνακα IX δίδονται οι τιμές pH για πρότυπα διαλύματα pH του NBS σε διάφορες θερμοκρασίες. Για πρακτική χρήση και λόγω του γενικού ενδιαφέροντος τών διαλυμάτων αυτών, δίδονται όδηγίες παρασκευής τους. Για μετρήσεις άκριβείας προτιμούνται πρότυπες ουσίες σύμφωνα με τίς προδιαγραφές του NBS⁽⁶⁰⁾

Κιτρικά 0,05 m: Διαλύονται 11,41 g δισόξινου κιτρικού καλίου (ξηραμένου στους 80°C για 1 h) σε νερό και άραιώνονται στό 1 l.

Φθαλικά 0,05 m: Διαλύονται 10,12 g όξινου φθαλικού καλίου στό νερό και άραιώνονται στό 1 l.

Φωσφορικά (1+1): Διαλύονται 3,388 g δισόξινου φωσφορικού καλίου (KH₂PO₄) και 3,533 g άνύδρου μονόξινου φωσφορικού νατρίου (Na₂HPO₄) στό νερό και άραιώνονται στό 1 l. Πρίν τή ζύγιση, τά δύο άλατα ξηραίνονται για 2 h στους 110-130°C. Η συγκέντρωση είναι 0,02500 για τό κάθε άλας.

Φωσφορικά (1+1): Διαλύονται 1,179 g δισόξινου φωσφορικού καλίου και 4,302 g άνύδρου μονόξινου φωσφορικού νατρίου στό νερό και άραιώνονται στό 1 l. Τά δύο άλατα ξηραίνονται όπως προηγουμένως. Οι συγκεντρώσεις για τά δύο άλατα είναι 0,008695 m KH₂PO₄ - 0,03043 m Na₂HPO₄, δηλαδή αναλογία 1:3,5.

Βόρακας 0,01 m: Διαλύονται 3,80 g βόρακα (Na₂B₄O₇·10H₂O) σε νερό άπαλλαγμένο CO₂ και άραιώνονται στό 1 l.

Άνθρακικά (1+1): Διαλύονται 2,092 g όξινου άνθρακικού νατρίου και 2,640 g άνθρακικού νατρίου σε νερό άπαλλαγμένο CO₂ και άραιώνονται στό 1 l. Μόνο τό άνθρακικό νάτριο ξηραίνεται στους 270° C για μία ώρα. Οι συγκεντρώσεις είναι 0,02500 m για κάθε άλας.

Τά παραπάνω διαλύματα είναι πρωτογενή πρότυπα. Τό ρυθμιστικό διάλυμα τετραοξαλικού είναι δευτερογενές πρότυπο και παρασκευάζεται με διάλυση 12,61 g τετραοξαλικού καλίου [(KH₃(C₂O₄)₄·2H₂O) στο νερό και άραίωση στό 1l. Τό άλας δέν πρέπει να θερμαίνεται άνω τών 60°C. Η συγκέντρωσή του είναι 0,05 m. Τό κεκορεσμένο διάλυμα Ca(OH)₂ στους 25°C δίδει pH 12,454 και είναι χρήσιμο δευτερογενές πρότυπο για βαθμονόμηση πεχαμέτρων με ψηλό pH⁽⁵⁹⁾.

Τό τρίτο δεκαδικό ψηφίο στις τιμές pH του Πίνακα IX είναι περιωρισμένης άξίας προκειμένου για μετρήσεις με συνηθισμένα πεχάμετρα. Καλό είναι τό πεχάμετρο να ρυθμίζεται με ένα ή δύο πρότυπα pH, σε καθωρισμένη

Πίνακας IX
Τιμές pH προτύπων διαλυμάτων του NBS

°C	Τετραοξα- λικό (0,05 m) ⁽¹⁾	Κιτρικά (0,05 m)	Φθαλικά (0,05 m)	Φωσφορικά (1+1)	Φωσφορικά (1+3,5)	Βόρακας (0,01 m)	Ανθρακικά (1+1)
0	1,666	3,863	4,003	6,984	7,534	9,464	10,317
5	1,668	3,840	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245
10	1,670	3,820	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179
15	1,672	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118
20	1,675	3,788	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062
25	1,679	3,776	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012
30	1,683	3,766	4,015	6,853	7,400	9,139	9,966
35	1,688	3,759	4,024	6,844	7,389	9,102	9,925
38	1,691	-	4,030	6,840	7,384	9,081	-
40	1,694	3,753	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889
45	1,700	3,750	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856
50	1,707	3,749	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828
55	1,715	-	4,075	6,834	-	8,985	-
60	1,723	-	4,091	6,836	-	8,962	-
70	1,743	-	4,126	6,845	-	8,921	-
80	1,766	-	4,164	6,859	-	8,885	-
90	1,792	-	4,205	6,877	-	8,850	-
95	1,806	-	4,227	6,886	-	8,833	-

(1). m = molality = mol/L ουσίας ανά χιλιόγραμμο διαλύτου.

θερμοκρασία^(14,60). Η τιμή του εξεταζομένου διαλύματος πρέπει να μην απέχει περισσότερο της μιάς πεχαμετρικής μονάδας από το pH του προτύπου, ή καλύτερα να βρίσκεται μέσα στην περιοχή pH των χρησιμοποιούμενων προτύπων βαθμονομήσεως. Τά παραπάνω πρότυπα διαλύματα pH είναι μεγάλης αξιοπιστίας, εύχρηστα και έχουν χαμηλό κόστος όταν παρασκευάζονται στο εργαστήριο.

Παρά το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις μετρήσεως του pH δεν υπάρχει κανένα πρόβλημα, υπάρχει διαφωνία για ένα νέο όρισμό του pH. Ειδικότερα, συζητείται η καθιέρωση διαλύματος 0,0500 m όξινου φθαλικού καλίου ως απλό πρότυπο διάλυμα ρυθμίσεως της κλίμακας pH, αντικαθιστώντας την πρότυπη κλίμακα pH που καθορίζεται με πολλαπλά ρυθμιστικά διαλύματα⁽⁶¹⁾.

5.7.2 Ανάλυση με έκλεκτικά ηλεκτρόδια

Η βαθμονόμηση των ανιχνευτών (sensors) έκλεκτικών ηλεκτροδίων περιλαμβάνει την έκλογή των καταλλήλων προτύπων ουσιών και την έκλογή της καταλλήλου μεθόδου προτυποποίησης. Η ποικιλία των έκλεκτικών ηλεκτροδίων δεν επιτρέπει λεπτομερή εξέταση κάθε ηλεκτροδίου χωριστά. Στην καθημερινή πράξη, τα έκλεκτικά ηλεκτρόδια βαθμονομούνται με πρότυπα διαλύματα, που παρασκευάζονται με διαδοχική αραίωση ενός πυκνού προτύπου διαλύματος. Το πυκνό διάλυμα παρασκευάζεται συνήθως από αναλυτικά καθαρό άλας, που να δίσταται πλήρως στο νερό. Πρόσφατα άρχισαν να χρησιμοποιούνται ρυθμιστικά διαλύματα ιόντων που βασίζονται σε ισορροπίες συμπλόκων ή διαλυτότητας. Η κολουμετρία

χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση έκλεκτικών ηλεκτροδίων ιωδιούχων, βρωμιούχων και αργύρου^(62,63).

5.8 Βολταμετρία - Πολαρογραφία

Στην βολταμετρία (πολαρογραφία), οι απαιτήσεις για πρότυπες ουσίες είναι διαφορετικές από αυτές της ποτενσιομετρίας και αυτό οφείλεται στον διάφορο χαρακτήρα του ανιχνευτή. Τα ηλεκτρόδια της βολταμετρίας είναι γραμμικοί μετατροπείς του σήματος. Οι πρότυπες ουσίες χρησιμοποιούνται μερικώς για τον καθορισμό της κλίμακας δυναμικού, ειδικώς στην περίπτωση υδατικών διαλυμάτων, και μερικώς για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων σε δείγματα άγνωστου συγκεντρώσεως. Η καθαρότητα των προτύπων ουσιών επιβάλλεται να είναι μεγαλύτερη στην βολταμετρία από ότι στην ποτενσιομετρία, διότι η ακρίβεια των πολαρογραφικών μεθόδων είναι μεγαλύτερη^(14,62).

Η βαθμονόμηση της κλίμακας δυναμικού σε διάφορα μέσα είναι εξαιρετικά σημαντική για τον καθορισμό του ήμισους κύματος, διότι η παράμετρος αυτή αποτελεί το κριτήριο ταυτότητας των ουσιών. Συνήθως για την βαθμονόμηση της κλίμακας δυναμικού χρησιμοποιείται το ζεύγος ρουβιδίου-ρουβιδίου (I). Για την μέτρηση της σταθεράς κυψελίδας του όργανου χρησιμοποιείται το σύστημα σιδηρο-σιδηροκυανίου και ο-διανισιδίνη. Για την ποσοτική εκτίμηση πολαρογραφικών δεδομένων χρησιμοποιούνται κατά το δυνατόν πρότυπα της αυτής συστάσεως με το δείγμα. Τουτο ισχύει για όλες τις μεθόδους αναλύσεως και επιδιώκεται όπου είναι δυνατόν. Μερικές πρότυπες ουσίες για πολαρογραφικές μεθόδους

έχουν παρασκευαστεί από τό NBS^(62,64).

5.9. Αγωγιμομετρία

Τά αγωγιμόμετρα είναι σχετικά φθηνά, άπλά και συνήθως φορητά όργανα, πού χρησιμοποιούνται για τόν

έλεγχο τής αγωγιμότητας ύδατικών διαλυμάτων καί στόν έλεγχο τής ρυπάνσεως τού νερού. Τό αγωγιμόμετρο ρυθμίζεται συνήθως μέ χρησιμοποίηση προτύπων διαλυμάτων KCl. Στόν Πίνακα X δίδεται ή αγωγιμότητα προτύπων διαλυμάτων KCl^(16,19).

Πίνακας X
Ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα προτύπων διαλυμάτων KCl.

Συγκέντρωση, M	Τρόπος παρασκευής 20°C	t, °C	Ειδική αγωγιμότητα, μmho / cm
0,1000	7,4365 g KCl/l,	0	7,138
		18	11,167
		25	12,856
0,0100	0,744 g KCl/l	0	0,773
		18	1,220
		25	1,408
0,00100	Αραίωση τού διαλύματος 0,01 M, 10 φορές.	25	0,147

5.10. Κουλομετρία

Η κουλομετρία βασίζεται στήν μέτρηση τού αριθμού τών Coulombs (C), δηλαδή στήν μέτρηση τής ποσότητας ήλεκτρισμού, πού είναι τό γινόμενο δύο άπολύτως καθωρισμένων ποσοτήτων - τού Ampere καί τού sec. Η κουλομετρική άνάλυση, σέ αντίθεση μέ τήν πολαρογραφία, άπαιτεί τήν πλήρη ήλεκτρόλυση τού δείγματος (άπόδοση ρεύματος 100%). Τό βάρος τού δείγματος, ύπολογίζεται μέ βάση τόν νόμο τού Faraday άπ' εϋθείας άπό τήν ποσότητα ήλεκτρισμού (αριθμό τών Coulombs). Συνεπώς δέν άπαιτείται άναφορά ή συσχέτιση μέ βάση προτύπων ουσιών. Για τόν λόγο αυτό ή κουλομετρία είναι άπόλυτη μέθοδος καί αυτό τό χαρακτηριστικό τής τήν καθιστά μοναδική μεταξύ τών άλλων ήλεκτροχημικών τεχνικών. Πρότυπο στήν κουλομετρία είναι ή σταθερά τού Faraday^(14,65).

5.11. Η σταθερά τού Faraday ως άναλυτικό πρότυπο.

Η σταθερά τού Faraday, F, όρίζεται ως ή ποσότητα ήλεκτρισμού πού παράγεται κατά τήν δίοδο 1 mol ήλεκτρονίων, δηλαδή τό γινόμενο τής σταθεράς Avogadro καί τού φορτίου ενός ήλεκτρονίου (ή πρωτονίου) $6,023 \times 10^{23} \text{ e/mol} \times 1,6021 \times 10^{-19} \text{ c/e}$. Η σταθερά τού Faraday έχει προσδιοριστεί ήλεκτροχημικά καί είναι $96.487,2 \text{ A.s.mol}^{-1}$ μέ άβεβαιότητα 18 ppm. Επίσης έχει προσδιοριστεί φυσικώς καί είναι $96.486,7 \text{ A.s.mol}^{-1}$ μέ άβεβαιότητα 5 ppm καί ή τιμή αυτή είναι κατά 5 ppm καλύτερη άπό τήν άβεβαιότητα τού σχετικού ατομικού βάρους τού άργύρου, τό όποίο είναι τό χρησιμοποιούμενο χημικό καί ήλεκτροχημικό πρότυπο (πρότυπο ατομικό βάρος)^(61,66).

Συνεπώς ή σταθερά Faraday είναι τουλάχιστο τόσο καλό πρότυπο, όσο ένα πειραματικό πρότυπο σάν τόν άργυρο καί έχει τό πλεονέκτημα ότι είναι περισσότερο χρήσιμο καί πρακτικό. Ακόμα είναι γνωστό ότι ή F έχει καλύτερη ακρίβεια άπό τά περισσότερα σχετικά βάρη τών

στοιχείων. Εικοσιτρία μόνο στοιχεία έχουν ακρίβεια σχετικού ατομικού βάρους καλύτερη άπό αυτή τού άργύρου, ενώ τά υπόλοιπα στοιχεία έχουν χειρότερη. Η σταθερά Faraday είναι καλύτερο πρότυπο άπό άλλες πρότυπες ουσίες, όπως π.χ. Na₂CO₃, σουλφαμικό όξύ, K₂Cr₂O₇, Zn, Cu, καί Hg καί άλλα συνήθη χημικά πρότυπα^(66,68).

Η κουλομετρία καί ιδιαίτερα ή άμπεροστατική κουλομετρία (ampereostatic coulometry) είναι μία τεχνική πού είναι ικανή νά δίδει άποτελέσματα ύψηλης άξιοπιστίας καί ακρίβειας. Μέ τήν κουλομετρία οι χημικές πρότυπες ουσίες (μέ τις δυσκολίες παρασκευής καί χρησιμοποίησης πού παρουσιάζουν) αντικαθίστανται άπό ένα καλό πρότυπο, τήν σταθερά τού Faraday, ή μέ άλλα λόγια τό ήλεκτρόνιο. Η σταθερά Faraday κατέστη διεθνές πρότυπο⁽⁶⁸⁾.

Τό NBS χρησιμοποιεί τήν κουλομετρία ύψηλης ακρίβειας (0,001 %) για τόν καθωρισμό τής ποιότητας ουσιών ή στοιχείων πού χρησιμοποιούνται ως πρότυπες ουσίες άναφοράς. Έχει επίσης άναφερθεί ακρίβεια κουλομετρικών όγκομετρήσεων τής τάξεως τού 1 ppm (0,0001 %)⁽⁶⁹⁾. Σήμερα ή κουλομετρία αντικαθιστά τις κλασσικές μεθόδους χημικής άναλύσεως (σταθμική, όγκομετρική άνάλυση) για τήν προτυποποίηση ουσιών^(12,22).

5.12. Χρωματογραφική άνάλυση καί άλλες τεχνικές

Από τις χρωματογραφικές μεθόδους άναλύσεως ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν ή άέριος-ύγρη χρωματογραφία (ή όποια θεωρείται παγκοσμίως άποδεκτή μέθοδος)⁽¹⁾ καί ή ύγρη χρωματογραφία ύψηλης πιέσεως. Οι χρόνοι ή όγκοι κατακρατήσεως (retention times or volumes), πού άποτελούν κριτήριο ταυτοποίησης ουσιών, έξαρτώνται άπό τις φυσικοχημικές παραμέτρους τής συσκευής (στατική φάση, κινητή φάση, ύλικό πληρώσεως, διαστάσεις καί ύλικό σπηλών, τρόπος πληρώσεως σπηλών κ.λ.π.). Στή χρωματογραφική άνάλυση τό ενδιαφέρον για τήν προτυποποίηση δέν συγκεντρώνεται στις πρότυπες ουσίες, αλλά στις φυσικοχημικές παραμέτρους τής συσκευής^(70,71).

Υπάρχουν πρότυπες ουσίες και για άλλες όχι τόσο εύρεως χρησιμοποιούμενες τεχνικές, όπως π.χ. φασματοσκοπία μάζης, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, φασματοσκοπία έκπομπής, φασματοσκοπία ή φθορισμομετρία ακτίνων Χ, πολαριμετρία, ραδιοχημεία κ.λ.π., αλλά ο χώρος δεν επιτρέπει την αναφορά τους. Διάφορες Έταιρείες, εκτός από το NBS, παρέχουν μία ποικιλία προτύπων ουσιών για διάφορες τεχνικές και ποικιλία εφαρμογών⁽⁷²⁻⁷⁹⁾.

6. Πρότυποι μέθοδοι αναλύσεως - οργανισμοί προτυποποίησης.

Για διάφορες εφαρμογές, π.χ. για τον έλεγχο της ποιότητας υλικών ή προϊόντων, αναλύσεις υδάτων, την κλινική χημεία, την ρύπανση της ατμόσφαιρας, την ανάλυση τροφίμων κ.λ.π., διάφοροι οργανισμοί ιδιωτικοί ή κρατικοί έχουν προτυποποιήσει ολόκληρη την αναλυτική μεθοδολογία (δειγματοληψία, όργανα και σκεύη, μετρήσεις, έκφραση αποτελεσμάτων κ.λ.π.) και έχουν εκδώσει πρότυπες μεθόδους αναλύσεως (Standard methods of chemical analysis).

Η ASTM (American Society for Testing and Materials) έχει εκδώσει 46 τόμους με πρότυπες μεθόδους για αναλύσεις, προσδιορισμούς και δοκιμασίες για μεγάλη ποικιλία υλικών και προϊόντων (μέταλλα, κράματα, καύσιμα, τσιμέντα, κεραμικά, πετρελαιοειδή, χρώματα, υφάσματα, πλαστικά, νερό, ατμόσφαιρα, γενικές μεθόδους δοκιμασίας κ.λ.π.)^(80,81).

Για τις αναλύσεις υδάτων έχουν εκδοθεί ειδικά βιβλία με καθωρισμένη μεθοδολογία από την American Public Health Association⁽¹⁹⁾ από την EPA (Environmental Protection Agency, USA)⁽¹⁶⁾ και την ASTM^(82,83). Ο Διεθνής

Οργανισμός Τυποποίησης, ISO, (International Organization for Standardization), έχει ιδρύσει επιτροπή για την σύνταξη προτύπων για τις αναλύσεις νερού^(83,84).

Στην Ελλάδα ο ΕΛΟΤ έχει εκδώσει μέχρι σήμερα περίπου 600 σχέδια προτύπων ή πρότυπα, όρισμένα από τα οποία αφορούν αναλύσεις χημικών προϊόντων, προσδιορισμούς ουσιών στα πόσιμα και βιομηχανικά νερά και την ρύπανση της ατμόσφαιρας^(85,86).

Για τις αναλύσεις τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών έχει εκδοθεί ειδικός τόμος από την Association of Official Analytical Chemists (AOAC)⁽⁸⁶⁾, την Food and Drug Administration (FDA)⁽⁸⁷⁾, την International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)⁽⁸⁸⁾, και την World Health Organisation (WHO)⁽⁸⁹⁾.

Έχει εκδοθεί πεντάτομο έργο, για μεγάλη ποικιλία χημικών αναλύσεων, από τον εκδοτικό οίκο D. Van Nostrand Co^(90,91).

7. Βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων

Για την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων ένα όργανο πρέπει να χρησιμοποιείται από εκπαιδευμένο προσωπικό, που εφαρμόζει γενικά παραδεκτές αναλυτικές διαδικασίες. Κάθε όργανο δεν είναι απαραίτητο να βαθμονομείται πριν από κάθε χρήση. Επιβάλλεται όμως η βαθμονόμηση κατά τακτά χρονικά διαστήματα με την χρησιμοποίηση γενικά παραδεκτών προτύπων.

Η συχνότητα βαθμονόμησης για μερικώς εύρεως χρησιμοποιούμενα αναλυτικά όργανα δίδεται στον Πίνακα XI. Η συχνότητα βαθμονόμησης εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου οργάνου καθώς και από την επιθυμητή αξιοπιστία των αποτελεσμάτων⁽¹⁶⁾.

Πίνακας XI
Συχνότητα έλεγχου της βαθμονόμησης διαφόρων αναλυτικών οργάνων

Όργανο	Συχνότητα έλεγχου	Τρόπος έλεγχου
Πεχάμετρο	ώραίως ή ημερησίως	Διαλύματα pH 4,7,10.
Όργανα μετρήσεως σημείου τήξεως	1 φορά τό μήνα	Πρότυπα αναφοράς γνωστού σημείου τήξεως
Φασματοφωτόμετρο όρατου - υπεριώδους	1 φορά τό μήνα	Διάλυμα χρωμικού ή διχρωμικού καλίου
Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (IR)	Ανά 4 μήνες	Πρότυπο πολυαιθυλενίου
Φασματοφωτόμετρο υγρού σπινθηριστού	Ανά 4 μήνες	Πρότυπα ακτινοβολίας εντός υαλίνων φιαλιδίων
Αναλυτικός ζυγός	Ανά 6 μήνες	Πρότυπα σταθμά
Φασματοφθορισμόμετρο	Ανά 6 μήνες	Πρότυπα φθορισμού
Αέριος χρωματογραφία	Εξαρτάται από την συχνότητα χρησιμοποιήσεως της στήλης	Διαχωριστότητα μιγμάτων έλεγχου και δειγμάτων αναφοράς.

8. Προτυποποίηση της αναλυτικής μεθοδολογίας

Η προτυποποίηση των αναλυτικών τεχνικών δεν πρέπει να περιορίζεται μόνο σε όρισμένους παράγοντες ή στάδια της αναλυτικής μεθοδολογίας. Η δειγματοληψία, ή αποθήκευση των δειγμάτων καθώς και η προετοιμασία του

δείγματος για ανάλυση είναι τα πρώτα και βασικά στάδια της αναλύσεως. Ειδικότερα ο τρόπος δειγματοληψίας και η συντήρηση του δείγματος (αποθήκευση) μέχρι την στιγμή της αναλύσεως έχει καθωριστική σημασία για τον προσδιορισμό διαφόρων συστατικών στο νερό. Για τό λόγο αυτό καθωριστήκαν αυστηρές οδηγίες δειγματοληψίας^(91,16).

Προκειμένου για αναλύσεις με βιολογική σημασία (π.χ. ενζύμων, γλυκόζης, άσκορβικού όξέος κ.λ.π.) στον όρό, ή καθυστέρηση τής αναλύσεως πέραν ενός όρισμένου όριου οδηγεί στήν λήψη πλάσματικών άποτελεσμάτων, έστω και άν ή χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι πρότυπη.

Σέ περιπτώσεις προσδιορισμού ίχνοστοιχείων για τήν λήψη άξιοπίστων άποτελεσμάτων επιβάλλεται και ή προτυποποίηση του περιβάλλοντος (καθωρισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πιέσεως, ύγρασίας, άερας απαλλαγμένος από ίχνη διαφόρων ουσιών κ.λ.π.)^(15,21).

Η προτυποποίηση πρέπει να άφορά και τό στάδιο τής έπεξεργασίας των δεδομένων και τής έρμηνείας των άποτελεσμάτων⁽¹⁰¹⁾. Οί κυριώτερες αναλυτικές παράμετροι (έκτός από τίς μονάδες και τά σύμβολα) για τόν σκοπό αυτό είναι: Η ακρίβεια (accuracy), ή έπαναληπτικότητα (precision), τό όριο άνιχνεύσεως (limit of detection) ή εύαισθησία (sensitivity) και ή έξειδίκευση (specificity)^(44,92).

Η σημερινή τάση τής αναλυτικής μεθοδολογίας είναι ή έπίτευξη τής ολοκληρωμένης αναλυτικής λειτουργίας (Integrated analytical operation), δηλαδή να χρησιμοποιούνται αναλυτικά συγκροτήματα (συνδυασμένα αναλυτικά όργανα με μικροϋπολογιστές π.χ. τό σύστημα GLC-MS-Computer), ώστε να έκτελούνται όλα τά στάδια ή λειτουργίες τής χημικής αναλύσεως (άπό τήν δειγματοληψία μέχρι τό άποτέλεσμα και τήν άπάντηση στό πρόβλημα). Ο άυτόματισμός, πού γνωρίζει μεγάλη πρόοδο με τήν εισαγωγή των μικροηλεκτρονικών και των ύπολογιστών δίνει λύση στήν τάση αύτή και οί άυτόματοι αναλυτές διεκδικούν να καταστούν προτυποποιημένοι άναλυτές⁽⁹³⁾.

Τελευταία, ή προτυποποίηση άποκτά μεγάλο ένδιαφέρον με τούς διάφορους διακρατικούς ή διεθνείς όργανισμούς (ISO, IUPAC, EOK, ΟΟΣΑ, COMECON κ.λ.π.) διότι διευκολύνουν τήν διακίνηση των άγαθών μεταξύ των χωρών και έλαττώνουν τά έμπόδια στό διεθνές έμπόριο⁽⁹⁴⁻⁹⁷⁾.

Τό θέμα των προτύπων μεθόδων άρχισε να διδάσκεται σε πανεπιστημιακό επίπεδο^(3,98).

Η προτυποποίηση, γενικά, είναι διεθνής άνάγκη, διότι είναι ή γλώσσα τής έπικοινωνίας, κατανόησης και συνεννοήσεως μεταξύ των διαφόρων λαών στον σημερινόν άλληλοεξαρτώμενο κόσμο^(99,100).

Summary

Standardization in Analytical Chemistry

E.P. Diamandis and P.A. Siskos
Laboratory of Analytical Chemistry, Athens University

The importance or reliable measurements for the development of science and technology has been essential. Analytical Chemistry, the science of measurements, has an important role in the progress of science and the development of industry and commerce. For this important role the Analytical Chemistry has been based on standards and standardization. In this review article, the basic standards (e.g. basic quantities, analytical balance, volumetric glassware, etc.), the water as

analytical reagent, the chemical reagents and standards reference materials are reviewed. The variety of standard reference materials in relation to analytical technique is examined. The necessity of standard methods of analysis for a variety of applications and some organizations for standardization are mentioned briefly. Special reference to the calibration of common analytical instruments is pointed. Finally, the modern trends for standardization of all steps and parameters of analytical methodology is emphasized.

Βιβλιογραφία

1. Subcommittee on Reference Materials, et al. "Standard reference materials as viewed by the laboratory supervisor - A status report", *Anal. Chem.*, **40** (3), 24A (1968).
2. Χατζηϊωάννου Θ.Π., «Ποιοτική Άνάλυση και Χημική Ίσοροπία», Άθήναι, 1972, σ. 3.
3. MacDonald, J., "Analytical chemistry at Arrhenius laboratory", *Inter. Lab.*, November/December, 77 (1980).
4. Lucchesi, C.A., "The analytical chemist as problem solver", *Inter. Lab.*, November/December, 67 (1980).
5. Χατζηϊωάννου Θ.Π., «Μαθήματα Άναλυτικής Χημείας», Άθήναι, 1977, σ. 54.
6. Radin, N., "What is a standard", *Clin. Chem.*, **13**, 55, (1967).
7. Call, J.P., "The NBS standard reference materials program: An update", *Anal. Chem.*, **48**, (11), 802A (1976).
8. "Standards and Specifications" in Kolthoff, I.M., Elving, P.J. and Stross, F.H. (Eds): *Treatise on Analytical Chemistry*, Vol. 3, part III, p. 2, Interscience, New York, 1976.
9. "NBS Center for Analytical Chemistry, Advances state of the art of measurement science", *Anal. Chem.*, **52** (8), 887A (1980).
10. Belanger, B.C. (Ed) "Calibration and related measurement services of the National Bureau of Standards", NBS special publication 250, 1978 Edition, Washington, U.S.A.
11. Εφημερίδα τής Κυβερνήσεως τής Έλληνικής Δημοκρατίας, ΦΕΚ 166Α, 30.6.1967.
12. NBS miscellaneous publication 282, Washington, 1966.
13. α) Κοτίνη, Α., «Μονάδες μετρήσεως και τά συστήματα των μονάδων», Άθήναι 1979.
β) ISO, "Units of measurement", ISO standards handbook 2, Switzerland, 1979.
14. Χατζηϊωάννου Θ.Π., «Έργαστηριακά Άσκήσεις Ποσοτικής Άναλυτικής Χημείας», Άθήναι, 1980.
15. Barnard, A.J. Jr, Mitchell, R.M. and Wolf, G.E., "Good analytical practices in analytical control", *Anal. Chem.*, **50** (12), 1079A (1978).
16. "Handbook of analytical quality control in water and wastewater laboratories", U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1979.
17. Committee on analytical "Reagents Reagent Chemicals", American Chemical Society specifications, 5th Edition, Washington, 1974.
18. Association of Official Analytical Chemists "Official Methods of Analysis", 13th Edition, Arlington, 1978.
19. American Public Health Association, AWWA, and WPCF, "Standard methods for the examination of water and wastewater", 13th Edition, 1978.
20. Hughes, R.C., Muran, D.C. and Gundersen, G., "Ultra-pure water, preparation and quality", *Anal. Chem.* **43** (11), 691 (1971).
21. Zief, M. and Barnard, A.J., Jr, "Re: High-purity reagents and their uses", *Chemtech* July, 1973.

22. "Catalog of NBS standard reference materials", NBS, SP 260 GPO, Washington, D.C., 1975-1976.
23. "Aristar, ultra-pure chemicals", BDH Chemicals Ltd, Poole, England.
24. "Specpure, spectrographically standardized substances", Johnson Matthey Chemicals Limited, London England.
25. "Suprapur, ultra-pure reagents", E. Merck A.G., Darmstadt, W. Germany.
26. "Semiconductor grade, laser material, vacuum deposition chemicals, high purity metal, single crystals", Semi-elements Inc, PA. USA.
27. "ULTREX, ultra high purity products", J.T. BAKER Chemical Co, N.J., U.S.A.
28. "Solvents for instrumental analysis", J.T. BAKER Chemical Co, N.J., U.S.A.
29. Vogel A.I. "Quantitative Inorganic Analysis", 4th ed., Longmans, New York, 1978, p. 236.
30. Diehl H, "High-precision coulometry and the value of Faraday", Anal. Chem. **51** (3), 318A (1979).
31. Rosin, J. "Reagents Chemical and Standards", 5th edition, D. Van. Nonstrand, Toronto, 1967.
32. "ANALAR standards for laboratory chemicals", Anal. Standards Ltd, 6th ed., London, 1967.
33. Kolthoff, I.M. and Stenger, V.A. "Volumetric Analysis", Vol I and Vol II, Interscience, New York, U.S.A., 1942, 1964.
34. Kolthoff, I.M. and Belcher, R. "Volumetric Analysis", Vol. III, Interscience New York., U.S.A. 1957.
35. Reckner, L., "Development of technical specifications for standard. Gas-diluent mixtures for use in measurement of mobile source emission", U.S. E.P.A. Report. 650/4-74/020.
36. Kebbekus, E., and Scornuvacca, F, "Factors in the selection of calibration gas standards", Amer. Lab., July 1977, pp. 51-57.
37. McQuaker, N.R., Hoboosheh and Best, W., "Standards used in the trace analysis of selected gases", Inter. Lab., 61 January/February (1981).
38. Mavrodineanu R. and Baldwin J.R. "Standard reference materials: Glass filters as a standard reference material for spectrophotometry-selection, preparation, certification, and use SRM 930", NBS. SP 260-51, Washington.
39. West M.A. and Kemp D.R. "Practical standards of UV absorption and fluorescence spectrophotometry" Inter. Lab., May/June, 27 (1976).
40. Milazzo G., Garoli S., Palumbo-Doretti M. and Violante, N. "Reference materials for ultraviolet spectrophotometry", Anal. Chem., **49**, 711 (1977).
41. Douglass S.A. and Emary R.J. "Standardization of temperature, absorbancy and wavelength measurements in UV-VIS spectrophotometry", Pittsburg conference on analytical chemistry and applied spectroscopy, March 3, 1975, paper No 15
42. Vandenberg J.M., "Standards in analytical instrumentation", Anal. Chem., **49** (4), 380A (1977).
43. Mavrodineanu R. and Drews U.W. "Time-related instability in SRM 930 b glass filters", Clin. Chem. **22**, 1230 (1976).
44. Καραγιάννη, Μ.Ι., «Χημική Οργανολογία», Αθήναι, 1980.
45. Haupt, G.W., J. Res. Nat. Bur. Std, **48**, 414 (1952).
46. Διαμαντή, Ε.Φ., Εύσταθίου, Κ.Η. και Καραγιάννη, Μ.Ι., «Επίδραση φασματικού εύρους ταινίας μονοχρωμάτορος επί της ακριβείας των μετρήσεων φασματομέτρου», Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήναι 1980.
47. Herkules D.V., "Fluorescence and Phosphorescence Analysis", Interscience, New York, 1966, p. 49.
48. Parker C.A., "Photoluminescence of Solutions", Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 265.
49. Guilbault G.G., "Practical Fluorescence", M. Dekker, New York, 1973, p. 149.
50. Velapoldi, A. and Mielenz, K.D., "A Fluorescence standard reference material: Quinine sulfate dihydrate", NBS, Washington, 1980.
51. Argauer, R.J., and White, E.C., "Fluorescence compounds for calibration of excitation and emission units of spectrofluorometer", Anal. Chem., **36** (2), 368 (1964).
52. Michael, P.R. and Faulkner, L.R., "Comparisons between the luminol light standards and a new method for absolute calibrations of light detectors", Anal. Chem., **48** (8) 1188 (1976).
53. Burriel-Marti, F. and Ramirez Munoz, J., "Flame Photometry" (English translation), Elsevier, Amsterdam, 1957.
54. "Merck standards", Darmstadt, Merck Co, 1971.
55. Perlam, P., "Reagents and solutions in analytical chemistry", Franklin Pub. Co, Englewood, New Jersey, U.S.A., 1966.
56. Perkin-Elmer Corporation, "Analytical methods for atomic absorption spectroscopy", Norwalk, USA, 1976.
57. Christian, G.R., "Medicine, trace elements and atomic absorption spectrophotometry", Anal. Chem., **41** (1), 29A (1969).
58. Kolb, D., "The pH concept", J. Chem. Educ., **56**, 49 (1979).
59. Bates, R.G., "Standardization of acidity measurements", Anal. Chem., **40**, 28A (1968)
60. Midgley D. and Torrance K., "Potentiometric Water Analysis", J. Wiley, New York, 1978, p. 137.
61. Convigton, A.K., "A new definition of pH? IUPAC convenes a panel of experts for the acid test", Chem. Intern., No 6, 23 (1980).
62. Toth, K. and Pungor, E., "The problem of standards in ion-selective and voltametric analysis", Amer. Lab., June 1976, p. 9.
63. Παπασταθοπούλου Δ.Σ., Κουπάρη Μ.Α., Εύσταθίου Κ.Η., και Χατζηγιάννου Θ.Π. «Εκλεκτικά Ηλεκτρόδια Ιόντων», Χημικά Χρονικά, Γεν. Έκδοση, **44**, (5), 40-53 (1979).
64. Maienthal, E.J., Amer. Lab., 4(6), 12 (1972); Intern Lab. 48 Sept/Oct.(1972).
65. Clem, R.G. "Coulometry present", Industrial Res. Sept. 1973, 50.
66. IUPAC, "Status of Faraday constant as an analytical standard", Information Bulletin No. 35.(1974).
67. "A new concept alters the way chemists view atomic weights", Chem. Intern. No 4, 9 (1980).
68. α) Δηλάρη, Ε. «Ατομικά βάρη στοιχείων», Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση **46** (1), 27 (1981)
β) Holden, N.E. "Atomic weights of the elements 1979". Pure and Applied Chemistry, **52** (10), 2387-2384 (1980).
69. Hadka M.C. "High-precision coulometric titrations of primary standard acids" paper No 154, presented at 180th American chemical Society National Meeting, 1980.
70. Σίσκου, Π.Α., «Αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού», Αθήναι, 1980.
71. "Symposium on standardized material for chromatography" in 181 th ACS national meeting, Atlanta Georgia, U.S.A. March 29-April 13, 1981.
72. "Analytical standards", Farmitalia Carlo Erba, Milano, Italy.
73. "Catalog for standards", American National Standards Institute, New York, U.S.A.
74. "Calibration standards", Analytical Instrument Development, Inc, Avondale, P.A. U.S.A.
75. "British chemical standards and spectroscopic standards", Bureau of analyzed samples, Ltd, Teesside, England.
76. "Analytical standards", Polyscience Corporation, Illinois. U.S.A.
77. "Metallo-organic standards for spectrometric oil analyses",

Μηχανικά Έλαττώματα τῶν Δισκίων

Ν.Α. Μπινιτζής καί Π.Π. Γεωργακόπουλος *

Στό ἄρθρο αὐτό μετά ἀπό σύντομη εἰσαγωγή τῆς χρησιμότητας τῶν δισκίων σάν φαρμακοτεχνική μορφή χορήγησης καί τοῦ ρόλου τῶν βοηθητικῶν οὐσιῶν στή δισκιοποίηση, περιγράφεται ὁ μηχανισμός συμπίεσης τῶν δισκίων.

Στή συνέχεια ἀναφέρονται τά σοβαρότερα καί τά πιά συχνά ἀπαντούμενα μηχανικά ἐλαττώματα τῶν δισκίων καί γίνεται ἀνασκόπηση τῶν αἰτιῶν πού τά προκαλοῦν.

Συμπεραίνεται ὅτι ἡ παραμόρφωση τῶν ὑλικῶν δισκιοποίησης κατά τή συμπίεση καί ἡ ἐλαστική ἀποκατάστασή τους μετά τήν παύση τῆς συμπίεσης εἶναι οἱ σημαντικότεροι παράγοντες πρόκλησης μηχανικῶν ἐλαττωμάτων σέ δισκία.

Λέξεις κλειδιά:

συμπίεση - μηχανικά ἐλαττώματα δισκίων - ἀποφλοίωση, διαστρωμάτωση, τοίπημα, ἐλαστική παραμόρφωση, πλαστική παραμόρφωση.

Τά δισκία εἶναι μιά στερεή φαρμακοτεχνική μορφή χορήγησης δραστικῶν φαρμακευτικῶν οὐσιῶν.

Ἡ διαρκής αὔξηση τῆς προτίμησης γιά χορήγηση φαρμακευτικῶν οὐσιῶν μέ τήν μορφή τῶν δισκίων, εἶναι δικαιολογημένη ἀφοῦ ἡ λήψη τους εἶναι εὐκόλη, ἡ ἐνέργεια ταχεία, ἡ στεθερότητα καλή καί τό κόστος παραγωγῆς τους σχετικά μικρό.

Τά δισκία σάν μιά φαρμακοτεχνική μορφή χορήγησης, πρέπει νά πληροῦν τίς ἐπίσημες προδιαγραφές πού ὀρίζει ἡ φαρμακοποία, μέ βάση τίς ὁποῖες ἔχουν κατασκευασθεῖ καί οἱ ὁποῖες συναρτῶνται ἄμεσα μέ τήν ἐκπλήρωση τοῦ μοναδικοῦ σκοποῦ τους, τήν θεραπεία.

Ἡ κατασκευή ἑνός καλοῦ δισκίου δέν εἶναι καθόλου εὐκόλη δουλειά ὅπως παλιότερα πιστευόνταν, γιατί ἀπαιτεῖ δεξιότητες, γνώσεις καί ἀρκετή πρακτική πείρα. Πολύ περισσότερο τά τελευταία χρόνια πού ἐπισημάνθηκε ὁ ρόλος τῶν βοηθητικῶν οὐσιῶν τῶν δισκίων ὅσον ἀφορᾷ πάνω στήν τεχνολογική ἀριότητα καί τήν βιοδιαθεσιμότητά τους.

Οἱ δύο αὐτοί παράγοντες διέπουν σέ ἀποφασιστικό βαθμό τή βιομηχανική παραγωγή καί σχετίζονται μέ

τήν ποιότητα τῶν δισκίων. Γι' αὐτό χρειάζεται κατ' ἀρχήν τόσο ἡ λεπτομερῆς γνώση τοῦ μηχανισμοῦ τῆς συμπίεσης, ὅσο καί τῆς σωστῆς ἐπιλογῆς τῶν βοηθητικῶν οὐσιῶν δισκιοποίησης μέ καθαρά ἐπιστημονικά κριτήρια. Ἐτσι ὁ γνωστός περιορισμός τά ἔκδοχα τῶν δισκίων νά εἶναι φαρμακολογικά ἄδρανή, δέν εἶναι σήμερα ἐπαρκές γιά τήν κατασκευή ἑνός καλοῦ δισκίου.

Ἡ μέθοδος πού χρησιμοποιεῖται γιά νά κατασκευασθεῖ ἕνα δισκίο, μπορεῖ ἐνδεχομένως νά ἔχει ἐπιπτώσεις στή βιοδιαθεσιμότητα καί τήν τεχνολογική του ἀριότητα. Εἶναι συνεπῶς σημαντικό, ὁ φαρμακοποιός - τεχνολόγος νά μπορεῖ νά βρῆκε γιά κάθε περίπτωση τόν καταλληλότερο συνδυασμό καί μέθοδο, ὥστε νά ἐκπληρώνονται καί οἱ δύο παραπάνω ἀπαιτήσεις.

Ἐξ' ἄλλου γιά τήν ἀντιμετώπιση τῶν διαφόρων περιπτώσεων καί προβλημάτων πού πολλές φορές ἐμφανίζονται κατά τήν δισκιοποίηση εἶναι ἀναγκαῖα ἡ γνώση τοῦ μηχανισμοῦ τῆς συμπίεσης τῶν φαρμακευτικῶν κόνεων.

Ἡ διεργασία τῆς δισκιοποίησης

Ἡ συμπίεση μῆς ποσότητας φαρμακευτικῆς κόνεως ἢ μίγματος κόνεων, γίνεται στήν μήτρα τῆς δισκιοποιητικῆς μηχανῆς ὅπου τοποθετεῖται, μέ τήν βοήθεια

* Ἀπό τήν ἑκτακτη αὐτοτελή ἔδρα Φαρμακοτεχνίας καί Φαρμακευτικῆς Τεχνολογίας τοῦ Α.Π.Θ.

έμβολων.

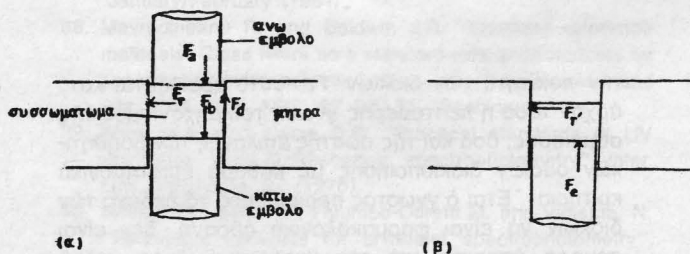
Τό άνω έμβολο τής μηχανής ρυθμίζεται κατάλληλα γιά νά έξασκήσει ώρισμένη δύναμη (F_a). Τό άμεσο άποτέλεσμα τής δύναμης αύτής είναι ή μετακίνηση τής μάζας τής κόνεως πρós τά κάτω και ή ελάττωση τού όγκου τής. Η μετακίνηση παρεμποδίζεται από τίς δυνάμεις τριβής πού άναπτύσσονται μεταξύ τών τεμαχιδίων, καθώς και μεταξύ αύτών τών τοιχωμάτων τής μήτρας. Η δύναμη (F_a) έξασθενεί συνεχώς και έμφανίζεται στόν πυθμένα τής μήτρας, μέ τιμή (F_b) πού είναι ίση μέ τήν διαφορά (F_d), δηλαδή:

$$F_d = F_a - F_b$$

Η δύναμη αύτή ονομάζεται στή δισκιοποίηση, «δύναμη πού χάνεται» στά τοιχώματα τής μήτρας.

Κατά τήν συμπίεση έμφανίζεται και ή δύναμη (F_r) πού δημιουργείται και πιέζει τό ύλικό τής μήτρας πλευρικά πάνω στά τοιχώματά τής. Η δύναμη ονομάζεται μεγίστη «άκτινική δύναμη», τό δέ μέγεθος και ή κατεύθυνσή τής εξαρτάται σέ μεγάλο βαθμό από τήν ελαστική και πλαστική συμπεριφορά τού ύλικού πού συμπίεζεται στήν μορφή τού συσσωματώματος. Μετά τό τέλος τής συμπίεσης τό άνω έμβολο τής μηχανής επανέρχεται στήν άρχική του θέση, ενώ τό κάτω έμβολο έξωθει τό έτοιμο δισκίο από τήν μήτρα. Έτσι μπορούμε νά πούμε ότι τό δισκίο ύφίσταται τήν επίδραση τής δύναμης πού έξασκείται από τό κάτω έμβολο και τής δύναμης (F_r') (κάθετη στά τοιχώματα τής μήτρας) πού απέμεινε από τήν δύναμη τής συμπίεσης (F_a).

Η δύναμη πού έξασκεί τό κάτω έμβολο στό δισκίο ονομάζεται δύναμη έξαγωγής (F_e) (ejection force) και είναι μεγαλύτερη τής δύναμης (F_r') σχήμα 1 α,β.



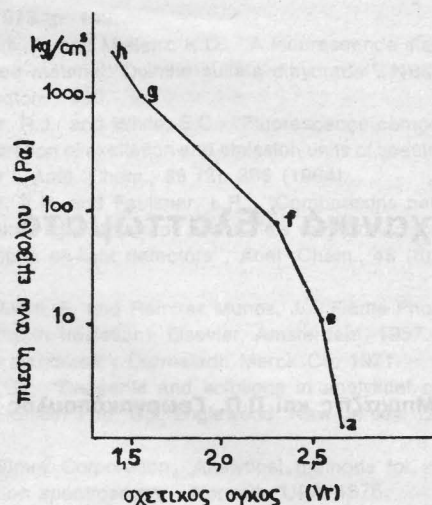
Σχήμα 1: Δυνάμεις κατά τήν διάρκεια α) τής συμπίεσης και β) τής έκδίωξης τού δισκίου

Ο Train¹ μελέτησε τήν διεργασία τής συμπίεσης τών φαρμακευτικών ουσιών και βρήκε ότι γίνεται σέ τέσσερα στάδια, σχήμα 2.

Στό πρώτο στάδιο (a-e) τά τεμαχίδια τής πρós συμπίεση ουσίας πού βρίσκεται στή μήτρα διευθετούνται, μέ άποτέλεσμα νά ελαττώνεται ή μεταξύ τους άπόσταση.

Κατά τό δεύτερο στάδιο (e-f) τά τεμαχίδια σχηματίζουν γέφυρες, ύποσπηρίγματα και στήλες οι όποιες προστατεύουν στιγμιαία τά μεταξύ τών τεμαχιδίων διάκενα.

Στό τρίτο στάδιο (f-g) και ενώ έξελίσσεται ή διεργασία τής συμπίεσης, επέρχεται καταστροφή τής ύπάρχουσας δομής τών τεμαχιδίων μέ θραύση ή



Σχήμα 2: Στάδια συμπίεσης κατά τήν δισκιοποίηση.

πλαστική παραμόρφωσή τους.

Στό τέταρτο τέλος στάδιο (g-h) ή επανασύνδεση τών τεμαχιδίων, ύπερισχύει τής θραυσματοποίησης και τελικά σχηματίζεται στερεό συσσωμάτωμα πού ονομάζεται δισκίο. Η τελική ελάττωση τού όγκου τού δισκίου σέ σχέση μέ τόν όγκο τής πρós συμπίεση ποσότητας κόνεως τής ουσίας, όφείλεται κυρίως στήν πλαστική παραμόρφωση τών τεμαχιδίων τους. Τό έτοιμο δισκίο είναι συμπαγές και άνθεκτικό στους συνήθεις χειρισμούς μέ καθωρισμένη σκληρότητα, άνάλογη τής δύναμης σύνδεσης τών τεμαχιδίων του.

Έλαττώματα τών δισκίων

Η τεχνολογική άρτιότητα τών δισκίων έπιτυγχάνεται κυρίως μέ τήν χρησιμοποίηση σωστής μεθόδου κοκκοποίησης-δισκιοποίησης καθώς και μέ τήν κατάλληλη έπιλογή βοηθητικών μέσων μορφοποίησης. Άκόμα χρειάζεται ή γνώση τών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τών εκδόχων και τής δραστικής ουσίας, καθώς και ό μηχανισμός γενικά τής συμπίεσης τών ουσιών.

Μόνο έτσι τά κατασκευαζόμενα δισκία θά εμφανίζουν άνθεκτικότητα στους μηχανικούς χειρισμούς και τήν συσκευασία, έγκαιρο καταθρυμματισμό, βιοδιαθεσιμότητα και δέν θά έχουν μηχανικά έλαττώματα.

Τά σοβαρότερα μηχανικά έλαττώματα τών δισκίων τά όποια έχουν έπιπτώσεις τόσο στόν βαθμό τής δραστικότητας τού περιεχομένου σ' αύτά δραστικού συστατικού, όσο και στήν τεχνολογική τους άρτιότητα είναι:

- Ταιπιμάτα (picking) τής έξωτερικής τους έπιφανείας, τά όποια όφείλονται σέ επικόλληση τού ύλικού τους πάνω στήν έπιφάνεια τών έμβόλων. Τά δισκία τότε φέρουν τρύπες και γδαρσίματα.
- Αποχωρισμός τής κορυφής ή τμήματος τής έξωτερικής τους έπιφανείας (capping) πού συμβαίνει μετά τήν συμπίεση.
- Διαστρωμάτωση ή άποφιλίδωση (Lamination). Αυτό είναι παρόμοιο έλάττωμα μέ τό capping και ή διαφορά τους έγκειται στό ότι εδώ ό άποχωρισμός γίνεται κατά

στοιβάδες, κάθετα στον άξονα του δισκίου.

Όλα τὰ ελάττωματὰ τῶν δισκίων εἶναι βέβαια ἀνεπιθύμητα καὶ ἀποτελοῦν προβλήματα γιὰ τὸν τεχνολόγο - φαρμακοποιό σέ διάφορο κατὰ περίπτωσιν βαθμό, ἀνάλογα μὲ τὴν οὐσία ἢ τὸ μίγμα τῶν οὐσιῶν πού πρόκειται νὰ δισκιοποιηθεῖ.

Τὸ rickling τῶν δισκίων ὀφείλεται, στὴν συνάφεια τῶν τεμαχιδίων τῶν κόνεων μὲ τὴν ἐπιφάνεια τῶν ἐμβόλων τῆς δισκιοποιητικῆς μηχανῆς. Ἀποδίδεται στὴν φύσιν τῶν κόνεων, τὴν ὑγρασίαν τους, ἢ καὶ στὴν φθορὰ τῶν ἐπιφανειῶν τῆς χρησιμοποιούμενης μηχανῆς. Ἔχει παρατηρηθεῖ rickling, σέ δισκία πού κατασκευάσθηκαν ἀπὸ τὴν συμπίεση κόνεων μὲ αὐξημένο ποσοστὸ τασενεργῶν συστατικῶν, οἱ ὁποῖες ὅπως εἶναι γνωστὸ, ἐμφανίζουν συνάφεια μὲ τὶς ἐπιφάνειες τῶν ἐμβόλων.

Τὸ πιὸ σοβαρὸ καὶ συχνότερα ἐμφανιζόμενο ἐλάττωμα, εἶναι τὸ carring, δηλαδὴ ἀποχωρισμὸς ὁλόκληρος ἢ μέρους τῆς ἐξωτερικῆς ἐπιφάνειας τῶν δισκίων μετὰ τὴν συμπίεση.

Τὸ carring ὀφείλεται σέ μεγάλο ἀριθμὸ αἰτιῶν καὶ ἡ ἐμφάνισή του δὲν περιορίζεται μόνον στὰ δισκία πού κατασκευάζονται μὲ ἄμεση συμπίεση.

Μερικὲς ἀπὸ τὶς αἰτίες πού ἔχουν ἀναφερθεῖ, εἶναι ἡ φθορὰ τῶν ἐπιφανειῶν τῆς δισκιοποιητικῆς μηχανῆς, (φθαρμένα ἐμβόλα, μῆτρες κ.λ.π.), ἡ χρησιμοποιούμενη μέθοδος συμπίεσης καὶ ἡ φύσιν τοῦ ὑλικοῦ πού συμπιέζεται. Ἀκόμη ἡ διαφυγὴ τοῦ ἀέρα πού παγιδεύτηκε πρὶν ἀπὸ τὴν συμπίεση, μέσα στὴν μάζα τοῦ ὑλικοῦ τῆς μῆτρας, ἡ ὑπερβολικὴ ἐξασκούμενη δύναμη συμπίεσης, ἡ μεγάλη ταχύτητα συμπίεσης καὶ τὸ πολὺ μαλακὸ ὑλικό.

Ἡ πιὸ ἀπλή περίπτωση carring, εἶναι ἡ ὀφειλόμενη στίς φθορὲς τῶν μηχανῶν, οἱ ὁποῖες ἀντιμετωπίζονται εὐκόλα. Εὐκόλη ἐπίσης εἶναι ἡ ἀντιμετώπιση carring πού ὀφείλεται εἴτε στὴν περίσσεια λεπτοτάτου ὑλικοῦ στὸ πρὸς δισκιοποίησιν ὑλικό, εἴτε στὴν ἀνεπάρκεια τοῦ χρησιμοποιούμενου συνδετικοῦ.

Ἡ ἀνασκόπησιν τῆς βιβλιογραφίας μᾶς πληροφορεῖ ὅτι, τὸ carring τῶν δισκίων ὀφείλεται λιγώτερον στὸν παγιδευμένο ἀέρα μέσα στὴν μάζα τοῦ πρὸς δισκιοποίησιν ὑλικοῦ καὶ περισσότερο στίς ἐλαστικὲς ἢ πλαστικὲς παραμορφώσεις του. Ὅπως ὅποτε ὅμως ἡ ποικιλία καὶ τὸ πλῆθος τῶν αἰτιῶν ἐμφανίσεως carring, φανερῶνουν ὅτι τὸ ἐλάττωμα δύσκολα μπορεῖ νὰ προβλεφθεῖ, ἀλλὰ καὶ νὰ ἐρμηνευθεῖ.

Τοῦτο γιὰτὶ σέ κάθε περίπτωση carring, ὑποκρύπτεται κάποια «αἰτία» πού μπορεῖ νὰ εἶναι ἀρκετὰ φυσικὸς ἢ ἐμφανὴς παράγοντας-αὐξησιν τῆς καταπόνησης (stress), σέ βαθμὸ θραύσεως τμήματος τῆς ἐπιφάνειας τοῦ δισκίου.

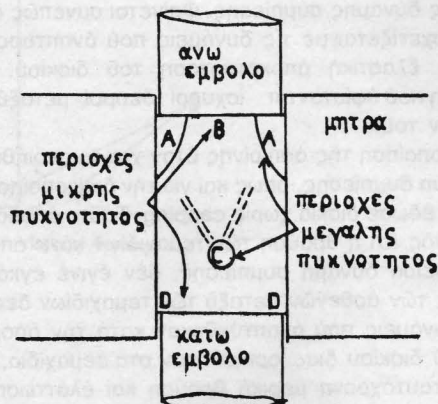
Ὁ Train¹ μελέτησε τὶς διακυμάνσεις τῆς φαινόμενης πυκνότητος τῶν τεμαχιδίων τῶν συστατικῶν τῶν δισκίων. Μέτρησε τὸν βαθμὸ συμπίεσης σέ διάφορες περιοχὲς τοῦ δισκίου καὶ διαπίστωσε ἀνισοκατανομὴ πυκνότητος. Συγκεκριμένα, σέ περιοχὲς κοντὰ στὴν περιφέρεια τοῦ δισκίου καὶ σέ μιά περιοχὴ πρὸς τὸ κέντρο ἢ σχετικὴ πυκνότητὰ τῶν τεμαχιδίων ἦταν μεγαλύτερη συγκριτικὰ μὲ ἄλλες, ὅπου οἱ δυνάμεις συνοχῆς μετὰ τῶν τεμαχιδίων ἦταν μικρότερες. Τοῦτο ὅπως διαπιστώθηκε, εἶχε δυσμενεῖς ἐπιπτώσεις στὴν μετέπειτα ζωὴ τοῦ δισκίου.

Κατὰ τὴν παύσιν τῆς δυνάμει συμπίεσης, ἐμφανίζεται

μιά περιφερικὴ ἐλαστικὴ ἀποκατάστασιν κατὰ μῆκος τοῦ ἄξονα τοῦ δισκίου στὴν ζώνη Α, σχῆμα 3, ἡ ὁποία προάγει μιά ἐπιμήκην καταπόνησιν στὸ Β, ὅπου τὸ ὑλικό εἶναι λιγώτερο πυκνὸ (μικρότερη πυκνότητὰ τεμαχιδίων), καὶ ὡς ἐκ τούτου πιθανῶς ἀσθενέστερο.

Ἡ ἐρμηνεία αὕτη προτάθηκε σὰ βάση τῆς αἰτίας τοῦ carring. Τοῦτο εἶναι ἐλάττωμα μηχανικόν, πού δὲν ἐμφανίζεται πάντοτε ἀμέσως στὸ ἔτοιμο δισκίο, ἀλλὰ πολλὰ φορὲς ἀργότερα μετὰ ἀπὸ κάποιον χειρισμὸ ἢ κατὰ τὴν συσκευασία².

Τὸ carring εἶναι ἀποτέλεσμα τῶν διαφόρων τάσεων πού ἀναπτύσσονται στὸ ἐσωτερικόν τοῦ δισκίου, ὅταν αὐτὸ ἐξέρχεται ἢ ἔχει ἐξέλθει ἀπὸ τὴν μῆτρα τῆς μηχανῆς. Οἱ δυνάμεις πού εὐθύνονται γιὰ τὸ carring ἐνισχύονται ἀπὸ τὴν ἐπίδρασιν τῆς ἀκτινωτῆς καὶ διαμήκουσ χάλασης πού ὑφίσταται τὸ δισκίο. Ἡ τάσιν νὰ ἐμφανίζει ἓνα δισκίο carring, διέπεται σέ μεγάλο βαθμὸ ἀπὸ τὴν ιδιότητὰ μερικῶν οὐσιῶν νὰ παραμορφώνονται ἐλαστικὰ ἢ πλαστικὰ. Ἡ ἀποκατάστασιν μιᾶς τέτοιας παραμόρφωσης ἐκδηλώνεται συνήθως, πρὸς τὸ κάτω μέρος τοῦ δισκίου, ὅπως φαίνεται στὸ σχῆμα 3 καὶ συνεπάγεται ἀργότερα τὴν ἀποκόλλησιν τῆς βάσεως τοῦ δισκίου ἀπὸ τὸν πυθμὲνα τῆς μῆτρας.



Σχῆμα 3: Κατάστασιν τοῦ δισκίου πρὸ τῆς παύσεως τῆς δυνάμει συμπίεσης.

Ἀπ' αὐτὸ συνεπάγεται ὅτι ἡ ἰσχὺς τῶν δεσμῶν μετὰ τῶν τεμαχιδίων τοῦ συμπιεζόμενου ὑλικοῦ ἢ ὁποία ἀναπτύσσεται οὐσιαστικὰ κατὰ τὴν συμπίεσιν φαίνεται ὅτι εἶναι σπουδαῖος καθοριστικὸς παράγοντας τοῦ carring. Στὸ συμπέρασμα αὐτὸ κατέληξε ὁ Train ἀπὸ μελέτες πού ἔκανε, μὲ σκοπὸ τὴν συσχέτισιν τῆς δυνάμει πού παράγει τὴν πρώτη κίνησιν τῆς ἐξαγωγῆς τοῦ δισκίου, τῆς μέγιστης δυνάμει πού ἐφαρμόσθηκε κατὰ τὴν συμπίεσιν καὶ τῆς τελικῆς ἐπιφάνειας τοῦ δισκίου.

Ὁ Shotton κ.ἄ.³ ἀργότερα, μελέτησαν τὴν ἰσχὺ τῶν δεσμῶν μετὰ τῶν τεμαχιδίων πού ἀναπτύσσονται κατὰ τὴν συμπίεσιν τοῦ χλωριούχου νατρίου καὶ βρήκε ὅτι ἦταν τόσο ἰσχυροί, ὥστε ἡ δύναμιν τῆς ἐλαστικῆς ἀποκατάστασης (relaxation force) νὰ μὴν εἶναι ἰκανὴ νὰ προκαλέσει carring.

Ἀντίθετα ὁ Rees καὶ οἱ συνεργάτες του⁴, παρατήρησαν carring κατὰ τὴν κατασκευὴ δισκίων χλωριούχου νατρίου. Τοῦτο ἀποδόθηκε στὴν ὑπερβολικὴ δύναμιν συμπίεσης

πού εφαρμόσθηκε, όποτε έπιβεβαιώθηκε ταυτόχρονα και ή γνωστή κλασική αντίληψη ότι, οι μεγάλες δυνάμεις συμπίεσης είναι μιά αίτια του carring.

Κατά τήν κατασκευή δισκίων εξαμίνης παρατηρήθηκε ότι, μολονότι οι δεσμοί μεταξύ των τεμαχιδίων της είναι ισχυροί, έντούτοις ή έλαστική έπαναφορά (elastic recovery) του έτοιμου δισκίου κατά άξονική διεύθυνση προκαλεί carring.

Όταν δηλαδή τά έτοιμα δισκία εξαγονται από τήν μήτρα, ύφιστανται μιά άξονική έκτόνωση (expansion) τέτοιου βαθμού έντασης ώστε νά έμφανίζονται μηχανικά έλαττώματα (π.χ. carring) στά δισκία. Η παραπάνω παραδοχή έπιβεβαιώθηκε πειραματικά μέ προηγούμενη έπικάλυψη των κρυστάλλων τής εξαμίνης μέ λεπτό ύμένιο στεατικού όξέος ή σκληρής παραφίνης. Παρατηρήθηκε ότι μέ τήν έπικάλυψη μεταβλήθηκε τό είδος τής θραύσης σέ τεμαχιακό μόνο άποχωρισμό και δέν έμφανίσθηκε carring. Επίσης ή έπικάλυψη των τεμαχιδίων τής άσπιρίνης μέ άκακία, είχε σαν άποτέλεσμα τήν άποτροπή τής θραύσης των δεσμών μεταξύ των κρυστάλλων της. Διαπιστώθηκε άκόμη ότι ή συνεκτικότητα του δισκίου έπηρεάζονταν από τό μέγεθος των τεμαχιδίων των συστατικών του παρ' όλο ότι δέν παρατηρήθηκε carring στά δισκία πού κατασκευάσθηκαν μετά από έφαρμογή ώρισμένης δύναμης συμπίεσης. Φαίνεται συνεπώς ότι τό carring σχετίζεται μέ τίς δυνάμεις πού αναπτύσσονται κατά τήν έλαστική άποκατάσταση του δισκίου, στήν περίπτωση πού ύφιστανται ισχυροί δεσμοί μεταξύ των τεμαχιδίων του.

Η δισκιοποίηση τής άσπιρίνης όταν χρησιμοποιήθηκε ή ίδια δύναμη συμπίεσης, όπως και γιά τήν δισκιοποίηση τής εξαμίνης, έδωσε δισκία χωρίς carring. Τουτο άποδόθηκε στο γεγονός ότι ή θραύση των τεμαχιδίων κάτω από τήν έφαρμοσθείσα δύναμη συμπίεσης, δέν έγινε εγκάρσια, έξ' αίτίας των άσθενών μεταξύ των τεμαχιδίων δεσμών, ένω οι δυνάμεις πού αναπτύχθηκαν κατά τήν άποκατάσταση του δισκίου διασκορπίσθηκαν στά τεμαχίδια, προκάλεσαν ταυτόχρονη μερική θραύση και έλάττωση τής τάσεως έμφανίσεως carring.

Τή ίδια παρατηρήθηκαν και κατά τήν δισκιοποίηση τής εξαμίνης παρουσία 0,2% στεατικού όξέος³. Νεώτερες πάνω στό θέμα μελέτες, πού έγιναν μέ ιδιαίτερη έμφαση στήν έπίδραση των λιπαντικών στήν έμφάνιση carring^{5,6,7} έδωσαν τά παρακάτω άποτελέσματα:

Η κατασκευή δισκίων μικροκρυσταλλικής κελλουλόζης (Avicel PH 102) άπουσία λιπαντικού, έγινε κανονικά και τά ληφθέντα δισκία είχαν τήν όριζόμενη σκληρότητα χωρίς carring. Μέ τήν χρησιμοποίηση όμως 1% στεατικού μαγνησίου, έμφανίσθηκε carring. Τουτο πιθανώς νά όφειλονταν στήν εξασθένηση των δεσμών πού έπέφερε ή προσθήκη λιπαντικού τό όποιο παραβλήθηκε μεταξύ των παραμορφώσιμων τεμαχιδίων τής κελλουλόζης. Παρατηρήθηκε επίσης ότι ή έλαστική ένέργεια των δισκίων μεγάλωνε όσο αυξάνονταν ή δύναμη τής συμπίεσης και ή ποσότητα του στεατικού μαγνησίου στο μίγμα. Τέλος έπισημάνθηκε ότι μερικές ούσιες κατά τήν συμπίεσή τους παραμορφώνονται έντελώς πλαστικά. Από τήν κριτική εξέταση των άποτελεσμάτων των διαφόρων έρευνητών, διαπιστώνεται άσυμφωνία ή όποια πιθανόν νά όφείλεται στο διάφορο ποσοστό και είδος του λιπαντικού πού χρησιμοποιήθηκε. Άσυμφωνία διαπιστώνεται επίσης και

γιά τό άποτέλεσμα έπί τής κατανομής τής σχετικής πυκνότητας στο έσωτερικό των δισκίων. Αυτό οδηγεί στήν αναγκαιότητα λεπτομερέστερης μελέτης, παρ' όλο ότι δέν έχει άμφισβητηθεί ή παραδοχή ότι τό carring έμφανίζεται όταν ή έλαστική παραμόρφωση είναι μεγαλύτερη από τήν ισχύ των μεταξύ των τεμαχιδίων δεσμών.

Ο Sucker κ.ά.⁷ έμελέτησαν τήν δισκιοποίηση τής μικροκρυσταλλικής κελλουλόζης μέ διάφορες δυνάμεις συμπίεσης (από 7,2 KN μέχρι 32 KN) παρουσία 1% στεατικού μαγνησίου.

Όταν ή δύναμη συμπίεσης βρισκόταν μεταξύ των τιμών 7,2 - 17,1 KN τά δισκία έμφάνιζαν αυξημένη τάση carring. Η τάση έλαττώνονταν όταν ή δύναμη τής συμπίεσης ήταν μεγαλύτερη τής τιμής 17,1 KN και εξέλιπε στήν τιμή 32 KN. Η τάση έλάττωσης του carring πού παρατηρήθηκε όταν ή δύναμη συμπίεσης αυξάνονταν πέρα από τήν τιμή 17 KN - έλάττωση πού δέν αναφέρθηκε άλλη φορά τελευταία - μπορεί νά δικαιολογηθεί ως έξης:

Όταν ή ειδική τιμή τής δύναμης συμπίεσης ξεπεραστεί, τά τεμαχίδια τής κελλουλόζης προσεγγίζουν μεταξύ τους τόσο, ώστε τό άποτέλεσμα τής εξασθένησης των δεσμών από τήν παρουσία ύμένιου από στεατικό μαγνήσιο πού σχηματίζεται γύρω από τά τεμαχίδια και τής αύξησης τής έλαστικότητας, νά καθίσταται άμελητέο σέ σύγκριση μέ τήν έπίδραση τής αύξησης τής επιφάνειας έπαφής πού δημιουργείται μεταξύ των τεμαχιδίων⁸. Έτσι οι δυνάμεις των δεσμών και ή πλαστική παραμόρφωση των τεμαχιδίων αυξάνει πάλι και ό συντελεστής έλαστικότητας του δισκίου έλαττώνεται. Έπισημαίνεται έδώ ότι τό carring των δισκίων μπορεί νά εκδηλωθεί μετά παρέλευση ώρισμένου χρόνου, κατά τήν έναποθήκευση, επειδή άκριβώς είναι άποτέλεσμα των παραμορφωτικών, πλαστικών ή έλαστικών δυνάμεων των φαρμακευτικών ουσιών.

Ο Higuchi και οι συνεργάτες του⁹, μελέτησαν τήν πορεία τής εξασθένησης των πιέσεων πού αναπτύσσονται και εξασκούνται στα τοιχώματα τής μήτρας κατά τήν δισκιοποίηση χλωριούχου καλίου, λακτόζης και άλλων φαρμακευτικών ουσιών.

Από τά ληφθέντα άποτελέσματα συνάγεται ότι ό χρόνος τής εξασθένησης των πλευρικών πιέσεων πού ύφίσταται ένα δισκίο, διαρκεί περίπου 2 λεπτά. Κατά τό διάστημα αυτό θεωρήθηκε ότι τό δισκίο «ρέει» κατά αντίθεση προς τήν συμπίεση φορά. Έξ' άλλου τό γεγονός ότι, ή κατά άκτίνα πίεση πού δέχεται ένα δισκίο, παραμένει και μετά από τόν χρόνο τής εξασθένησής της προκαλώντας έλαστική παραμόρφωση, ή όποια σταματά μόνο όταν αυτό εξαχθεί από τήν μήτρα, οδηγεί στήν παραδοχή ότι οι ύφιστάμενες τάσεις στο έσωτερικό του δισκίου καθίστανται πολλές φορές πηγές δυναμικής ένέργειας. Σ' αυτές παρέχεται ή δυνατότητα έκτόνωσης σέ κάποια δεδομένη χρονική στιγμή τής ζωής των δισκίων, μέ άποτέλεσμα τήν έμφάνιση carring. Άλλά είναι επίσης γνωστό ότι, ή κατασκευή ενός δισκίου άπαιτεί λίγα μόνο δευτερόλεπτα, ιδιαίτερα σήμερα πού χρησιμοποιούνται τελειοποιημένες μηχανές μέ μεγάλη άπόδοση και αυτοματισμό. Στόν χρόνο συνεπώς αυτόν και αν άκόμη τό έτοιμο δισκίο πού έχει τήν τάση νά έμφανίζει carring «έπιζήσει» τής ταχείας έλαστικής άποκατάστασης (elastic recovery) εξερχόμενο από τήν μήτρα, είναι δυνατό νά έμφανίσει carring άργότερα κατά τούς χειρισμούς ή τήν διακίνησή του, λόγω βραδείας άποκατάστασης πού φυσιο-

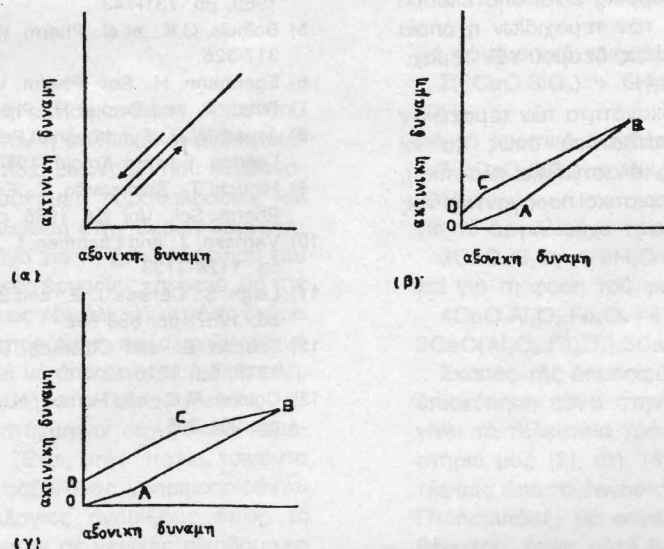
λογικά τείνει νά λάβει.

Ο Varsano κ.ά.¹⁰ διαπίστωσαν ευθύγραμμη σχέση μεταξύ της δύναμης σύνδεσης των τεμαχιδίων και των σημείων ή της επιφανείας επαφής τους. Έτσι ουσίες όπως η λακτόζη κ.ά. οι οποίες κατά την συμπίεση εμφανίζουν «πλαστική ροή», παρέχουν καλά δισκία γιατί ευνοούν την αύξηση της επιφανείας ή των σημείων επαφής μεταξύ των τεμαχιδίων. Αντίθετα ουσίες όπως η άκεταμινοφαίνη, ή φαινακετίνη κ.λ.π. οι οποίες συμπεριφέρονται σαν σώματα με «ελαστική ροή» παρέχουν δισκία ελαττωματικά. Έχει παρατηρηθεί ότι στις ουσίες αυτές η μετάδοση της δύναμης συμπίεσης προς τα τοιχώματα της μήτρας είναι μικρή. Τουτό αποδόθηκε στην δυσκολία διευθέτησης των τεμαχιδίων που συμβαίνει στο πρώτο στάδιο της συμπίεσης. Στη περίπτωση αυτή υποστηρίχθηκε ότι, είναι δυνατό ο λόγος Poisson νά ληφθεί σαν καθοριστικό κριτήριο του βαθμού της πλευρικής διαστολής των ουσιών που συμπιέζονται άξονικά¹¹. Κατά την συμπίεση της κρυσταλλικής άκεταμινοφαίνης και της φαινακετίνης, οι τιμές του λόγου του Poisson βρέθηκαν μικρές, όπως μικρή βρέθηκε και η τιμή της πλευρικής πίεσης που απέμεινε μετά τό μηδενισμό της άξονικής

δύναμης συμπίεσης. Ός εκ τούτου τά δισκία που κατασκευάσθηκαν, καιτοι άποκατεστάθηκαν άξονικά, υπέστησαν συστολή κατά άκτίνα, με άποτέλεσμα την ανάπτυξη σημαντικής έντασης έσωτερικών τάσεων. Ακόμη κάθε δισκίο κατά τόν χρόνο της άποκατάστασής του (recovery) κάτω από την επίδραση της πίεσης ή όποια παραμένει και δρᾶ πλευρικά, καθώς και της δύναμης τριβής, δέν μπορεί νά μετακινηθεί περιφερειακά, με άποτέλεσμα την θραύση των μεταξύ τεμαχιδίων δεσμών και την εμφάνιση capping.

Ο Leigh και οι συνεργάτες του¹¹, μελέτησαν τις δυνάμεις που δρουν κατά την κατεύθυνση του άξονα του δισκίου σε σχέση με την εμφάνιση ή όχι capping. Από την μελέτη των άποτελεσμάτων δισκιοποίησης χλωριούχου νατρίου, άκεταμινοφαίνης κ.ά. ουσιών συνάγεται ότι, όταν μιά ουσία συμπεριφέρεται σαν τό πρότυπο σώμα του Mohr, σχήμα 4 α, β, γ, τότε συμπιεζόμενη δίδει δισκία με capping αν δέν χρησιμοποιηθεί συνδετικό μέσο κοκκοποίησης. Αντίθετα οι ουσίες που εμφανίζουν σταθερή ύστέρηση κατά την καταπόνησή τους (constant yield stress), δίδουν δισκία άπηλλαγμένα capping.

Ο κύκλος συμπίεσης των υλικών που μελετήθηκε όταν



Σχήμα 4: Κύκλος συμπίεσης α) ιδανικά ελαστικού σώματος β) σώματος του Mohr και γ) σώματος με σταθερή ύστέρηση κατά την καταπόνηση.

προηγήθηκε κοκκοποίηση με 3% PVP, ήταν όμοιος με εκείνον των σωμάτων που εμφανίζουν σταθερή ύστέρηση κατά την καταπόνηση κάτω από όμοια άξονική συμπίεση. Συγκεκριμένα, ο κύκλος συμπίεσης της άκεταμινοφαίνης, υλικού δηλαδή που συμπεριφέρεται όπως τό σώμα του Mohr, μεταβάλλεται σε κύκλο που δίδουν τά σώματα με σταθερή ύστέρηση καταπόνησης, αν κοκκοποιηθεί με 3% PVP. Έτσι ενώ η άκεταμινοφαίνη δίδει δισκία με capping, όταν κοκκοποιηθεί με 3% PVP παρέχει κανονικά δισκία. Έν τούτοις άργότερα ο Shotton κ.ά.¹² πέτυχαν νά κατασκευάσουν κανονικά δισκία άκεταμινοφαίνης και λακτόζης μολονότι όπως αναφέρθηκε, τά υλικά αυτά συμπεριφέρονται σαν σώματα του Mohr. Κατόπιν αυτού

φαίνεται ότι, η κατασκευή δισκίων χωρίς capping ή άλλο μηχανικό ελάττωμα εξαρτάται περισσότερο από τόν τρόπο μετάδοσης της έξασκούμενης δύναμης συμπίεσης προς τά τοιχώματα της μήτρας.

Τούτο εξαρτάται άποφασιστικά από τή φύση του προς συμπίεση υλικού. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι, μετά από την έξασθένηση της δύναμης συμπίεσης οι παραμένουσες στο έσωτερικό του δισκίου τάσεις, είναι σχετικά μεγάλες στά κανονικά δισκία και μικρές στά δισκία με capping. Η τάση των δισκίων κελλουλόζης προς capping, αυξάνεται όσο οι διαστάσεις τους γίνονται μεγαλύτερες.⁷

Τούτο αποδόθηκε στην ανάπτυξη των τριβών, από την

αύξηση της επιφανείας επαφής των δισκίων, με τά τοιχώματα της μήτρας. Όσο δηλαδή αυξάνεται η προς συμπίεση ποσότητα του υλικού, τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα μιας άνομοιογενούς συμπίεσης, με αποτέλεσμα την άνομοιογενή κατανομή της πυκνότητας στο έσωτερικό των δισκίων.

Συνέπεια αυτών είναι η αύξημένη ενέργεια των δισκίων σε συνδυασμό με την άνομοιογενή κατανομή της δύναμης συμπίεσης, να αποτελεί την αιτία ανάπτυξης ισχυρών τάσεων στο έσωτερικό των δισκίων. Οι τάσεις αυτές στη συνέχεια, προκαλούν θραύση των δεσμών μεταξύ των τεμαχιδίων και εμφάνιση capping.

Ένας ακόμη παράγοντας εμφάνισης capping των δισκίων είναι η υγρασία. Παρατηρήθηκε⁷ ότι όσο αυξάνονταν η σχετική υγρασία της μικροκρυσταλλικής κελλουλόζης και ο ρυθμός της συμπίεσης, ελαττώνονταν η τάση των δισκίων προς capping. Αυτό αποδόθηκε στην ισχυροποίηση των δεσμών μεταξύ των τεμαχιδίων της ουσίας παρουσία ύψηλου ποσοστού υγρασίας, καθώς και στην μείωση της ελαστικής παραμόρφωσής τους εξ' αιτίας ελάττωσης του σημείου της ύστέρησης του υλικού¹³.

Από την κριτική επισκόπηση της βιβλιογραφίας, συνάγεται συμπερασματικά ότι, το μηχανικό ελάττωμα των δισκίων που αναφέρεται σαν capping είναι αποτέλεσμα της ελαστικής παραμόρφωσης των τεμαχιδίων ή οποία είναι μεγαλύτερη από τις δυνάμεις δεσμού των τεμαχιδίων των φαρμακευτικών κόνεων.

Συμπεραίνεται επίσης ότι, η ικανότητα των τεμαχιδίων να ύφιστανται ελαστική αποκατάσταση όπως και οι παραμορφωτικές ιδιότητές τους (ελαστική και πλαστική), είναι οι σημαντικότεροι προσδιοριστικοί παράγοντες της τάσης εμφάνισης capping.

Summary

Mechanical Defects in Tablets

N.A. Binlils and P.P. Georgakopoulos.

In the present paper the mechanisms of tablet compression are described after a short introduction on the usefulness of the tablets as a pharmaceutical dosage form and the role of excipients.

The most serious and often appeared tablet defects are reported and the possible causes contributing in their creation are reviewed.

It is concluded that the deformation under compression of the tablet components and the elastic recovery after the pressure release are among the main factors causing mechanical defects in tablets.

Βιβλιογραφία

- 1) Train, D., J. Pharm. Pharmacol., Vol. 8, 1956, pp. 745-761.
- 2) Burlinson, J. Pharm. Pharmacol. Vol. 6, 1954, pp. 104.
- 3) Shotton, E. and Ganderton, D., J. Pharm. Pharmacol. Vol. 13 (Suppl.), 1961, pp. 114T-152T.
- 4) Rees, J.E. and Shotton, E., J. Pharm. Pharmacol. Vol. 21, 1969, pp. 731-743.
- 5) Bolhuis, G.K., et al., Pharm. Weekblad, Vol. 110, 1975, pp. 317-325.
- 6) Egermann, H., Sci., Pharm. Vol. 46, 1978, pp. 137-138.
- 7) Ritter, A. and Sucker H., Pharm. Tech., Int., 1980, pp. 25.
- 8) Jones, W.D., Fundamental Principles of Powder Metallurgy, London, Edward Arnold, 1960, pp. 245-260.
- 9) Higuchi T., Shimamoto, T., Eriksen S.P. and Yashiki T., J. Pharm. Sci., Vol. 54, 1965, pp. 111.
- 10) Varnaso, J., and Lachman, L., J. Pharm. Sci., Vol. 55, 1966, pp. 1128-1133.
- 11) Leigh, S., Carless J., E. and Burt B.W., J. Pharm. Sci., Vol. 56, 1967, pp. 888-892.
- 12) Shotton, E. and Obiorach, B.A., J. Pharm. Sci., Vol. 64, 1975, pp. 1213-1216.
- 13) Coelho, M.C. and Harnby, N., Powder Tech., Vol. 20, 1978, pp. 201-205.

Ανακοινώσεις

Προαγγελία Συνεδρίου

Στά πλαίσια της 7ης Διεθνούς Έκθεσης Τροφίμων Ποτών ΔΕΤΡΟΠ θα πραγματοποιηθεί στη Θεσσαλονίκη, από 18 μέχρι 20 Απριλίου 1983, το 8ο Διεθνές Συνέδριο Κονσερβοποιημένων Τροφίμων, που οργανώνεται από την Έλληνική Έταιρεία Υγιεινολόγων και Τεχνολόγων τροφίμων και από την Comite International Permanent de la Conserve (C.I.P.C.).

Τά κύρια θέματα του Συνεδρίου είναι:

A. Έρευνα και Τεχνολογία

B. Νομοθεσία και Υγιεινή

Γ. Οικονομικές θεωρήσεις

Η Οργανωτική Επιτροπή αποτελείται από τους καθηγητές του Α.Π.Θ. Αχιλ. Πανέτσο, Αρ. Πετροπάκη, Σπ.

Γεωργάκη, Αντ. Μύντη, Κ. Μανωλκίδη και Αρ. Κεχαγιόγλου τόν εκπρόσωπο Π.Ε.Κ. Στ. Κασάπη, τόν Δ/ντή Κ.Ι.Θ. Δ Γιαννακούλα και τόν χημικό Βιομηχανίας ΕΛΣΑ Π. Ιορδάνου.

Πρόσκληση σε Διήμερο Μελέτης

Ο «Έλληνογαλλικός Έπιστημονικός και Τεχνικός Σύνδεσμος» οργανώνει στις 23 και 24 του Μάη 1983 στο άμφιθέατρο του Έθνικού Ίδρύματος Έρευνών στην Αθήνα διήμερο μελέτης με θέμα: Προβλήματα Έπιστημονικής Έρευνας, και καλεί τόσο τους επιστημονικούς φορείς όσο και μεμονωμένους μελετητές να εκδηλώσουν τό ενδιαφέρον τους, τό άργότερο μέχρι 15 Μαρτίου 1983, συμπεριλαμβάνοντας περίληψη της προτεινόμενης όμιλίας τους στή διεύθυνση του συνδέσμου, Σίνα 31 Αθήνα.

Τσιμέντο Portland με ιπτάμενη τέφρα λιγνιτών

Κ.Α. Μάτης*

Ε. Δεληγιάννη - Γιαννακουδάκη*

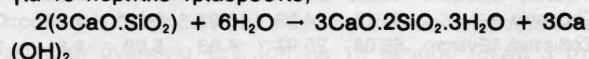
Στή δημοσίευση αυτή παρέχεται μία περιγραφή τής έρευνητικής δουλειάς, πού έχει γίνει στό έργαστήριο τά τελευταία χρόνια, γιά τή χρησιμοποίηση τσιμέντου Portland με τήν προσθήκη λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας, σέ συνδυασμό με μία βιβλιογραφική επισκόπηση του θέματος. Έξετάζονται οι χημικές και φυσικές ιδιότητες τής τέφρας και ή επίδρασή τους στό τσιμέντο. Ίδιαίτερο ενδιαφέρον δόθηκε στή μελέτη τής χημικής συμπεριφοράς τής τέφρας και στό αποτέλεσμα πού είχε ή μερική άντικατάσταση του τσιμέντου στήν άντοχη και τή διαστολή του τσιμεντοκονιάματος.

Εισαγωγή

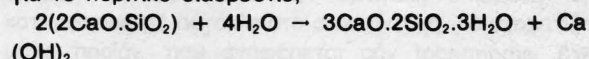
Ο άρχικός λόγος γιά τή χρησιμοποίηση τσιμέντου Portland με ποζολάνες ήταν ή βελτιωμένη άνθεκτικότητα, συνδυασμένη με κάποια οικονομία πού λαμβανόταν στό μπετόν σέ κατασκευές παραθαλάσσιες και ύπόγειες. Άργότερα, ή μείωση στήν έκροή θερμότητας έδωσαν ένα άκόμα λόγο γιά τή χρησιμοποίησή του σέ μεγάλες, μαζικές δομικές έργασίες και μετά, με τήν άνακάλυψη τής αντίδράσεως τών άλκαλιών με τά σκύρα (άδρανή), βρέθηκε ότι ή προσθήκη ποζολανών συχνά ήταν ένα χρήσιμο μέσο γιά νά άποφευχθεί ή διαστολή, πού προέρχεται από αυτή τήν αίτία. Τελικά, τά ποζολανικά τσιμέντα άναπτύχθηκαν σάν γενικά τσιμέντα δομικών κατασκευών. Έτσι, στήν Ίταλία, τσιμέντα με περιεχόμενο 30-40% ποζολάνας χρησιμοποιούνται εύρέως, στίς ίδιες αναλογίες άναμίξεως όπως τό τσιμέντο Portland, γιά μπετόν σέ γενικές οικοδομικές έργασίες, γιά κατασκευή ύδατοφραγμάτων και γιά όπλισμένο σκυροκονίαμα στό θαλασσινό νερό. Σήμερα, στήν Άμερική και σέ άλλες χώρες, γίνεται χρήση ειδικότερα τής τέφρας από άλεσμένο λιθάνθρακα, ή όποία είναι γνωστή σάν ιπτάμενη τέφρα, σέ έτοιμο γιά κατασκευές σκυροκονίαμα (1) - τελευταία στή χώρα μας χρησιμοποιείται και ό όρος τεφροκονία (όταν είναι άλεσμένη σέ ψηλό βαθμό λεπτότητας).

Περιληπτικά δίνεται στή συνέχεια ή ένυδάτωση του τσιμέντου, γιά καλύτερη άντιμετώπιση του θέματος, άν και γιά περισσότερες λεπτομέρειες θά πρέπει νά γίνει άναφορά στό έγχειρίδια γιά τό τσιμέντο. Οι αντίδράσεις ένυδατώσεως τών άνεξάρτητων συστατικών του τσιμέντου μπορούν, κατά προσέγγιση, νά παρασταθούν με τίς έξισώσεις:

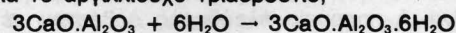
γιά τό πυριτικό τριασβέσιο,



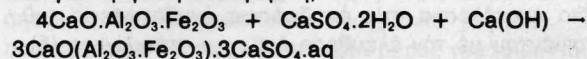
γιά τό πυριτικό διασβέσιο,



γιά τό άργιλλιούχο τριασβέσιο,



και γιά τή φάση του φερίτη,



Σκοπός τής δημοσιεύσεως αυτής είναι νά δώσει μία επισκόπηση πάνω στήν έρευνητική έργασία πού έχει γίνει τά τελευταία χρόνια (και συνεχίζεται) στό έργαστήριό μας (2), (3), (4), όπου δοκιμάζονται δείγματα τέφρας από τά έργοστάσια τής ΔΕΗ στήν περιοχή τής Πτολεμαΐδας, σέ σύγκριση με τή σημασία του όλου θέματος, όπως αυτή προκύπτει από τήν ξένη βιβλιογραφία. Παρακάτω θά έξετασθούν οι διάφορες ιδιότητες τής τέφρας σέ σχέση με τό τσιμέντο, και ή επίδρασή της στίς ιδιότητες του μπετόν.

Χημική σύσταση τής ιπτάμενης τέφρας

Η χημική άνάλυση τής τέφρας πού χρησιμοποιήθηκε στα πρώτα στάδια τής έργασίας (2) φαίνεται στον Πίνακα 1. Στόν ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και ή σύσταση του τσιμέντου Portland πού χρησιμοποιήθηκε και πού βρίσκεται μέσα στα έπιτρεπτά όρια. Τό τσιμέντο προερχόταν από έργοστάσιο τής περιοχής Θεσσαλονίκης.

Μιά πρόχειρη σύγκριση δείχνει ότι ή έλληνική τέφρα παρουσιάζει χαμηλή περιεκτικότητα σέ διοξείδιο του πυριτίου και ψηλές τιμές γιά τό όξειδιο τής άσβέστου

* Έργαστήριο Γενικής και Άνόργανης Χημικής Τεχνολογίας τής Φυσικομαθηματικής Σχολής του Α.Π.Θ.

Πίνακας 1

Αποτελέσματα Χημικής Αναλύσεως Ξηρών* Υλικών (%)	Τσιμέντο Portland	Ίπτάμενη Τέφρα
Συστατικά		
SiO ₂	22.40	34.79
Al ₂ O ₃	5.25	18.32
Fe ₂ O ₃	2.35	6.36
CaO	64.60	26.79
MgO	1.20	1.04
SO ₃	1.92	6.97
Na ₂ O	1.00	0.08
K ₂ O	0.03	0.70
Απώλεια με πύρωση	1.13	4.49
* Υγρασία (περίπου)	0.50	1.00

Στόν Πίνακα 2 παρέχονται οι συστάσεις τέφρας από δείγματα άλλων χωρών.

Πίνακας 2

Ενδεικτικές τιμές (μέσοι όροι) χημικής ανάλυσης ιπτάμενης τέφρας από διάφορες χώρες

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Η.Π.Α.	44.11	20.81	17.49	4.75	1.12	1.19	0.73	1.97
Μ. Βρετανία	46.16	26.99	10.44	3.06	1.96	1.59	0.90	3.26
Γαλλία	48.45	25.89	8.07	5.95	2.36	1.01	0.64	3.94
Γερμανία	41.13	24.39	13.93	5.06	1.85	0.77	-	9.65
Σοβιετική Ένωση	55.08	25.97	7.83	5.08	1.81	1.63	-	-
Ιαπωνία	57.96	25.86	4.31	3.98	1.58	0.34	1.49	2.15

τό μεγαλύτερο μέσο μέγεθος σωματιδίων. Μιά άλλη διαφορά είναι η παρουσία ελεύθερης άσβεστου σε όλες τις ιπτάμενες τέφρες του λιγνίτη, που θα έχει τό ίδιο αποτέλεσμα στις αντιδράσεις ένυδατώσεως του τσιμέντου με την ελεύθερη άσβεστο στο κλίνκερ (5).

Διεθνώς υπάρχουν ειδικές προδιαγραφές για την τέφρα και άλλες ποζολάνες, και απαιτείται να πληροῦνται για τη μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland, όπως δείχνει ο Πίνακας 3. Όπως φαίνεται τό ποσοστό διοξειδίου του πυριτίου στη δική μας τέφρα δέν είναι σύμφωνο με τη σοβιετική και την ιαπωνική προδιαγραφή, και τό ίδιο συμβαίνει με τό άθροισμα των (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) σχετικά με την άμερικάνικη.

καί τό τριοξείδιο του θείου. Τό SO₃, που είναι ακόμα περισσότερο στο κλάσμα της τέφρας τό μικρότερο των 45 μμ, έχει προβληματική συγκέντρωση για τό θέμα που μελετάμε, όπως θα φανεί και από αυτά που θα εκτεθούν παρακάτω.

Επίσης, είναι αξιοσημείωτο ότι, σε μία ανάλυση δειγμάτων τέφρας που πάρθηκε πρόσφατα από την Πτολεμαΐδα, τό ποσοστό του διοξειδίου του μαγνησίου είχε μέση τιμή 4.07%, πράγμα που θα πρέπει επίσης να προσεχθεί. Γενικά, ή χημική (καθώς και ή κοκκομετρική) σύσταση της ιπτάμενης τέφρας διαφέρει αισθητά από χώρα σε χώρα. Αλλά και στην ίδια χώρα, μπορούν να υπάρξουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με τό εργοστάσιο παραγωγής.

Οι δύο κύριες διαφορές ανάμεσα στην ιπτάμενη τέφρα των λιγνιτών και την άσφαλτοϋχο (bituminous) είναι ό ψηλότερος δείκτης διαθλάσεως της πρώτης, και

ή προδιαγραφή αυτή (σύνολο διοξειδίων 70%), όπως προκύπτει και από δικές τους παρατηρήσεις (5), έμποδίζει τη χρησιμοποίηση πολλών ιπτάμενων τεφρών, αν και δέν έχει επαρκώς αποδειχθεί ότι αυτές που δέ συμφωνούν με τις απαιτήσεις συστάσεως, είναι μη ικανοποιητικές για χρήση σε αναμιγμένα τσιμέντα. Έτσι, από όκτώ δείγματα που δοκιμάστηκαν, μόνο μία τέφρα λιγνίτη ήταν όπως προβλέπει ή προδιαγραφή των ASTM. Σημειώνεται ότι οι ιδιότητες του τσιμέντου που δέν καλύπτονται από τις χημικές απαιτήσεις στις προδιαγραφές, προβλέπονται από τις απαιτήσεις για τις φυσικές ιδιότητες.

Τό συστατικό της ιπτάμενης τέφρας με τό μεγαλύτε-

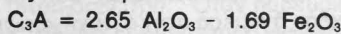
Πίνακας 3

Κανονικές προδιαγραφές για τις χημικές απαιτήσεις της ιπτάμενης τέφρας για χρήση στο μετόν

	ΗΠΑ ASTM C350-65T	Μ. Βρετανία B.S. 3892 (1965)	Σοβιετική Ένωση COST 6269-63	Ιαπωνία JIS A 6201
SiO ₂ min.	-	-	40.0	45.0
(SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃) min.	70.0	-	-	-
MgO max.	-	4.0	-	-
SO ₃ max.	5.0	2.5	3.0	-
ύγρασία max.	3.0	1.5	-	1.0
άπώλεια με πύρωση max.	12.0	7.0	10.0	5.0
άλκάλια (σάν Na ₂ O) max.	1.5	-	-	-

ρο ποσοστό, κάπου 60-90%, είναι ή ύαλος, με άλλα σημαντικά κρυσταλλικά συστατικά τό χαλαζία, τό γνωστό σάν mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), τόν αιματίτη, καί τό μαγνητίτη. Η ύαλος άποτελείται κυρίως από όξειδια του πυριτίου καί άργιλίου, με λίγο όξειδιο του σιδήρου, άσβεστο, άλκάλια καί μαγνησία. Η ύαλος είναι γνωστό ότι είναι τό ενεργό συστατικό στήν τέφρα, ένω τά όρυκτά συστατικά παραμένουν άδρανή (1). Η άξια, συνεπώς, τής τέφρας σάν ποζολάνα έξαρτάται από τό περιεχόμενό τής σέ ύαλο, αλλά επίσης από τή σύσταση καί τήν κοκκομετρία (λεπτότητά) τής.

Από τήν πλευρά του τσιμέντου, τό συστατικό πού παίζει άποφασιστικό ρόλο στή σταθερότητα καί τήν αντίσταση στή διάβρωση του σκυροκονιάματος είναι τό άργιλιούχο τριασβέσιο (C_3A). Η περιεκτικότητα του τσιμέντου σ' αυτό τό συστατικό, άν είναι γνωστή ή χημική σύσταση, μπορεί νά βρεθεί από τόν τύπο τών Bouge καί Dahl, άν χρησιμοποιήσουμε τούς χημικούς συμβολισμούς του τσιμέντου:



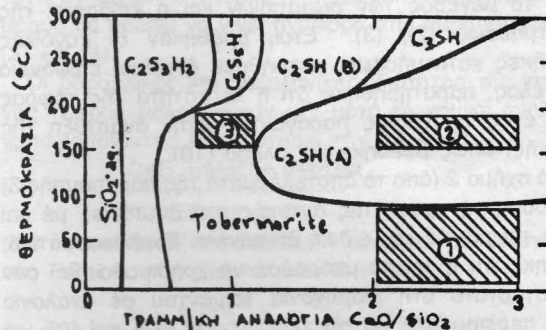
Η περιεκτότητα αυτή μπορεί νά χρησιμοποιηθεί σάν παράμετρος γιά τήν αντίσταση τών τσιμεντών στά θειικά. Έτσι, ή ειδική κατηγορία τσιμέντου άνθεκτικού στά θειικά έχει, στίς άμερικάνικες προδιαγραφές, περιεκτικότητα C_3A πού δέν ξεπερνά τό 5% (6).

Κατά τήν έπαφή με τό νερό, τό C_3A αντίδρα άμέσως καί στή λεπτά κατατημένη μορφή, πού συνηθίζεται στά μοντέρνα τσιμέντα, έχει τήν τάση νά σκληραίνει μέσα σέ λίγα λεπτά. Τό φαινόμενο αυτό, πού είναι άνεπιθύμητο γιά ποικίλους λόγους, έμποδίζεται συνήθως με τήν προσθήκη γύψου. Άλλαγές όγκου λόγω ταχείας θερμάνσεως καί ψύξεως μπορούν κατ' αυτό τόν τρόπο νά άποφευχθούν. Η τυχόν περίσσεια του γύψου πού προστέθηκε καί κατατημήθηκε μαζί με τό κλίνκερ, ή θειικά διαλύματα πού πιθανό θά διεισδύσουν άργότερα στο σκυροκονίαμα μέσα από τούς πόρους, θά αντίδράσουν μετά τή σκλήρυνση του τσιμέντου, πρδς σχηματισμό θειο-άργιλικού άσβεστίου, πού προκαλεί διαστολή. Η καθυσερρημένη αυτή αντίδραση άποτελεί τήν αίτία ενός τύπου διαβρώσεως, γνωστού καί σάν διόγκωση του γύψου, όπως θά δούμε.

Φυσικές ιδιότητες τής ιπάμενης τέφρας

Στό έργαστήριο τά τσιμεντοκονιάματα πού κατασκευάζονται διεργάζονται κατά δύο τρόπους: α) κανονικά σέ ύγρές συνθήκες, καί β) στο αυτόκλειστο. Είναι γνωστό ότι έπιτυγχάνεται καλύτερη ανάπτυξη τής άντοχής στο νερό από τόν άέρα (1). Θά πρέπει νά σημειωθεί ότι ή πάστα του τσιμέντου πού «ώριμάζει» (caured) σέ ένα αυτόκλειστο χαρακτηρίζεται από χονδρομερή δομή, δηλ. μικρότερη ειδική έπιφάνεια καί μεγαλύτερους πόρους, σέ σχέση με τήν πάστα πού «ένηλικιώνεται» κανονικά. Η κατεργασία στο αυτόκλειστο σχετίζεται άκόμα με άλλες στή σύσταση τής πάσας, με τό σχηματισμό δηλαδή του $C_2SH(A)$, όπως φαίνεται καί στο Σχήμα 1 (άπό τήν παραπομπή 7), στή θέση του C-S-H gel. Τό τελευταίο πού σημειώνεται στο σχήμα με τό σημείο 1, είναι τό συνηθισμένο προϊόν ένυδατώσεως του τσιμέντου, μαζί με τό ύδροξείδιο τής άσβέστου (8). Επίσης, ή πυκνότητα

των προϊόντων τής ένυδατώσεως στο αυτόκλειστο είναι μεγαλύτερη από αυτή τής πάσας πού σχηματίστηκε κανονικά. Όπως άναμένεται, οι παραπάνω άλλες στή δομή καί τή σύσταση άντικατοπτρίζονται καί στίς ιδιότητες του μπετόν.



Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσεως γιά τό σύστημα CaO-SiO₂-H₂O.

Τό προϊόν $C_2SH(A)$ έχει φτωχές ιδιότητες τσιμεντώσεως. Συνεπώς, καί λόγω τής χονδρομερούς δομής τής πάσας, τό σκυροκονίαμα πού ώρίμασε στο αυτόκλειστο είναι πιο αδύνατο από τό κανονικό. Παρόλα αυτά, ή προσθήκη διοξειδίου του πυριτίου σέ ποσότητα πού δίνει μοριακή αναλογία C/S ίση με τή μονάδα (θέση 3 στο σχήμα), έξουδετερώνει τήν άρνητική επίδραση τής κατεργασίας με αυτόκλειστο στήν άντοχή. Τό σχηματιζόμενο προϊόν, πού άναφέρεται σάν tobermorite, έχει ίσχυρές ιδιότητες τσιμεντώσεως (7).

Ο ρόλος πού παίζει μιάς καλής ποιότητας ιπάμενη τέφρα στήν ανάπτυξη τής άντοχής του μπετόν καί τήν άποφυγή των ρωγμών είναι πραγματικά μεγάλος. Η ποιότητα τής τέφρας έλέγχεται σάν μέρος του τσιμέντου, με μιά σειρά δοκιμών γιά τίς φυσικές ιδιότητες του μπετόν πού σχηματίζεται, άνάμεσα στίς όποιες σπουδαία θέση - στίς άμερικάνικες προδιαγραφές - έχει ό έλεγχος γιά τή διαστολή, ύστερα από κατεργασία στον αυτόκλειστο. Η άπαίτηση αυτή προβλέπει μέγιστη διαστολή 0.80% γιά τά τσιμέντα Portland, καί 0.50% στά μίγματα 20% με ιπάμενη τέφρα ή άλλες ποζολάνες (ASTM C150-74, C618-68T). Ο έλεγχος έχει εισαχθεί σάν μιά προφύλαξη γιά τή διαστολή του σκυροκονιάματος από πολύ άργή ένυδάτωση. Αφού είναι γνωστό ότι ή ποζολανική αντίδραση άρχίζει κανονικά νά έμφανίζεται στήν ηλικία περίπου των 28 ήμερών (9).

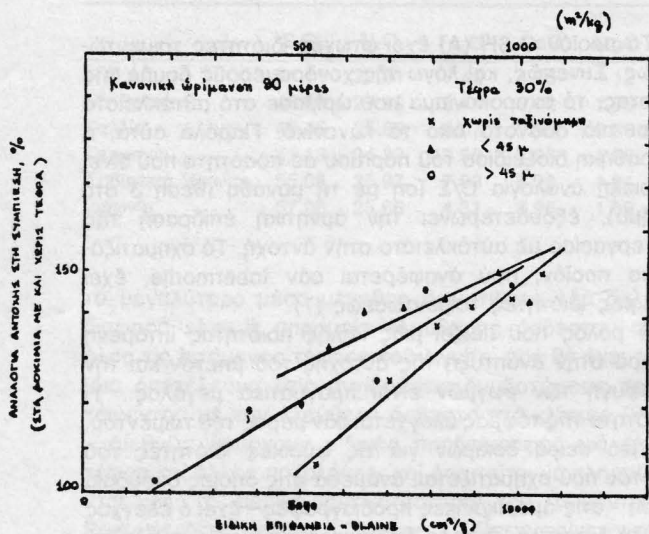
Η δοκιμή αυτή άνιχνεύει τή διαστολή πού προέρχεται τόσο από τήν άσβεστο, όσο καί από τή μαγνησία καί έχει πλήρως άντικαταστήσει στίς ΗΠΑ τά άλλα πειράματα γιά τήν άνθεκτικότητα. Θά πρέπει όμως νά τονισθεί ότι ή διαστολή είναι τό ολοκληρωμένο άποτέλεσμα ενός άριθμού ξεχωριστών παραγόντων, όπως θά δούμε παρακάτω.

Η υπερβολική άναλογία θεικών, πού ύπάρχουν κυρίως με τή μορφή του θεικού άσβεστίου, είναι ένα άλλο πιθανό λάθος στή σύσταση του τσιμέντου, πού είναι γνωστό ότι μπορεί νά δώσει έλλειπή άνθεκτικότητα. Δέν είναι όμως βέβαιο ότι ή έλαττωματικότητα αυτή μπορεί νά φανεϊ με τίς συνηθισμένες δοκιμές (1). Πρόσθετα, έχει βεβαιωθεί ότι ή συσώρευση με κάποια στερεοποίηση (pack setting)

της ιπτάμενης τέφρας, πού άποτελεί πρόβλημα στην άποθήκευση, όφείλεται στην επίδραση του θειικού άσβεστίου και της ύγρασίας. Τό τελευταίο είναι ένα σύνθετο φαινόμενο, πού παρατηρήθηκε σε όρισμένες ιπτάμενες τέφρες στην Ίαπωνία (9).

Μία από τις πρώτες ιδιότητες της τέφρας εξετάσθηκαν ήταν τό μέγεθος των σωματιδίων και ή επίδραση της κατατήσεως (2), (3). Έτσι, βρέθηκαν οι εύνοϊκές συνθήκες κατατήσεως, μετρήθηκε ή ειδική επιφάνεια και τέλος, παρατηρήθηκε ότι ή λεπτότητα της τέφρας είναι ένας σπουδαίος παράγοντας στην άνάπτυξη της άντοχής, όπως βρέθηκε και άλλου (10).

Στό σχήμα 2 (άπό τά άποτελέσματα της παραπομπής 3) βλέπουμε τή σχέση της άντοχής στη συμπίεση, με και χωρίς τέφρα, με τήν ειδική επιφάνεια. Συμπερασματικά, βρέθηκε ότι ή τέφρα μπορούσε νά χρησιμοποιηθεί σαν άντικατάστατο στη βιομηχανία τσιμέντου σε άναλογία μέχρι περίπου 20% για τήν τέφρα όπως έχει, και 40% για τό κλάσμα τό μικρότερο των 45 μμ. Τονίζεται ή σημασία της όμοιογένειας της τέφρας.



Σχήμα 2. Επίδραση της ειδικής επιφάνειας στην άντοχή σε συμπίεση.

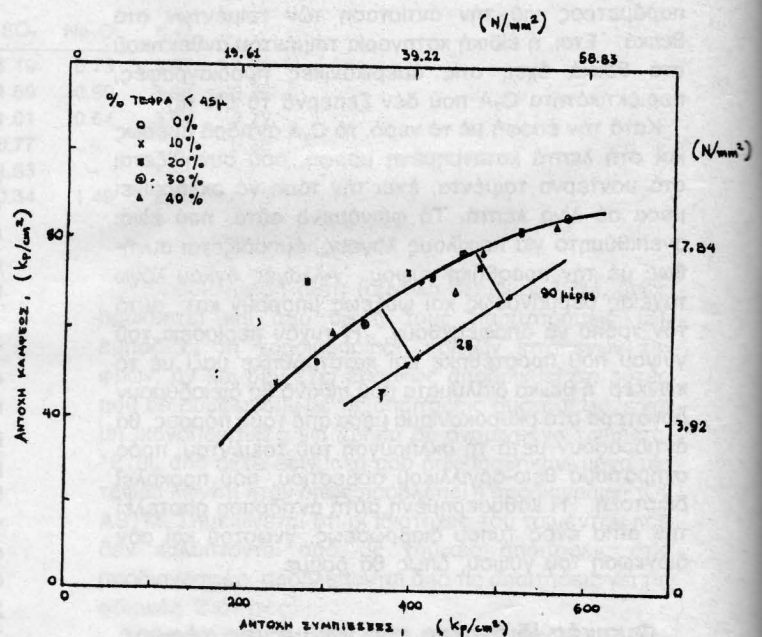
Τά υπέρτερα χαρακτηριστικά πού προσδίδονται στό μετόν άπό τήν ιπτάμενη τέφρα όφείλονται γενικά στό λείο και σφαιρικό σχήμα των σωματιδίων της, τό λεπτό μέγεθος κόκκων, τήν ποζολανική δράση, και επίσης τήν έπιτάχυνση των αντίδράσεων ένυδατώσεως, πού προκαλείται άπό τήν προσθήκη των σωματιδίων της τέφρας στη δομή του τσιμέντου, όπως θα φανεί παρακάτω.

Επίδραση της ιπτάμενης τέφρας στις διάφορες ιδιότητες του μετόν

Στό σκυροκονίαμα πού γίνεται με τήν χρησιμοποίηση ιπτάμενης τέφρας, ακόμα και άν ή ποζολανική αντίδραση είναι τέτοιου βαθμού πού δέν επηρεάζει τις τιμές του μή εξατμιζόμενου νερού και της θερμότητας ένυδατώσεως,

είναι γνωστό ότι ή άντοχή του σκυροκονιάματος αύξάνεται σημαντικά σε προχωρημένη ηλικία, όταν συμβεί αυτή ή αντίδραση (9). Έχει άποδειχθεί ότι ό λόγος γι' αυτό είναι ότι τά προϊόντα ποζολανικής αντίδράσεως σχηματίζονται περιφερειακά άνάμεσα στα σωματίδια της τέφρας και τά προϊόντα ένυδατώσεως του τσιμέντου. Έτσι, ακόμα και μία άδύναμη ποζολανική αντίδραση, είναι τρομερά άποτελεσματική σε μακροπρόθεση ηλικία, γιατί φέρει τά σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας και τά προϊόντα ένυδατώσεως του τσιμέντου με στενούς δεσμούς μεταξύ τους. Διαμορφώθηκε λοιπόν ή θεωρία ότι ή άντικατάσταση με τέφρα, ή με άλλες λεπτόκοκκες όρυκτες κόνεις, σύμφωνα με τό Yamazaki (9), στη συσσωματωμένη δομή των σωματιδίων του τσιμέντου έκτείνει τό διαθέσιμο χώρο, όπου κατακάθονται τά προϊόντα ένυδατώσεως, και αύξάνει τήν ένυδάτωση του τσιμέντου.

Η επίδραση αυτή του χρόνου πάνω στην άντοχή φαίνεται στα Σχήματα 3 και 4. Τό Σχήμα 3 (άπό τά άποτελέσματα της παραπομπής 2) δείχνει ακόμα ότι υπάρχει μία σχέση άνάμεσα στην άντοχή κάμψεως και τήν άντοχή συμπίεσεως.



Σχήμα 3. Σχέση της άντοχής συμπίεσεως με τήν άντοχή κάμψεως στα άναμιγμένα τσιμέντα.

Οι ποζολάνες είχαν χρησιμοποιηθεί άρχικά στό τσιμέντο Portland για τήν ιδιαίτερη ιδιότητα πού έχουν νά δεσμεύουν τήν άσβεστο και κατ' αυτό τόν τρόπο, νά άπομακρύνουν τό ύδροξείδιο του άσβεστίου πού έλευθερώνεται κατά τήν ένυδάτωση του τσιμέντου. Έτσι, άφαιρείται τό ύδροξείδιο του άσβεστίου, πού εκτίθεται γρήγορα σε χημικές επιδράσεις, και στη θέση του σχηματίζεται ή ένωση άσβέστου-ποζολάνας. Ένας άπό τούς σημαντικούς λόγους για τήν χρησιμοποίηση ποζολανικών τσιμέντων ήταν ή αύξημένη αντίσταση πού προσφέρουν στη διάβρωση, και ιδιαίτερα του θαλασσινού νερού. Άκόμα, όπως άναφέρθηκε, για νά άποφευχθεί ή αντί-

δραση τών αλκαλιών με τὰ σκύρα, πού κυρίως θεωρείται πρόβλημα στη Βόρειο Αμερική.

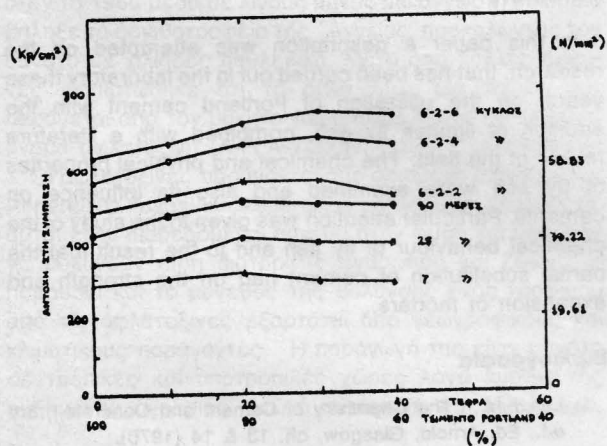
Γιά νά βρεθεί ή επίδραση τών ποζολανών (καί τής τέφρας) εξετάσθηκε πρώτα τό μίγμα άσβεστού-ποζολάνας. Υπάρχει μιά προοδευτική αύξηση με τήν ήλικία τής ποσότητας του διαλυτού όξειδίου του πυριτίου καί άργιλλίου, πού δείχνει ότι τὰ συστατικά τής ποζολάνας είχαν αντίδραση με τήν άσβεστο, αλλά ελάχιστη ήταν ή αύξηση του διαλυτού όξειδίου του σιδήρου, πού θεωρείται άδρανές. Σέ μίγματα ποζολάνας με τό τσιμέντο τὰ προϊόντα τής αντίδράσεως, πού παίρνονται από τήν ποζολάνα, είναι ίδια με αυτά τών μιγμάτων με άσβεστο καί γύψο.

Πειραματικά δεδομένα έδειξαν (1) ότι ή κυριότερη αντίδραση δέν ήταν βασική έναλλαγή (παλαιότερη θεωρία) αλλά ό σχηματισμός νέων ένυδατωμένων ένώσεων. Τά προϊόντα, πού σχηματίζονται από τήν ιπτάμενη τέφρα σε μίγμα με άσβεστο, είναι ένα ένυδρο πυριτικό άσβέστιο όμοιο με τό CSH (I) (0.8 - 1.5 CaO.SiO₂.aq) καί τό ένυδρο άργιλικό τετρα-ασβέστιο. Όταν παρευρίσκεται καί θεικό άσβέστιο, άρχικά έμφανίζεται ό γνωστός σαν ettringite (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O), πού άργότερα μετατρέπεται άργά σε μονοθειικό, 3CaO.Al₂O₃.aq, καθώς άπομακρύνεται ό γύψος.

Χημική συμπεριφορά τής ιπτάμενης τέφρας στό μπετόν

Φαίνεται, με άλλα λόγια, ότι ή ποζολανική αντίδραση, ακόμα καί άν περιορισθεί σ' αυτή τής ιπτάμενης τέφρας, είναι ένα αρκετά σύνθετο φαινόμενο. Έχει διευκρινισθεί ότι τό συστατικό τής τέφρας πού σχετίζεται κυρίως με τήν ποζολανική αντίδραση είναι ή φάση τής ύαλου, ότι ή ποζολανική αντίδραση εξαρτάται από τήν ειδική επιφάνεια αυτής τής φάσεως, καί ή αύξηση τής άντοχής του μπετόν, λόγω τής ποζολανικής αντίδράσεως, έχει στενή σχέση με τό περιεχόμενο σε (SiO₂ + Al₂O₃) τής ιπτάμενης τέφρας (9).

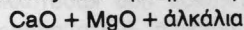
Τό σχήμα 4 (από τὰ άποτελέσματα τής παραπομπής 4) δείχνει συγχρόνως τήν επίδραση τής κατεργασίας σε αυτόκλειστο καί τής παραμονής στό ύδρόλουτρο.



Σχήμα 4. Άντοχή συμπίεσης ύστερα από παραμονή στό ύδρόλουτρο καί διεργασία στό αυτόκλειστο.

Τά δοκίμια πού κατασκευάσθηκαν στην έργασία αυτή ήταν τσιμεντοκονίαμα 1:3 άμμος, με άναλογία νερού προς τσιμέντο (W/C) ^{0.40}. Τά δοκίμια ήταν κυλινδρικά με λόγο διαμέτρου / ύψος κυλίνδρου περίπου 1. Πράγμα πού σημαίνει ότι για τίς πραγματικές τιμές άντοχής θά πρέπει νά χρησιμοποιηθεί διορθωτικός παράγοντας (7). Σημειώνεται ότι για περισσότερες λεπτομέρειες στό πειραματικό μέρος θά πρέπει νά γίνει άναφορά στις παραπομπές (2), (3) καί (4).

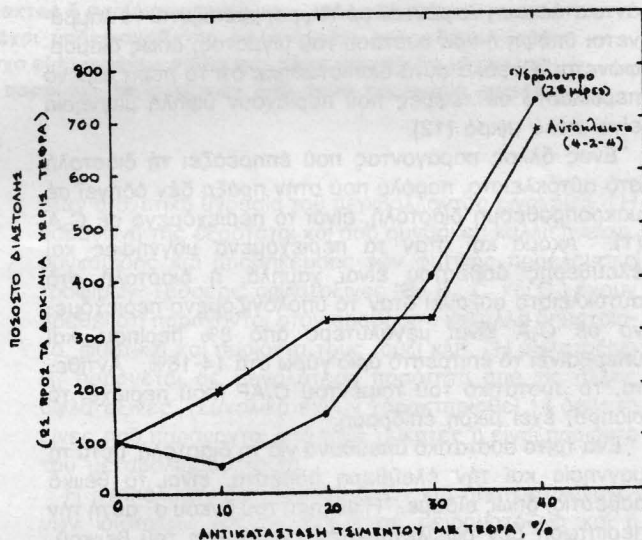
Οί ύδραυλικές καί ποζολανικές ιδιότητες τής ιπτάμενης τέφρας μελετήθηκαν (2), μετά τή χημική άνάλυση, χρησιμοποιώντας σαν κριτήρια τήν άναλογία:



πού εφαρμόζεται στη Σοβιετική Ένωση, καί τό συντελεστή Feret K, πού δίνεται από τή σχέση:

$$K = R (1 + \frac{e}{c})^2$$

όπου R είναι ή αντίσταση στη συμπίεση, e ό άπόλυτος όγκος του νερού καί c ό άπόλυτος όγκος του τσιμέντου. Στη συνέχεια, έγιναν διαγράμματα του συντελεστή με τό χρόνο. Τό συμπέρασμα ήταν ότι ή τέφρα χαρακτηρίζεται σαν ύλικό ποζολανικό.



Σχήμα 5. Μεταβολή ύψους τσιμεντοκονιάματος λόγω προσθήκης τής τέφρας.

Εξετάσθηκε ακόμα ή επίδραση τής τέφρας στη διαστολή του μπετόν (4). Ήταν γνωστό, ότι γενικά τὰ τσιμεντοκονιάματα καί σκυροκονιάματα, πού περιέχουν ποζολάνες σαν μερικό αντικατάστατο του τσιμέντου, εκτείνονται ελαφρώς περισσότερο σε συνεχώς ύγρες συνθήκες καί συρρικνώνονται αρκετά περισσότερο σε συνεχώς ξηρές συνθήκες, από ό,τι τὰ αντίστοιχα κονιάματα με μόνο τσιμέντο Portland (11).

Στό σχήμα 5 φαίνονται μερικά από τὰ άποτελέσματα με τή χρησιμοποίηση τέφρας. Τό ποσοστό διαστολής, όσο μεγάλες τιμές καί άν έχει, βρίσκεται μέσα σε παραδεκτά όρια. Έξαιρέση άποτελεί ή αντικατάσταση 40% με τέφρα ύστερα από παραμονή στό ύδρόλουτρο για 28 καί κατ'

έπέκταση, 90 ημέρες. Σ' αυτή την περίπτωση, η μεταβολή ύψους, που υπολογίσθηκε σαν $(DL/L) \times 100$, ήταν περίπου 0.50%. Θά βράσει ίσως σ' αυτό τό σημείο νά γίνει μιά αναδρομή τών βασικών αιτιών που προκαλούν τή διαστολή στά τσιμέντα.

Η ελαττωματικότητα του μπετόν λόγω ύψηλου περιεχομένου μαγνησίας τράβηξε γιά πρώτη φορά τήν προσοχή τό 1884, όταν ένας αριθμός από γέφυρες στή Γαλλία δυό χρόνια μετά τό κτίσιμό τους, παρουσίασαν επικίνδυνη διαστολή του σκυροκονιάματος, επειδή είχαν γίνει από δολομιτικό άσβεστόλιθο. Είναι γνωστό ότι μόνο τό τμήμα του όξειδίου του μαγνησίου που κρυσταλλώνεται σαν περίκλαστο δίνει έξασθένηση (unsoundness), που ό βαθμός της εξαρτάται από τό κρυσταλλικό μέγεθος, άφου οι μικρότεροι κρύσταλλοι τείνουν νά ένυδατωθούν πιό γρήγορα. Επίσης, όσο γρηγορότερα ψύχεται τό κλίνκερ, τόσο μικρότεροι θά είναι οι κρύσταλλοι του περίκλαστου που σχηματίζονται με τήν κρυστάλλωση (1).

Τσιμέντα με περιεχόμενο έλεύθερης άσβεστου μικρότερο από 2% περίπου θά περάσουν τό τέστ διαστολής στό αυτόκλειστο τών ASTM, όταν τό όλικό περιεχόμενο μαγνησίας είναι χαμηλό, 1-2%. Αλλά με μεγάλο περιεχόμενο μαγνησίας, θά πρέπει ή έλεύθερη άσβεστος νά είναι κάτω από 1%. Εύνόητο είναι ότι, όταν γίνεται μερική αντικατάσταση τσιμέντου με τέφρα, χρειάζεται νά λαμβάνεται υπόψη ή νέα σύσταση του μίγματος, όπως διαμορφώνεται. Παρόλα αυτά διαπιστώθηκε ότι τό περιεχόμενο περίκλαστο σέ τέφρες που περιέχουν ύψηλή μαγνησία είναι πολύ μικρό (12).

Ένας άλλος παράγοντας που έπηρεάζει τή διαστολή στό αυτόκλειστο, παρόλο που στήν πράξη δέν οδηγεί σέ μακροπρόθεσμη διαστολή, είναι τό περιεχόμενο σέ C_3A (1). Ακόμα και όταν τά περιεχόμενα μαγνησίας και έλεύθερης άσβεστου είναι χαμηλά, ή διαστολή στό αυτόκλειστο αυξάνει όταν τό ύπολογιζόμενο περιεχόμενο σέ C_3A είναι μεγαλύτερο από 8% περίπου, και υπερβαίνει τό έπιτρεπτό όριο γύρω στα 14-16%. Αντίθετα, τό συστατικό του τσιμέντου C_4AF (που περιέχει τό σίδηρο) έχει μικρή επίδραση.

Ένα τρίτο συστατικό υπεύθυνο γιά τή διαστολή, μετά τή μαγνησία και τήν έλεύθερη άσβεστο, είναι τό θειικό άσβεστό, όπως είδαμε. Η αύξηση του όγκου σ' αυτή τήν περίπτωση δέν όφειλεται στήν ένυδάτωση του θειικού, δεδομένου ότι τό ένυδρο άλας (γύψος) παράγει τό ίδιο αποτέλεσμα, άν προταθεί στό τσιμέντο σέ μεγάλη ποσότητα.

Υπάρχει μιά εύνοική ποσότητα γύψου που δίνει στό τσιμέντο μέγιστη άντοχή και έλάχιστη συρρίκνωση και αυτή ή ποσότητα εξαρτάται από τά περιεχόμενα όξειδία τών άλκαλιών, άργιλικού τριασβέστιου, καθώς και τή λεπτότητα του τσιμέντου. Η προσθήκη τής γύψου στό τσιμέντο, ως γνωστό, φέρει μιά καθυστέρηση στήν ένυδάτωση του C_3A , που όφειλεται στό σχηματισμό μιάς στοιβάδας από ettringite πάνω στήν επιφάνεια τών κόκκων (του C_3A). Η υπερβολική προσθήκη γύψου προκαλεί ρωγμές στό πηγμένο τσιμέντο.

Στίς προδιαγραφές τών περισσότερων χωρών, τά μέγιστα έπιτρεπτά όρια γιά τά θειικά, που ύπολογίζονται σαν SO_3 , ποικίλουν από 2.5% γιά τσιμέντα με χαμηλό περιεχόμενο C_3A , μέχρι 4% γιά τσιμέντα με C_3A μεγάλυ-

τερο του 8%. Είναι λοιπόν έπόμενο κατά τήν προσθήκη τέφρας στό τσιμέντο νά έχει σημασία ή περιεκτικότητα του άναμιγμένου πιά τσιμέντου, άφου ή αύξηση σέ άνεπιθύμητα συστατικά θά έχει γιά αποτέλεσμα τή διαστολή.

Συμπεράσματα

Η τέφρα τών λιγνιτών που δοκιμάσθηκε παρουσίασε χαμηλό άθροισμα όξειδίων του πυριτίου, άργιλλίου και σιδήρου. Επίσης, ύψηλά θειικά και σέ μερικές περιπτώσεις, ύψηλή μαγνησία. Τά τελευταία αποτελούν αιτίες γιά διαστολή και έλλειπή άνθεκτικότητα, και θά πρέπει νά προσεχθούν.

Η ιδιαίτερη ιδιότητα τών ποζολανών είναι τό ότι συνδέονται με τήν άσβεστο. Η έλεύθερη άσβεστος είναι ή τρίτη βασική αιτία που οδηγεί σέ διαστολή. Η διαστολή στα τσιμεντοκονιάματα με τήν προσθήκη τέφρας ήταν μεγαλύτερη. Ένας άλλος παράγοντας που έπηρεάζει τή διαστολή και κυρίως τή χημική άντοχή του τσιμέντου είναι τό περιεχόμενο άργιλιούχο τριασβέστιο.

Τό συστατικό τής τέφρας που βρίσκεται σέ μεγαλύτερο ποσοστό και τή χαρακτηρίζει σαν ποζολάνα είναι ή ύαλος, που αποτελείται κυρίως από όξειδια του πυριτίου και άργιλλίου. Η ποζολανική αντίδραση εξαρτάται από τήν ειδική επιφάνεια τής ύαλου. Εξετάσθηκαν ακόμα οι φυσικές ιδιότητες του τσιμεντοκονιάματος και ή επίδραση τής ειδικής κατεργασίας στό αυτόκλειστο και τής προσθήκης διοξειδίου του πυριτίου σαν άμμος.

Η μερική αντικατάσταση του τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα μέχρι 40%, στήν κλίμακα που εξετάσθηκε, δίνει ύποσχέσεις γιά τήν ίδια άντοχή (άν όχι μεγαλύτερη) στό τσιμεντοκονίαμα. Θεωρείται ότι τά ποζολανικά τσιμέντα (με τέφρα) προσφέρουν αυξημένη αντίσταση στή διάβρωση και σ' αυτό τόν τομέα προσανατολίζεται τώρα κύρια ή έρευνα στό έργαστήριο. Παρόλο που μιά μικρή προσθήκη τέφρας (~ 10%) στό τσιμέντο αποτελεί σήμερα πρακτική, πιστεύεται ότι θά πρέπει νά συνεχισθεί ή έρευνητική μελέτη πριν καταλήξουμε σέ συμπεράσματα γιά τήν «ισοτιμία» τών τσιμεντών, ιδιαίτερα γιά μεγάλο ποσοστό αντικαταστάσεως.

Summary

In this paper a description was attempted on the research, that has been carried out in the laboratory these years, on the utilization of Portland cement with the addition of lignites fly ash, combined with a literature review of the field. The chemical and physical properties of fly ash were examined and also its influence on cements. Particular attention was given to the study of the chemical behaviour of fly ash and to the result that the partial substitution of cement had on the strength and expansion of mortars.

Βιβλιογραφία

1. Lea F.M., "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd ed., Ed. Arnold, Glasgow, ch. 13 & 14 (1970).
2. Voyatzakis E., Sipitanos K.M., and Christaki-Papageorgiou A., Rev. Matér. Constr. 703, 6, 341 (1976).
3. Sipitanos K.M., Voyatzakis E., and Melidis S.B., ibid. 707, 4,

Ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός Αφλατοξίνης M₁ σε γαλακτοκομικά προϊόντα

Ν. Παπαδάκης, Γ.Α. Σταθόπουλος, Π. Τσουμπάρης*

Οι αφλατοξίνες συμπεριλαμβάνονται στις καρκινογόνες ουσίες. Έχει αποδειχθεί η εμφάνιση καρκίνου του ήπατος και έχει συσχετισθεί με επιδημιολογικές έρευνες ή εμφάνιση πρωτοπαθούς καρκίνου του ήπατος στον άνθρωπο με λήψη υψηλών ποσοτήτων αφλατοξίνης με την διατροφή σε περιοχές της Αφρικής και Ν. Ασίας. Η αφλατοξίνη M (M₁ και M₂), η οποία αποτελεί ύδροξυλιωμένο παράγωγο της αφλατοξίνης B βρίσκεται στο γάλα των ζώων, τα όποια τρέφονται με μολυσμένες ζωτροφές. Η εργασία μας αφορά προσδιορισμό της αφλατοξίνης M₁ σε γαλακτομικά προϊόντα (φέτα) που κυκλοφορούν στην αγορά της Θεσσαλονίκης. Η παρουσία της M₁ στο τυρί είναι δείκτης της παρουσίας της B₁ στις ζωτροφές. Με τη μέθοδο της χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας εξετάστηκαν 70 δείγματα και διαπιστώθηκε η M₁ σε 12 (ποσοστό 17,1%). Οι ποσότητες κυμάνθηκαν από 3,7-5,9 μικρογραμμάρια ανά χιλιόγραμμο τυριού. Αν και ο κίνδυνος για την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο από κατανάλωση γάλακτος ή προϊόντων του είναι μάλλον θεωρητικός παρά πραγματικός, πρέπει να γίνει προσπάθεια μείωσης μέχρι μηδενισμού της αφλατοξίνης που φθάνει στον άνθρωπο και προτείνουμε θέσπιση προδιαγραφών, έλεγχο εισαγομένων ειδών που είναι γνωστό ότι μπορεί να περιέχουν αφλατοξίνες και δειγματοληψίες διά την παρουσία αφλατοξινών από τους κρατικούς φορείς έλεγχου και ανάλυσης τροφίμων.

1. Εισαγωγή

Οι μυκοτοξίνες είναι τοξικές ουσίες που παράγονται από τους μύκητες και προκαλούν βλάβες στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων, γνωστές σαν μυκοτοξινώσεις. Κάτω από όρισμένες συνθήκες εργασίας και θερμοκρασίας, είδη διατροφής φυτικής προέλευσης γίνονται κατάλληλο υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μυκήτων και την παραγωγή της τοξίνης.

Από τις μυκοτοξίνες, μεγάλο ενδιαφέρον στις αρχές της δεκαετίας του 60 έχουν αποκτήσει οι αφλατοξίνες, όταν το 1960 μέσα σε λίγους μήνες μία άγνωστη επιδημία έπληξε τα όρνιθοτροφεία της Αγγλίας, προκαλώντας τον θάνατο σε χιλιάδες πουλερικά. Μετά από πολλές έρευνες διαπιστώθηκε ότι το αίτιο ήταν μία τοξίνη που παράγεται από τον μύκητα *Aspergillus flavus* και πήρε το όνομα αφλατοξίνη (A-FLA-TOXIN) (1).

Οι αφλατοξίνες παράγονται από όρισμένα στελέχη του *Aspergillus flavus* και *Aspergillus parasiticus*. Οι μύκητες αυτοί είναι διαδεδομένοι παντού στην φύση και μπορούν να μολύνουν είδη διατροφής ανθρώπου και ζώων. Η παρουσία και το μέγεθος της μόλυνσης ενός τροφίμου από τις αφλατοξίνες εξαρτάται από γεωγραφικούς και κλιματικούς παράγοντες. Η παραγωγή της είναι μεγάλη σε τροπικές και υποτροπικές χώρες λόγω κυρίως της αύξημένης υγρασίας, ενώ η παραγωγή της είναι μικρή,

όταν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι 50%. Η παραγωγή της εξαρτάται και από συνθήκες καλλιέργειας, συγκομιδής και αποθήκευσης των φυτικής προέλευσης τροφίμων. Τέσσερις αφλατοξίνες (B₁, B₂, C₁ και C₂) έχουν βρεθεί ότι παράγονται στον άραβόσιτο και άλλα δημητριακά, φυστίκια και προϊόντα τους, ρύζι κλπ. Η αφλατοξίνη B₁ παράγεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από τις άλλες αφλατοξίνες. (Συνολικά έχουν χαρακτηριστεί 14 αφλατοξίνες που παράγονται από τους μύκητες ή είναι προϊόντα του μεταβολισμού τους).

Η ανακάλυψη των ήπατοτοξικών και ήπατοκαρκινογόνων ιδιοτήτων του *A. flavus* σε πειραματόζωα και η διευκρίνιση της δομής των αφλατοξινών αποτέλεσε πρότυπο για την έρευνα των μυκοτοξινών, του προσδιορισμού τους και της επίδρασης σε σχέση με την λαμβανόμενη δόση. Η σημασία για την δημόσια υγεία εγκείται στο γεγονός ότι είναι ουσίες ήπατοτοξικές και καρκινογόνες. Σε πειραματόζωα έχει βρεθεί ότι αποβάλλονται σε ποσοστό 80% με τα ούρα, ενώ το υπόλοιπο συγκεντρώνεται στο ήπαρ, όπου προκαλεί παθολογοανατομικές αλλοιώσεις (2).

Η αφλατοξίνη B₁ θεωρείται ως η ισχυρότερη φυσικής προέλευσης καρκινογόνος ουσία, που είναι γνωστή. Ηπατοκυτταρικό καρκίνωμα που οφείλεται στις αφλατοξίνες έχει παρατηρηθεί σε επίμους, νυφίτσες, πέστροφες, πάπιες και άλλα ζώα. Σε έρευνες που έχουν γίνει, έχει βρεθεί ακριβώς η ποσότητα που προκαλεί καρκίνο στα ζώα (3). Η αφλατοξίνη αυτή παραποιεί την σύνθεση των πυρηνικών οξέων και των πρωτεϊνών στο ήπαρ λόγω

* Εργαστήριο Υγιεινής Ιατρικής Σχολής Α.Π.Θ.

της επέμβασής της στην μεταγραφή του DNA που οδηγεί σε μειονεκτική σύνθεση του DNA και RNA (2). Στόν άνθρωπο έχουν παρατηρηθεί όξεία σύνδρομα από την λήψη τροφίμων με υψηλή περιεκτικότητα άφλατοξινών με μορφή ήπατοπάθειας, που μοιάζει με την εικόνα ήπατοπάθειας που παρατηρείται στα πειραματόζωα (2).

Η διασπορά του πρωτοπαθούς καρκίνου του ήπατος ποικίλει ανά τον κόσμο. Είναι συχνότερος σε περιοχές της Αφρικής και της Ασίας. Επειδή η καρκινογένεση από το περιβάλλον συγκεντρώνει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, υπάρχουν δε ένδειξεις για καρκίνους που προκαλούνται από περιβαλλοντολογικούς παράγοντες και αποδείξεις για όρισμένες χημικές ουσίες, αναζητήθηκε ή αιτιολογική σχέση μεταξύ της υψηλής επίπτωσης του καρκίνου αυτού στις παραπάνω περιοχές και της παρουσίας μεγάλης ποσότητας άφλατοξινών σε τρόφιμα. Πράγματι από επιδημιολογικές έρευνες, διαπιστώθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο δεδομένων (4).

Οι άφλατοξίνες περιλαμβάνονται στις 400 καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο που έχουν εκτιμηθεί από την International Agency for Research on Cancer και αργότερα, όταν έγινε αναθεώρηση των ουσιών αυτών, οι άφλατοξίνες περιλαμβάνονται στις 26 ουσίες, που όπως καθοριστικά σχολιάζεται «έχουν σχέση ή είναι εξαιρετικά ύποπτες για την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο» (5).

Επειδή οι άφλατοξίνες έχουν καρκινογόνες ιδιότητες για πολλά είδη ζώων και υπάρχει θετική συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητα λήψης άφλατοξινών και την γένεση πρωτοπαθούς καρκίνου του ήπατος, διεθνείς οργανισμοί, όπως ο FAO, ή Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας κ.ά. προτείνουν συντονισμένες διακρατικές προσπάθειες για να μειωθεί με κάθε τρόπο ή έκθεση του ανθρώπου στις άφλατοξίνες.

2. Χημικές ιδιότητες - τρόποι προσδιορισμού

Οι άφλατοξίνες είναι διαλυτές στην μεθανόλη, το χλωροφόρμιο την άκετόνη και άλλους πολικούς διαλύτες και ελάχιστα διαλυτές στο ύδωρ (10-20 mg/ml) (4). Φθορίζουν ισχυρά στο υπεριώδες φως. Οι B₁, M₁ και B₂, M₂ δίνουν μπλε φθορισμό και οι G₁ και G₂ πράσινο.

Η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των άφλατοξινών στηρίζονται στις ιδιότητες του φθορισμού και της διαλυτότητας και γίνονται σε 3 στάδια. Στο πρώτο παραλαμβάνεται η άφλατοξίνη, στο δεύτερο γίνεται διαχωρισμός με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας (TLC) και στο τρίτο στάδιο ποσοτικός προσδιορισμός με βάση την σύγκριση της έντασης του φθορισμού με ένα πρότυπο. Η σύγκριση γίνεται όπτικά ή με χρησιμοποίηση ειδικού όργανου μετρήσεως της όπτικής πυκνότητας των κηλίδων (ντεσιτόμετρο). Τελευταία γίνεται εφαρμογή της ύγρης χρωματογραφίας υψηλής πίεσεως (HPLC) με καλύτερη αναπαραγωγικότητα από την TLC (6). Η TLC δέν απαιτεί δαπανηρές συσκευές και έχει τό πλεονέκτημα του ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών δειγμάτων.

Η άφλατοξίνη B₁, που έχει πάρει τό ζώο με τις ζωτροφές μετατρέπεται στον οργανισμό του σε άφλατοξίνη M₁. Η άφλατοξίνη M (M₁ και M₂) αποτελεί υδροξυλιωμένο παράγωγο της άφλατοξίνης B και χαρα-

κτηρίστηκε αρχικά τοξίνη του γάλακτος (Milk toxin), γιατί βρέθηκε στο γάλα αγελάδων που τρέφονταν με ζωτροφές που περιείχαν άφλατοξίνη B (7,8).

Στά πλαίσια έρευνας του εργαστηρίου μας, για την παρουσία άφλατοξινών ζωικής προέλευσης, εντάσσεται ή εξέταση 70 δειγμάτων τυριού (φέτας) που κυκλοφορεί στην αγορά της Θεσσαλονίκης. (Η άφλατοξίνη M₁ στο γάλα και τά προϊόντα του αποτελεί δείκτη της παρουσίας της άφλατοξίνης B₁ στις ζωτροφές). Η παραλαβή και ο προσδιορισμός (9) έγιναν ως εξής:

50gr δείγματος πολτοποιείται με 20 ml άπεστ. ύδατος σε συσκευή STOMACHER 2 min. Τό πολτοποιημένο δείγμα μεταφέρεται σε κωνική φιάλη με τή βοήθεια 80 ml άπεστ. ύδατος και θερμαίνεται σε υδατόλουτρο 100°C για 15 min. Προσθέτονται 10 ml 10% CdSO₄ και άνακινούμε. Τό περιεχόμενο φυγοκεντρείται στις 3000 στρ/min για 10 min. Παραλαμβάνεται τό υπερκείμενο, προσθέτονται 50 ml CHCl₃ και άνακινούμε επί 5 min. Δημιουργείται γαλάκτωμα και οι στιβάδες ύδατος -CHCl₃ διαχωρίζονται με φυγοκέντρηση για 10 min στις 3000 στρ/min. Η παραλαβή της στιβάδας του CHCl₃ γίνεται με διαχωριστική χωνί και ή στιβάδα CHCl₃/περνάει από ήθμό που περιέχει μικρή ποσότητα άνυδρο Na₂SO₄.

Εξατμίζεται τό CHCl₃ μέχρι ξηρού. Τό υπόλειμμα διαλύεται σε 5 ml διαιθυλαιθέρα και μεταφέρεται σε στήλη SILICA GEL (ύψους 2,5cm και διαμέτρου 6,5mm). Τό SILICA GEL έχει προηγουμένως ένεργοποιηθεί με 3% ύδωρ. Η κωνική φιάλη ξεπλένεται με 10 ml (C₂H₅)₂O και προστίθεται τό περιεχόμενο στην στήλη.

Η άφλατοξίνη παραλαμβάνεται με 30 ml CHCl₃ που περιέχει 3% CH₃OH. Εξατμίζουμε μέχρι ξηρού και διαλύουμε τό υπόλειμμα σε 50 ml CHCl₃. Τέλος ή ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της άφλατοξίνης M₁ γίνεται με χρωματογραφία λεπτής στιβάδας. Σε πλάκα διαστάσεων 20X20 cm (Kieselgel 60 F₂₅₄ πάχους 0,25 mm, Merck) και σε απόσταση 5 cm από την βάση τοποθετείται ποσότητα 2,5 ml από τά δείγματα και διάλυμα άφλατοξίνης (του οίκου MAKOR, Chemicals, Ltd). Γίνεται ή ανάπτυξη της πλάκας δύο φορές. Στην αρχή με ξηρό (C₂H₅)₂O ό όποιος παρασύρει τό λίπος που παρέμεινε, ενώ δέν μετακινείται ή άφλατοξίνη. Η πρώτη αυτή ανάπτυξη διαρκεί 30 min. Η απομάκρυνση του λίπους μπορεί να γίνει και με αντίστροφη ανάπτυξη της πλάκας με ξηρό (C₂H₅)₂O.

Στην συνέχεια αναπτύσσεται ή πλάκα σε μίγμα χλωροφορμίου (CHCl₃), άκετόνης (CH₃COOH), και ίσοπροπανόλης (CH₃CH(OH)CH₃) σε αναλογία 85:10:5 για 10 min. Η άφλατοξίνη M₁ δίνει μπλε φθορισμό στο υπεριώδες φως. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε φθορισμομετρικώς με ντεσιτόμετρο στο Έργαστήριο της Αναλυτικής Χημείας Α.Π.Θ. με την βοήθεια του έπιμελητή της έδρας κ. Γιάννη Στράτη.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση - προτάσεις

Εξετάστηκαν 70 δείγματα φέτας που κυκλοφορούν στην αγορά της Θεσσαλονίκης κατά την διάρκεια Νοεμβρίου 1981 μέχρι σήμερα. Στόν παρακάτω πίνακα φαίνονται τά αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού σε 12 δείγματα που βρέθηκε άφλατοξίνη M₁ (17,1%).

ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΦΛΑΤΟΞΙΝΗΣ M₁ - Σέ mg/Kg

Δείγμα	Ποσότητα	Δείγμα	Ποσότητα
1	4,5	7	3,9
2	4,1	8	3,7
3	5,9	9	4,4
4	5,4	10	4,5
5	5,6	11	5,4
6	5,1	12	5,1

Η μέθοδος παρουσίασε απώλειες 43%. Οι απώλειες υπολογίστηκαν με κατεργασία δείγματος στο οποίο προστέθηκε πρότυπος αφλατοξίνη. Οι ποσότητες που βρέθηκαν λαμβάνοντας υπόψη τις απώλειες, είναι 3,7-5,9 μg/kg.

Αν και ο κίνδυνος για την εμφάνιση καρκίνου στον άνθρωπο από κατανάλωση γάλακτος, κρέατος ή άλλων προϊόντων, από ζώα που δυνατόν να έχουν πάρει αφλατοξίνες με τις ζωτροφές είναι μάλλον θεωρητικός παρά πραγματικός (2) εν τούτοις η παρουσία της M₁ στα τρόφιμα ζωικής προέλευσης είναι δείκτης της παρουσίας B₁ στις ζωτροφές. Η ποσότητα της αφλατοξίνης M₁ στο γάλα είναι περίπου 300 φορές λιγότερη από την ποσότητα της B₁ που λαμβάνεται από το ζωό με τις τροφές (4) ή κατ' άλλους έρευνήτες τό 1% της λαμβανόμενης B₁ από το ζωό αποβάλλεται με το γάλα σαν M₁ (10). Από έρευνες σε διάφορες χώρες βρέθηκε άνωτερο ποσό M₁ στο γάλα αγελάδας 10μg/kg, ενώ σε σκόνη γάλακτος στην Γερμανία ποσό 5μg/kg, όταν όμως η παραγωγή γαλακτοκομικών ελέγχεται αυστηρά ή M₁ δεν υπερβαίνει τό 0,1μg/kg (4).

Πρέπει να καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια ώστε να μην φθάνουν καρκινογόνες ουσίες στον άνθρωπο. Επειδή δεν γνωρίζουμε ακριβώς ποιές προσλαμβάνει ο άνθρωπος από το περιβάλλον, πρέπει να ελέγχουμε συστηματικά όσες τουλάχιστον γνωρίζουμε, όπως π.χ. οι αφλατοξίνες.

Πιστεύουμε ότι οι δειγματοληψίες και ο έλεγχος για παρουσία αφλατοξινών πρέπει να συστηματοποιηθεί από τους μηχανισμούς έλεγχου και ανάλυσης τροφίμων. Ακόμη, ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί στα εισαγόμενα προϊόντα από τις τροπικές χώρες. Άλλωστε και στις εξαγωγές μας υπάρχει πρόβλημα προσδιορισμού των αφλατοξινών, επειδή μερικές χώρες έχουν θεσπίσει όρια.

Τέλος, πρέπει να καθοριστούν όρια για τις αφλατοξίνες στα είδη διατροφής ανθρώπου και ζώων με την συμμετοχή όλων των φορέων που σχετίζονται με την παραγωγή τροφίμων ώστε να μην φθάνουν οι ουσίες αυτές στον άνθρωπο και τα ζώα.

SUMMARY
DETECTION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF AFLATOXIN M₁ IN DAIRY PRODUCTS
PARADAKIS, N., STATHOPOYLOS, G.A. TSOUMBARIS, P.
(Laboratory of Hygiene, Medical Faculty, Aristotelian University of Thessaloniki, GREECE)

Aflatoxins belong to the carcinogenic substances. Aflatoxin M₁, which is a hydroxy-derivate of aflatoxin B₁, is found in the milk of animals fed with aflatoxin B₁ - containing foodstuffs. This communication deals with the detection and quantitative determination of aflatoxin M₁ in dairy products (greek cheese-feta). It was found in 12 out of 70 samples (17,%). M₁ - aflatoxin ranged between 3,7 and 5,9 mg/Kg. The method used was TLC and fluorodensitometric analysis.

Βιβλιογραφία

- Sargent, K., Sheridan, A., O' Kelly, J. and Carnaghan, R.B.A. (1961). Toxicity associated with certain samples of groundnuts. *Nature* 192, 1096-1097.
- Linsell (1977). *The Chemical Environment*. Vol. 6., Editors: J. Lenihan and W.W. Fletcher. Chapter 5: Aflatoxins. Blackie, Glasgow and London. pp 121-136.
- Calabrese, E.J. (1980). *Nutrition and environmental health*. Vol. 1. The Vitamins. John Wiley and Sons. pp 39-47.
- OMS (1980) *Mycotoxines. Critères d' hygiène de l' environment* 11. Geneve.
- Rall, D.P. (1980). Relevance of results from laboratory animal toxicology studies. Chapter 12. *Pathophysiology of Environmental Disease*. In: Maxcy-Rosenau *Public Health and Preventive Medicine*. 11th Edition. Editor: John M. Last. Appeton Century-Crofts. New York. p. 544
- Winterlin, W., G. Hall and D.P.H. Hsieh (1979). On-Column chromatographic extraction of aflatoxin M₁ from milk and determination by reversed phase High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 51, 1873-1874
- De longh, H., Vles, R.O. De Vogel, P. (1965). The occurrence and detection of aflatoxin in food. *Mycotoxins in foodstuffs* pp. 235-245.
- Holzapfel, C.W., Steyn, P.S., Purchase, I.F.H. (1966). Isolation and structure of aflatoxin M₁ and M₂. *Tetrahedron Letters* t. XXV, pp. 2799-2803.
- Tuinstra, L.G.M.Th., and Bronsgefst, J.M. (1975). Determination of aflatoxin M₁ in milk at the parts per trillion level. *J. Chrom.* 111, 448-451.
- Moreau, C., Moss, M. (1979). *Mouldsm Toxins and Food*. John Wiley and Sons. r. 133.

συνέχεια από σελ. 32

- D. Conostan, Oklahoma, U.S.A.
78. "Pollution analysis standards", Analams Inc, Connecticut, U.S.A.
 79. "Analytical-spectrochemical quality control standards", Tintometer, U.S.A. Inc., N.J. U.S.A.
 80. Κούρκουλα Θ., «Τί είναι η ASTM», Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση 34 (2-3), 65 (1969)
 81. "Index to ASTM Standards" (Έπθσια έκδοση αποτελούσα τό εύρεπήριον όλων τών προτύπων), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, U.S.A.
 82. "Annual Book of ASTM Standards, Part 31, Water", American Society for Testing and Materials, Philadelphia, U.S.A. 1980.
 83. Skougstad M.W. "International standarization for water-quality evaluation", Anal. Chem., 46, (12), 982 A (1974).
 84. ISO catalogue, International Organisation for standardization, Geneve, 1981.
 85. ΕΛΟΤ, «Κατάλογος Έλληνικών Προτύπων», Έλληνικός Οργανισμός Τυποποιήσεως. Αθήνα, 1980.
 86. Φιλοπούλου Β., «Πρότυποι μέθοδοι προσδιορισμού τής ρυπάνσεως», Πρακτ. Β' Πανελ. Συνεδρίου Χημικών Μηχανικών, Έλληνική Χημική Τεχνολογία και Βιομηχανική Ανάπτυξη, Αθήνα 1980.
 87. FDA, "Manual of Chemical Methods for Pesticides and Devices", Rockville, MD, U.S.A.
 88. IUPAC, "Standards Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives", Pergamon Press, 1979.
 89. WHO, "International Pharmacopedia", Volume One "General Methods", Switzerland.
 90. Furman, N.H. Ed. "Standard Methods of Chemical analysis", Vol I, D. Van Nostrand Co, Princeton, U.S.A. 1966.
 91. Welcher, F.J., Ed. "Standard Method of Chemical Analysis", Vol II part A and B, (1963) and Vol III part A and B (1966), D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J. U.S.A.
 92. IUPAC, International symposium: "The Harmonisation of collaborative analytical studies", Helsinki, August 1981.
 93. Iaitinen H.L. "The Integrated analytical operation", Anal. Chem., 48 (14) 2049 (1976).
 94. O' Sullivan, D.A., "EC ministers agree on R/D budget" C. EN, March 8, p. 11 (1976).
 95. "Standard reference materials: Standard samples in USSR", Natl. Bur. Stand. Publ. (translated from Russian), January, 1971.
 96. "Standard test methods aid research, assist international trade", Chem. Intern. No 3, 17 (1980).
 97. Stokes, E., "ASTM standards and the European petrochemical industry", Standardization News, 17 (July 1980).
 98. Davies, W.G., and Moore, J.W., "Adopting SI units in introductory chemistry", J. Chem. Educ., 57 (4), 303 (1980).
 99. Πικούλη, Στ. Δ., «Προτυποποιήσεις και πρότυπα». Περιοδικό Παραγωγικότητας, ΕΛΚΕΠΑ, Νο 58, Μάρτιος - Απρίλιος 1982.
 100. Αποστολοπούλου, Κ.Σ., «Η τυποποίηση». Χημικά Χρονικά, Γενική Έκδοση, 41, 33 (1976).
 101. Καραγιάννη, Μ.Ι., «Έπεξεργασία, Αξιολόγηση και Παρουσίαση Αναλυτικών Δεδομένων». Αθήνα 1978.

Έκφράζονται εύχαριστίες στον κ. Β. Φιλόπουλον, προϊστάμενο τεχνικών υπηρεσιών του ΕΛΟΤ και στην κ.Α. Παπαναστασίου-Διαμαντή, επίσημονικό συνεργάτη, για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους κατά τήν τελική διαμόρφωση του κειμένου.

συνέχεια από σελ. 18

39. Fytas, G. Karayannis, M.I., Dorfuller, Th. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 81, 1137, 1977.
40. Dorfmueller, Th., Samios, D. in "Fast Reactions in Energetic Systems" Eds. Capellos, C.
41. Laubereau, A., Kaiser, W, Ann. Rev. Phys. Chem. 26, 83, 1975.
42. Lin, Y.H., Wang, C.H. J. Chem. Phys. 70, 681, 1979.
43. Fytas, G., Wang, C.H, Lilge, D., Dorfmueller, Th. J. Chem. Phys. 75, 4247, 1981.
44. Searby, G., Bezot, P., Sixou, P. Faraday Symposium II, 11, 90, 1977.
45. Stegeman, C.I., Stoicheff, B.P., Phys. Rev. A7, 1160, 1973.
46. Rouch, S., Chabat, J., Letamandia, L., Vaucamps, C. J. Chem. Phys. 63, 1383, 1975.
47. Patterson, G.D., Alms, G.R., Macromolecules 10, 1238, 1977.
48. Alms, G.R., Gierks, T.P., Patterson, G.D. J. Chem. Pys. 67, 5779, 1977.
49. Higashigaki, K., Wang, C.H J. Chem. Phys. 74, 3175, 1981.
50. Enright, G., Stoicheff, B.P. J. Chem. Phys. 64, 3658, 1976.
51. Quentrec, B., Bezot, P. Mol. Phys. 39, 427, 1980.
52. Debys, P. "Polar Molecules" Dover London 1929.
53. Alms, C.R. Bauer, D.R., Brauman, J.I., Recora, R. J. Chem. Phys. 58, 5570, 1973.
54. Bauer, D.R., Alms, G.R., Brauman, J.I., Pecora, R.J. Chem. Phys. 61, 2255, 1974.
55. Hu, C., Zwanzig, R.J. Chem. Phys. 60, 4354, 1974.
56. Wang, C.H., Whittenburg, S.L., Lund, P.A, Christensen, D.H. J. Chem. Phys. 72, 4228, 1980.
57. Fytas, G., Dorfmueller, Th. J. Chem. Phys. 75, 5232, 1981.
58. Bertrucci, S., Burnham, A.K., Alms, G.R., Flygars, W.H J. Chem. Phys. 66, 605, 1977.
59. Posch, H.A., Dardy, H.D., Litovitz, T.A. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 81, 144, 1977.
60. Jones, D.R., Wang, C.H J. Chem. Phys. 66, 1659, 1977.
61. Fytas, G., Lin, Y.H. Chu, G. J. Chem. Phys. 73, 3131, 1981.
62. Lin, Y.H, Fytas, G., Chu, B. J. Chem. Phys. 75, 2091, 1981.
63. Flory, P.J. Macromolecules 7, 381, 1974.
64. Fytas, G., Dorfmueller, Th., Lin, Y.H., Chu, B. Macromolecules 14, 1088, 1981.
65. Lee, H., Jamieson, A.M., Simha, R. Colloid Polymer Sci. 258, 545, 1980.
66. Wang, C.H., Fytas, G., Lilge, D., Dorfmueller, Th. Macromolecules 14, 1363, 1981.
67. Alms, C.R., Patterson, G.D., Stevens, J.R.J. Chem. Phys. 70, 2145, 1979.
68. Chu, B., Fytas, G., Zalzer, G. Macromolecules 14, 395, 1981, 15, 561, 1982.
69. Chu, G., Fytas, G. Macromolecules 15, 000, 214, 1982.
70. Fytas, G., Patkowski, A., Meier, G. and Dorfmueller, Th. Macromolecules 15, 367, 1982, ibid 15, 000, 870, 1982.

συνέχεια από τό προηγούμενο τεύχος

Butylated Hydroxyanisole (BHA)
 Butylated Hydroxytoluene (BHT)
 Calcium Dissodium EDTA, Dissodium EDTA
 Citric acid
 Dilauryl Thiopropionate, Thiodipropionic acid
 Dodecyl Gallate, Isoamyl Gallate, Octyl Gallate
 Erythroic acid - Isoascorbic acid
 Ethyl Protocatechuate
 Guaiac Resin, Nordihydroguaiaretic acid (NDGA)
 Mixed Tocopherols Concentrate
 Monoglyceride Citrate, Isopropyl Citrate
 Phosphoric acid
 Propyl Gallate (P.G.)
 Stannous Chloride
 Sodium Ascorbate
 Sodium Erythorbate
 Tartaric acid, DL Tartaric acid
 Tertiary Butyl Hydroquinone (TBHQ)

Συnergιστικά

Υπάρχει ένας αριθμός ενώσεων διαφόρου χημικής συστάσεως οι οποίες ενώ όταν προστίθενται σε καθαρά, τριγλυκερίδια δε δρουν προστατευτικά, σε συνδυασμό όμως με φαινολικά αντιοξειδωτικά αυξάνουν τη σταθεροποιητική ικανότητα αυτών. (4, 26). Οι ουσίες αυτές είναι γνωστές σε συνεργιστικά.

Η μηχανισμός δράσεως αυτών των ποικίλων ενώσεων δεν είναι πλήρως γνωστός και πιθανόν όχι ο ίδιος για όλα τα συνεργιστικά. Ποικίλει ανάλογα με το αντιοξειδωτικό, το συνεργιστικό και το λιπαρό υπόστρωμα. (12). Πολλά έχουν την ικανότητα να συμπλέκονται με τα μέταλλα, τα οποία διαφορετικά θα επιτάχυναν την οξείδωση, (3). Μερικά ανάγουν τις οξειδωμένες μορφές στοιχειωδών αντιοξειδωτικών όπως το άσκορβικό όξύ. Άλλα πού δεν είναι από μόνα τους αναγωγικά αντιδραστήρια, όπως το φωσφορικό όξύ και μερικά οργανικά όξέα, μπορεί να σχηματίσουν λιποδιαλυτά σύμπλοκα με απλά φαινολικά αντιοξειδωτικά. Τα σύμπλοκα αυτά μπορεί να διαχυθούν στο λίπος και να αντιδράσουν με ένεργοποιημένα μόρια λίπους άπορρώντας την έπιπλέον ένεργεια και έτσι να διασπασούν την άλυσωτή αντίδραση.

Μέλη της ομάδας αυτής είναι τό κιτρικό όξύ, τό φωσφορικό όξύ και οι έστερες του, ή λεκιθίνη, διάφορα άμινοξέα (κυστεΐνη, κυστίνη, γλουταθειόνη,θειοκαρβαμίδιο, σουλφοναμίδια), τό άσκορβικό όξύ, τό νικοτινικό όξύ, τό παρα-άμινο-βενζοϊκό όξύ. (2, 3). Επίσης ενώσεις πού περιέχουν θείο μολονότι δημιουργούν προβλήματα όσμης στις περισσότερες λιπαρές ουσίες έν τούτοις χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση σε συνδυασμό με αντιοξειδωτικά φαινολικού τύπου σε ώρισμένα φίλμ συσκευασίας, ιδίως σε πολυολεφίνες. (3, 23).

Έκλογή αντιοξειδωτικών και τρόπος εισαγωγής τους στά τρόφιμα.

Γιά να είναι έπιτρεπτή ή χρήση ενός αντιοξειδωτικού στά τρόφιμα πρέπει να πληροί τους έξης βασικούς όρους:

- Νά μήν είναι τοξικό.
- Νά βρίσκεται μέσα στά έπιτρεπτά όρια τών έπίσημων προδιαγραφών
- Νά έχει τη κατάλληλη ισχύ.
- Νά μήν αντιδρά με συστατικά της τροφής.
- Νά είναι συμφέρουσα από οικονομική άποψη ή χρήση

του άκόμα κι όταν συγκρίνεται με άλλες μεθόδους πού παρεμποδίζουν την οξείδωση τών λιπών και έλαιών όπως συσκευασία υπό κενώ, άποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία κλ.π. (23).

Τά πιό σημαντικά κριτήρια για τη προστασία του καταναλωτικού κοινού από τά προσθετικά τροφίμων αναφέρονται σε μία έργασία τών Hall & Oser (10). Αυτά περιλαμβάνουν τά έξης σπουδαία και καθοριστικά στοιχεία:

- Δεδομένα τοξικότητας.
- Δεδομένα μεταβολισμού.
- Παρουσία της ουσίας σε φυσικές τροφές.
- Αναλογία με παραπλήσιες χημικές ουσίες τών όποιων ή τοξικότητα ή ό μεταβολισμός είναι γνωστός.
- Η φύση, τό όριο και ή ποσότητα της χρήσης της ουσίας στά τρόφιμα.
- Η τοξικολογική σπουδαιότητα τών όριων κατά τη χρήση.

Ένα από τά μεγαλύτερα προβλήματα - σε έμπορική κυρίως κλίμακα - πού συνδέονται με τη χρήση και σε προέκταση με την έκλογή ενός αντιοξειδωτικού είναι ή έπίτευξη της πλήρους διασποράς του αντιοξειδωτικού στη λιπαρή ουσία ώστε να προκύψει ένα όμογενές μίγμα. Π.χ. τά πλέον άποτελεσματικά φαινολικά αντιοξειδωτικά είναι πρακτικά άδιάλυτα στό νερό.

Μέ τη θέρμανση, όπως είναι γνωστό, αυξάνει ή διαλυτότητα τών αντιοξειδωτικών ενώ με την υπερβολική θέρμανση καταλύονται αντιδράσεις διασπάσεως. Γι' αυτόν άκριβώς τό λόγο πρέπει ή προσθήκη του αντιοξειδωτικού συστήματος να γίνεται πριν από τη θερμική έπεξεργασία ή με έλάχιστες θερμικές συνθήκες. (23).

Σε μεγάλες έγκαταστάσεις έχουν άποδειχθεί άρκετά πρακτικά ένέσιμα συστήματα στά όποια μέρος ενός αντιοξειδωτικού διαλύματος εισάγεται με άντλία σε κινούμενο θερμό ρεύμα λίπους άμέσως μετά την άπόσπηση.

Σε μικρότερες έγκαταστάσεις γίνεται άπ' εύθείας εισαγωγή με άνάδευση.

Σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ειδικός διαλύτης για να είναι δυνατή ή εισαγωγή του κατάλληλου αντιοξειδωτικού στό καθορισμένο τρόφιμο. Π.χ. ή προπυλενογλυκόλη χρησιμοποιείται σάν ειδικός διαλύτης ή σά γαλακτωματοποιητής για τη προσθήκη αντιοξειδωτικών στά κρέατα, διότι διαλύει άμφότερες τις λιποδιαλυτές φαινολικές ουσίες και τά ύδατοδιαλυτά συνεργιστικά (κιτρικό όξύ, άσκορβικό όξύ) τά όποια στη προκειμένη περίπτωση θεωρούνται άπαραίτητα. (23).

Μέθοδοι προσδιορισμού.

Οι άναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού αντιοξειδωτικών βασίζονται:

- Στό διαχωρισμό της φαινόλης - έπειδή ή πλειονότητα τους είναι φαινολικής φύσεως - με έκχύλιση, άπόσπηση, διήθηση ή χρωματογραφία και
- Στό ποσοτικό προσδιορισμό με ποικίλες τεχνικές όπως ή χρωματομετρία, φασματοφωτομετρία στό υπεριώδες ή υπέρυθρο, χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας και άέρια χρωματογραφία. (13, 14, 17, 18, 20, 21, 23). Τά τελευταία χρόνια έχουν έφαρμοσθεί ή ύγρη χρωματογραφία στά τρόφιμα, στά φαρμακευτικά και καλλυντικά σκευάσματα επίσης ήλεκτροχημικές μέθοδοι όπως

Γραμμική Σαρρωτική Βολτομετρία (Linear Sweep Voltametry) και Διαφορική παλλόμενη Πολαρογραφία (Diferential Pulse Polarography). (14, 15, 22).

Η ύγρη χρωματογραφία μαζί με την άμπερομετρική ανίχνευση παρέχει σημαντικές βελτιώσεις διότι συνδυάζει τη διαχωριστική ικανότητα ενός χρωματογραφικού συστήματος με την ευαισθησία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Η ανάπτυξη αυτών των μεθόδων προσδιορισμού επηρεάζεται από τον αριθμό και τη χημική ομοιότητα των συνθετικών αντιοξειδωτικών που συνήθως χρησιμοποιούνται και τη σύμπλοκη φύση του βιολογικού υποστρώματος στο οποίο προστίθενται. (13).

Τό πρόβλημα γίνεται πιο πολύπλοκο στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται συνδυασμοί αντιοξειδωτικών.

Οι μέθοδοι συνεχώς βελτιώνονται και καθημερινά νέες και καλύτερες τεχνικές γίνονται περισσότερο προσιτές.

Μέθοδοι μετρήσεως σταθερότητας των λιπαρών ουσιών και Test για εφαρμογή αντιοξειδωτικών.

Μία από τις πιο παλιές και διεθνώς χρησιμοποιούμενες τεχνικές μετρήσεων του δυνατού χρόνου αποθηκεύσεως λιπαρών ουσιών παρουσία ή μη αντιοξειδωτικών είναι το Shaal Oven Test. Με αυτό μετρείται η σταθερότητα του ελαίου ή του λίπους σε λεπτές στοιβάδες και υψηλή θερμοκρασία 37 °C, 45 °C ή 55°C. Τα σχηματιζόμενα υπεροξειδία μετρούνται καθημερινά για πολλές μέρες, με αντίδραση με KJ και όγκομέτρηση κατόπιν με διάλυμα Na₂S₂O₃ μέχρις ότου φθάσουν την τιμή των 70 Meq/Kg. (5, 23).

Μεταγενέστερα σε μία προσπάθεια να αναπτυχθούν πιο σύντομα Test επινοήθηκε η μέθοδος Ένεργου Όξυγόνου (Active Oxygen Method). Σύμφωνα με αυτή το ύγρο δείγμα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο. Με ελεγχόμενη εισαγωγή ξηρού αέρα υπό μορφή φυσαλίδων και ταυτόχρονη διατήρηση της θερμοκρασίας στους 97°C επιταχύνεται η οξείδωση και κατόπιν μετρούνται τα υπεροξειδία όπως πιο πάνω, με όριο τα 20 Meq/Kg λίπους και τα 70 Meq/Kg σπορελαίων.

Μία άλλη μέθοδος προσδιορισμού της οξειδωτικής αλλοιώσεως των τροφίμων είναι το χημικό Test που βασίζεται στην αντίδραση του 2-θειοβαρβιτουρικού όξεος (TBA) με την ελεύθερη μηλονική αλδεϋδη (Malonaldehyde), η οποία είναι προϊόν οξειδωτικής διασπάσεως των άκορεστων λιπαρών όξεων των λιπαρών τροφίμων. Η σύμπλοκη ένωση που σχηματίζεται και δείχνει τό βαθμό οξειδώσεως δοθέντος δείγματος, έχει κόκκινο χρώμα και μετρείται φασματοφωτομετρικά στη περιοχή του όρατου στα 530 nm. Όταν η μέθοδος χρησιμοποιείται προσεκτικά με ελεγχόμενες συνθήκες, μπορεί να συνδυασθεί αρκετά καλά με οργανοληπτικές δοκιμές. (23, 24).

Άλλες μέθοδοι προσδιορισμού της οξειδωτικής αλλοιώσεως τροφίμων είναι ή μέτρηση των ελεύθερων λιπαρών όξεων (κλασσική μέθοδος προσδιορισμού όξυτητας), ή οργανοληπτική εξέταση από ειδικευμένες ομάδες αποθηκευμένων δειγμάτων υπό τις συνήθεις συνθήκες αποθηκεύσεως σε διάφορα τακτά χρονικά διαστήματα και έκτιμηση των αποτελεσμάτων

για την εύρεση αναπτύξεως ταγγίσματος σε στατιστική βάση.

Επίσης τό Oxygen Bomb Test είναι μία μέθοδος προσδιορισμού ή όποια πλεονεκτεί έναντι των άλλων διότι τό σύστημα που χρησιμοποιείται είναι κλειστό και δέν προσλαμβάνει ούτε άπορροφά όξυγόνο από τό περιβάλλον και δέ χρειάζεται ειδικευμένο προσωπικό. (23.).

Γιά την εφαρμογή νέων αντιοξειδωτικών στα διάφορα λίπη και έλαια έχουν αναπτυχθεί πολλά συστήματα αντιοξειδωτικών Test.

Ένα από αυτά χρησιμοποιούσε β-καροτένιο σαν υπόστρωμα επειδή ή άπώλεια του β-καροτένιου μετρείται άμέσως χρωματομετρικά στα 456 nm.

Πρόσφατα ό Cort W, ανέφερε ότι ή σχετική άποτελεσματικότητα των αντιοξειδωτικών ποικίλει με τό υπόστρωμα. Π.χ. ή άποτελεσματικότητα ενός αντιοξειδωτικού επί του β-καροτενίου (Vit A) δέ θά είναι ή ίδια όπως επί ενός φυτικού ελαίου. Ένα υπόστρωμα από γαλάκτωμα ελαίου είναι πιο κατάλληλο.

Στό Hemoglovin Peroxidation Test ό Cort W. με τροποποίηση της μεθόδου Hamilton & Tapel χρησιμοποιεί αίμογλοβίνη για να όξειδώσει ένα γαλάκτωμα 10% ήλιανθέλαιου σε νερό. Η άπομάκρυνση του όξυγόνου από τό γαλάκτωμα μετρείται με άναλυτή όξυγόνου. Χωρίς αντιοξειδωτικά όλο τό όξυγόνο άπομακρύνεται σε 1 1/2 λεπτά. (5). Η προσθήκη αντιοξειδωτικών επιβραδύνει την άπομάκρυνση κατά 5-10 λεπτά.

Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να γίνει μία σύγκριση της δραστικότητας γνωστών αντιοξειδωτικών, επίσης να προσδιορισθεί κατά πόσο συνθετικές ουσίες έχουν αντιοξειδωτική δράση ή άκόμη να προσδιορισθούν συνεργιστικές αντιδράσεις.

Γενικές άρχές για τη χρήση προσθετικών στα τρόφιμα.

Επειδή τα αντιοξειδωτικά ανήκουν στη γενική κατηγορία των προσθετικών των τροφίμων, κρίνεται σκόπιμο να γίνουν γνωστές τουλάχιστον οι άρχές που τα διέπουν. (8).

1. Όλα τα προσθετικά τροφίμων είτε ήδη χρησιμοποιούνται είτε προτείνονται για χρήση θά πρέπει να υπόκεινται σε κατάλληλο τοξικολογικό έλεγχο και εξέταση. Έκτός των άλλων όποιαδήποτε συνεργιστική ή δυναμική επίδραση πρέπει να λαμβάνεται υπό όψη.

2. Κρίνοντας από τα ήδη ύπάρχοντα δεδομένα πρέπει να επιτρέπεται ή κυκλοφορία σε έκείνα μόνο τα προσθετικά τροφίμων τα όποια δέ προκαλούν καμία ζημία στην υγεία του καταναλωτικού κοινού στα όρια που χρησιμοποιούνται.

3. Όλα τα προσθετικά τροφίμων θά πρέπει να βρίσκονται κάτω από συνεχή παρατήρηση και να έπανεκτιμούνται όποτε είναι άπαραίτητο, όταν έχουμε άλλαγή των συνθηκών χρησιμοποιήσεως τους ή νέες έπιστημονικές πληροφορίες.

4. Τα προσθετικά τροφίμων πρέπει να βρίσκονται πάντοτε μέσα στα όρια των έπίσημων προδιαγραφών.

5. Η χρήση των προσθετικών έγκρίνεται μόνο όταν

αυτά πληρούν τούς παρακάτω όρους α-δ και μόνο όταν αυτοί οι όροι είναι εφαρμόσιμοι από οικονομική και τεχνολογική άποψη και δέ προκαλείται ζημιά στο καταναλωτικό κοινό:

α) Νά διατηρούν τή θρεπτική αξία τής τροφής. Μία σκόπιμη μείωση τής θρεπτικής αξίας θά είναι αποδεκτή μόνο στις περιστάσεις τής παραγράφου β και άκόμη στη περίπτωση πού ή τροφή δέν άποτελεϊ ένα σημαντικό τμήμα του κανονικού διαιτολογίου.

β) Νά προμηθεύουν τά άπαραίτητα συστατικά στις τροφές πού προορίζονται για ομάδες καταναλωτών με ειδικές διαιτολογικές ανάγκες.

γ) Νά υπερτιμούν τήν ύπάρχουσα ποσότητα ή σταθερότητα μιás τροφής ή νά βελτιώνουν τίς όργανοληπτικές ιδιότητες με τή προϋπόθεση ότι αυτό δέν έπηρεάζει τή φύση, τήν ούσία ή τή ποιότητα τής τροφής ώστε νά παραπλανηθεϊ ό καταναλωτής.

δ) Νά βοηθούν στη παραγωγή, διεργασία, παρασκευή, κατεργασία, πακετάρισμα, μεταφορά ή άποθήκευση του τροφίμου με τή προϋπόθεση ότι τό προσθετικό δέ χρησιμοποιεϊται για νά καλύπτει τίς δράσεις άλλωιωμένων πρώτων ύλών ή άνεπιθύμητων τεχνικών έπεμβάσεων.

6) Για νά γίνει άποδεκτή ή πρόσκαιρα άποδεκτή ή εισαγωγή ενός προσθετικού τροφίμου μέσα σ' ένα συμβουλευτικό πίνακα ή σ' ένα Standard τροφίμου πρέπει:

α) Όσο τό δυνατό νά περιορίζεται σέ ειδικά τρόφιμα για ειδικούς λόγους και κάτω από ειδικές συνθήκες.

β) Νά χρησιμοποιεϊται ή μικρότερη δυνατή δόση για νά έπιτευχθεϊ τό έπιθυμούμενο άποτέλεσμα.

γ) Νά λαμβάνεται υπ' όψη, όσο τό δυνατό, όποιαδήποτε Άποδεκτή Ημερήσια Δόση ή ίσοδύναμη ποσότητα και ή πιθανή δόση του προσθετικού από όλες τίς πηγές. Όταν τό προσθετικό πρέπει νά χρησιμοποιηθεϊ σέ τρόφιμα πού καταναλώνονται από ειδικές κατηγορίες καταναλωτών πρέπει νά λαμβάνεται υπ' όψη ή πιθανή ήμερήσια δόση του γι' αυτές τίς κατηγορίες τών καταναλωτών.

Summary

ANTIOXIDANTS

Parthena Papadopoulou-Papadopoulou

Antioxidants are physical or chemical compounds which are able to prevent or at least to retard oxidation of foods, pharmaceuticals, cosmetics, etc.

They are used alone or in combination with compounds of widely different chemical composition which reinforce antioxidants and are known as synergists.

Antioxidants should conform with approved specifications in order to be permissible their use.

A variety of analytical procedures and techniques as spectrometry methods (UV, IR, Mass), chromatography methods (thin layer, liquid, air-liquid, HPLC), and electrochemical methods (linear sweep voltametry,

differential pulse polarography), have been applied for the determination of antioxidants.

Σημειώσεις - Βιβλιογραφία

1. Acker L., 1962. Enzymic Reaction in Foods of Low-Moisture Content. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc. 11, 263.
2. Bauernfeind J.C., 1953. The use of Ascorbic Acid in Processing Foods. *Synergistic Action in Edible Fats*. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc. 4, 388.
3. Braverman J.B.S., 1963. *Introduction to the Biochemistry of Foods*. Elsevier Publishing Co. N.Y., 234.
4. Chipault J.R., Mizuno G.R., Lundberg W.O., 1955. Antioxidant Properties of Spices in Oil-in-Water Emulsions. *Food Research*. 20, 443.
5. Cort W.M., 1971. Hemoglobin Peroxidation Test. *Screens Antioxidants*. *Food Technology*. 28 (10) 60.
6. Dugan L.R., Jr., 1961. Development and Inhibition of Oxidative Rancidity in Foods. *Food Technology*. 15 (4) 10.
7. F.A.O., 1978. Food and Nutrition Paper 4. Specifications for Identity and Purity of Antioxidants. 179.
8. F.A.O. / W.H.O., 1979. Food Standards Programme Codex Alimentarius. Commission CAC/FAL5-1979. Guide to the Safe Use of Food Additives. 24.
9. Gortner R.A., Gortner R.A.Jr., 1953. *Outlines of Biochemistry. The Simple Lipids*. J. Wiley & Sons Inc. N.Y. 3rd Edition, 779.
10. Hall R.L., Oser B.L., 1961. Recent Progress in the Consideration of Flavoring Ingredients under the Food Additives. Amendment II. *Food Technology*. 15 (12) 20.
11. Hathway D.E., 1966. Metabolism of Hindered Phenolic Antioxidants. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc. 15,2.
12. Jacobs M.B., 1951. *The Chemistry and Technology of Food and Food Products. Chemical preservatives-Antioxidants*. Interscience Publishers Inc. N.Y. 2nd. Edition Vol. III, 1936.
13. Johnson D.P., 1967. Spectrophotometric Determination of BHA and BHT in Vegetable Oils. *Journal of AOAC*. 50,1298.
14. King W.P., Joseph K.T., Kissinger P.T., 1980. Liquid Chromatography with Amperometric Detection for Determining Phenolic Preservatives. *Journal of AOAC*. 63, 137.
15. Kline D.A., Joe F.L. Jr., Fazio Th., 1978. A Rapid G.L.C. Method for the Multidetermination of Antioxidants in Fats, Oils and Dried Food Products. *Journal of AOAC*. 61, 513.
16. Lehman A.J., Fitzhugh O.G., Nelson A.A., Woodard G., 1951. The Pharmacological Evaluation of Antioxidants. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc. 3, 197.
17. Mc. Cauley, Fazio Th., Howard J.W., Di Ciurcio F.M., Ires J., 1967. The Multi Determination of Antioxidants in Lard. *Journal of AOAC*. 50, 243.

18. Page D.B., 1979. High Performance Liquid Chromatography Determination of Nine Phenolic Antioxidants in Oils, Lards and Shortenings. *Journal of AOAC*. 62, 1239.
19. Pearson A.M., Love J.D., Shorland F.B., 1977. "Warmed-Over" Flavor in Meat, Poultry and Fish. Mechanisms of Lipid Oxidation. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc: 23, 39.
20. Scheidt S.A., Controy H.W., 1966. Detection of P.G., N.D.G.A., BHT and BHA in Fats and Oils by T.L.C. *Journal of AOAC*. 49, 807.
21. Schvien W.G., Miller B.J., Conroy H.W., 1966. Extraction and Gas Chromatographic Determination of BHA and BHT in Fats and Oils. *Journal of AOAC*. 49, 809.
22. Stoddard E.E., 1972. Gas Liquid Chromatographic Determination of Antioxidants in Vegetable Oil. *Journal of AOAC*. 55, 1081.
23. Stuckey B.N., 1972. Handbook of Food Additives, Antioxidants as Food Stabilisers. CRC Press 2nd Edition. 185.
24. Tarladgis B.G., Pearson A.M., Dugan L.R.Jr., 1964. Chemistry of the 2-Thiobarbituric Test for Determination of Oxidative Rancidity in Foods. II. Formation of the TBA-Malonaldehyde Complex without Acid-Heat Treatment. *Journal Science of Food & Agriculture*. 15, 602.
25. Vodoz C.A., 1970. Intentional Food Additives in Europe. *Food Technology*. 24, 1230.
26. Watts B.M., 1954. Oxidative Rancidity and Discoloration in Meat-Antioxidants. *Advances in Food Research*. Academic Press Inc. 5, 24.

**ΤΜΗΜΑ ΦΑΡΜΑΚΟΧΗΜΕΙΑΣ
ΣΕΜΙΝΑΡΙΟ: ΟΠΙΟΕΙΔΗ**

Πέμπτη 31 Μαρτίου '83	7-8μ.μ.	Χημεία των όπιοειδών. Σχέση χημικής δομής-βιολογικής δράσης. ΜΙΧΑΛΗΣ ΚΑΖΑΝΗΣ
	8-9μ.μ.	Φαρμακολογικές και θεραπευτικές ιδιότητες των διαφόρων όπιοειδών - Αναλγητικών. ΓΙΟΛΑ ΜΙΣΣΙΡΛΗ
Παρασκευή 1 ^η Απριλίου '83	7-8μ.μ.	Ένδογενή όπιοειδή. Έγκεφαλίνες- Ένδορφίνες. ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΖΙΟΥΡΔΟΥ
	8-9μ.μ.	Βιοχημικές και βιολογικές δράσεις των όπιοειδών- Έθισμός. ΝΙΚΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΥ
Σάββατο 2 Απριλίου '83	11-13μ.μ.	Κατάχρηση όπιοειδών και κοινωνικές επιπτώσεις. ΣΟΥΛΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ Προβολή Ταινίας: «ΘΑΝΑΤΟΣ ΑΠΟ ΝΑΡΚΩΤΙΚΑ»

* Όποιος συνάδελφος ενδιαφέρεται πρέπει να δηλώσει συμμετοχή στέλνοντας τό παρακάτω ΔΕΛΤΙΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ στό Τμήμα Φαρμακοχημείας τής Ένωσης Έλλήνων Χημικών μέχρι 26 Μαρτίου 1983.
ΔΕΛΤΙΟ ΣΥΜΜΕΤΟΧΗΣ

Όνοματεπώνυμο

Ειδικότητα

Επαγγελματική Απασχόληση

Διεύθυνση τηλ.

Επιθυμώ να πάρω τα πρακτικά ΝΑΙ ΟΧΙ

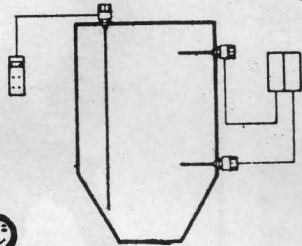
συνέχεια από σελ. 44

- 211 (1977).
4. Κωστικήδης Α.Μ., και Μάτης Κ.Α., *Scient. Annals*, ΦΜΣ-ΑΠΘ, πρός δημοσίευση.
5. Torrey S. (ed.), "Coal Ash Utilization - Fly Ash, Bottom Ash and Slag", Noyes Data Corp., N. Jersey, p. 50 (1978).
6. Biczók I., "Concrete Corrosion - Concrete Protection", Akadémiai Kiadó, Budapest, p. 22 (1972).
7. Soroka I., "Portland Cement Paste and Concrete", Macmillan Press, London, p. 96, 214 & 316 (1979).
8. Taylor H., *Chem. & Ind.*, Sept. 19, 620 (1981).
9. Kokubu M., *Proc. 5th Intl. Symp. Chem. Cement*, part IV, p. 75, Tokyo (1968).
10. Bernard J.P., "Contribution à l'étude des relations entre les paramètres granulométriques et les propriétés des ciments Portland", Thèse, Univ. Paris VI (1978).
11. Davis R.E., Hanna W.C. and Brown E.H., "Symp. on Use of Pozzolan Materials in Mortars and Concretes", 1st Pacific Area National Meeting, San Francisco, p. 131 (1949).
12. Bobrowski G.S., and Pistilli M.F., *Proc. 5th Intl. Ash Utilization Symp.*, p. 496 Atlanta (1979).

ΟΡΓΑΝΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ ΕΝΔΕΙΞΕΩΣ ΣΤΑΘΜΗΣ
ΥΓΡΩΝ ΚΑΙ ΣΤΕΡΑΙΩΝ

VEGA

Δ. ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ



ΔΙΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

- ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΟΣ
- ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΟΣ
- ΥΠΕΡΧΩΝ
- ΑΚΤΙΝΩΝ Γ
- ΗΛΕΚΤΡΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ



ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΛΥΚΟΥΔΗΣ & ΣΙΑ Ο.Ε.

ΟΔΟΣ ΗΠΕΙΡΟΥ 36 - ΑΘΗΝΑΙ (103) ΤΗΛ. 8221352 - 8212755



Mechanical Industrial Suppliers Ltd.

**Συμβουλοι Μηχανικοι,
Αντιπροσωπειαι, Εισαγωγαι**

Παρέχουμε μελέτες, κατασκευές, εξοπλισμό όπως:

- ΦΙΛΤΡΑ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
 - ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΙ
 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ
 - ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΕΡΙΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ
 - ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΝΟΜΗ ΑΕΡΙΩΝ
 - ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ
- ΕΙΔΙΚΑ ΦΙΛΤΡΟΠΑΝΑ ΓΙΑ ΦΙΛΤΡΟΠΡΕΣΣΕΣ ΣΤΗ ΠΟΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

"Ετοιμοι να λύσουμε τα προβλήματά σας για την προστασία του περιβάλλοντος σε συνεργασία με τα εργοστάσια:

DIDIER FILTER TECHNIK Δυτικής Γερμανίας
HEIMBACH FILTER MEDIEN Δυτικής Γερμανίας
KUNSTSTOFF WERK HOEHN Δυτικής Γερμανίας
BEULCO Δυτικής Γερμανίας
IDROCONSULTING S.R.L. Ιταλίας
WAAGNER BIRO Αυστρίας

Διεύθυνση: Πανεπιστημίου 39
Τηλέφωνα: 3224109, 3239129
Telex: 21-0611

Τεχν. Δ/σεις:

ΜΠΟΥΖΑΝΗΣ Γεωργ - ΤΑΜΒΑΚΛΗΣ Νικ. Μηχ. - Ηλ.

μετάγγιση

Αν κάτι χρειάζεται η οικονομία μας - αυτό είναι ξένο συνάλλαγμα. Γιατί η κατάσταση που επικρατούσε πάντα στο ισοζύγιο εξωτερικών πληρωμών μπορεί να χαρακτηριστεί σαν μόνιμη αναιμία - για να μην πούμε αιμορραγία.

Ο ΤΙΤΑΝΑΣ κάνει πάντα το καθήκον του σαν «αιμοδότης»: Δημιούργησε ένα δίκτυο Κέντρων Διανομής στη Μέση Ανατολή και την Αφρική και εξαγει έτσι τη μισή παραγωγή του, φέρνοντας πολύτιμο συνάλλαγμα στη χώρα - τα τελευταία τέσσερα χρόνια 470.000.000 δολάρια.

Αυτό δεν είναι μικρό κατόρθωμα. Για να γίνεις μιά απ' τις μεγαλύτερες εξαγωγικές βιομηχανίες,

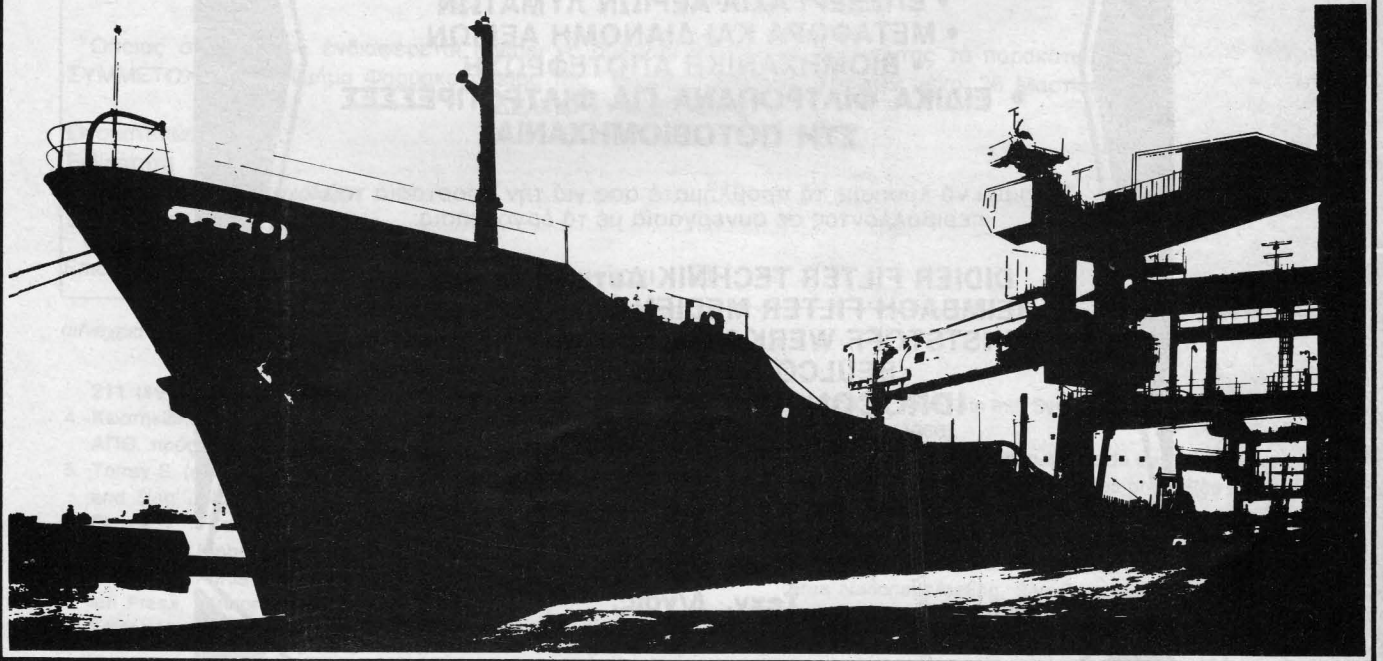
πρέπει ν' αντιμετωπίσεις όλους τους κολοσσούς του Κόσμου - από Ιάπωνες μέχρι Αγγλους - και να δίνεις αδιάκοπα ποιοτικές και εμπορικές μάχες στα πέρατα της Γής.

Η προσπάθεια όμως πέτυχε. Το Εμπορικό και Βιομηχανικό Επιμελητήριο της Αθήνας το αναγνώρισε, βραβεύοντας τον ΤΙΤΑΝΑ με το Βραβείο Εξαγωγών για την τριετία 1978 - 1980.

Σήμερα, η οικονομία μας εξακολουθεί να χρειάζεται μεταγγίσεις από συνάλλαγμα.



ΣΤΟΝ ΤΙΤΑΝΑ ΕΝΤΕΙΝΟΥΜΕ
ΤΗΝ ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ

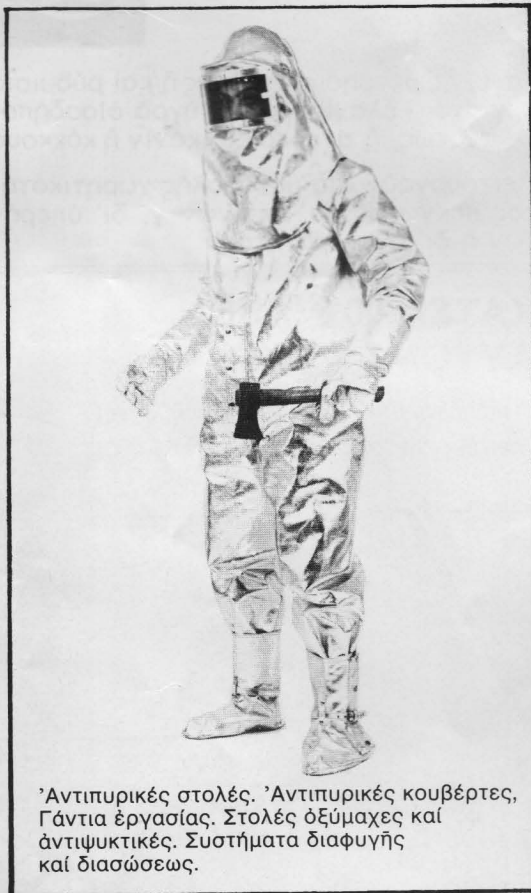




Μάσκες προστασίας αναπνοής όλων των τύπων. Προστατευτικά γυαλιά, ώτοασπίδες, άσπίδια προσώπου, μάσκες ηλεκτροσυγκολλητών.



Συσκευές παροχής αναπνευστικού αέρος (φορητές, ποδοκίνητες, ηλεκτροκίνητες). Συσκευές τεχνητής αναπνοής και Πρώτων Βοηθειών.



Άντιπυρικές στολές. Άντιπυρικές κουβέρτες, Γάντια εργασίας. Στολές οξυμάχας και αντιψυκτικές. Συστήματα διαφυγής και διασώσεως.



Σωληνίσκοι μετρήσεως αερίων, μίας χρήσεως.

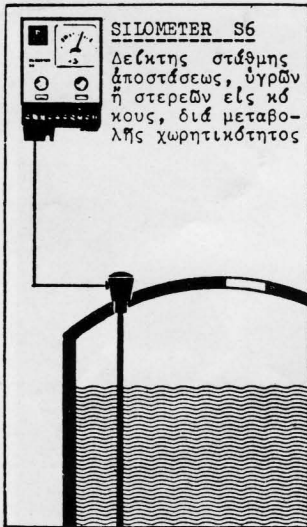
Φορητοί ηλεκτρονικοί μετρητές και προειδοποιητές τοξικών αερίων. Έκρηγνυόμετρα. Θορυβόμετρα. Δοσίμετρα και μετρητές ραδιενεργείας. Συστήματα και όργανα έλέγχου περιβάλλοντος



είδη ατομικής προστασίας
συσκευές διασώσεως & Α' βοηθειών
όργανα έλέγχου περιβάλλοντος

BIANA AEBE

28ο χλμ. Λ. ΑΘΗΝΩΝ — ΚΟΡΩΠΙΟΥ — ΒΑΡΗΣ
Τ.Θ. 5 ΚΟΡΩΠΙ ΑΤΤΙΚΗΣ, ΤΗΛ. 662.3910



SILOMETER S6

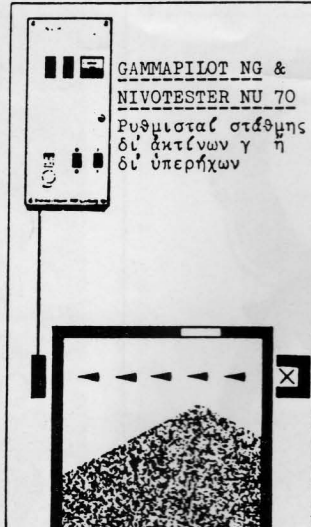
Δείκτης στάθμης αποστάσεως, υγρών ή στερεών εις κόκκους, δια μεταβολής χωρητικότητας



SILOMETER MS 4

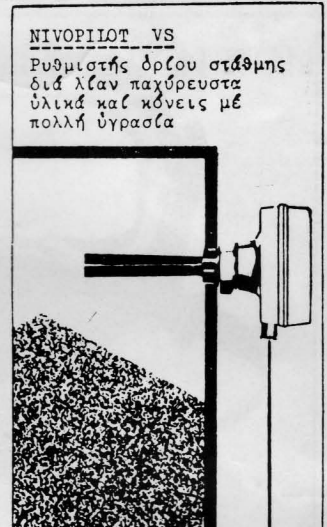
Ρυθμιστής όρλου στάθμης υγρών ή στερεών

in Kompaktbauweise



GAMMAPILLOT NG & NIVOTESTER NU 70

Ρυθμιστάς στάθμης δι' ακτίνων γ ή δι' υπερήχων



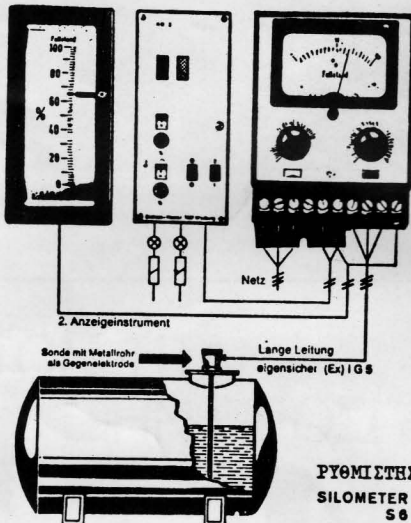
NIVOPILLOT VS

Ρυθμιστής όρλου στάθμης δι' λαν παχύρευσα ύλικά καί κόνεις μέ πολλή ύγρασία



SILOPILOT B4B

Μηχανικός δείκτης στάθμης, συνεχούς ένδεξεως, στερεών ύλικών



PYOMETER SILOMETER S6

ENDRESS+HAUSER

ΜΕΤΡΗΤΑΙ & ΡΥΘΙΣΤΑΙ ΣΤΑΘΜΗΣ ΚΑΙ ΡΟΗΣ

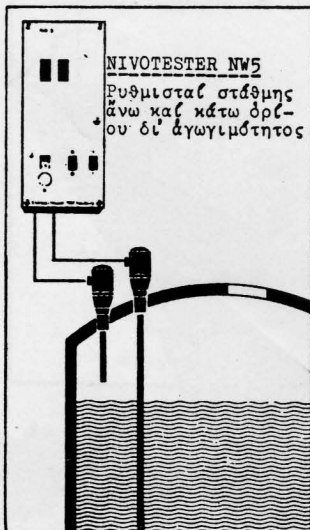


Συνεχής μέτρησις στάθμης ή/και ρύθμισις μεγίστου - ελάχιστου, δι' υγρά οιασδήποτε φύσεως, ή στερεά εις κόκκιν ή κόκκους

Λειτουργούν δια μεταβολής χωρητικότητος πυκνωτού, δι' ακτίνων γ, δι' υπερήχων ή δι' άγωγιμότητος.

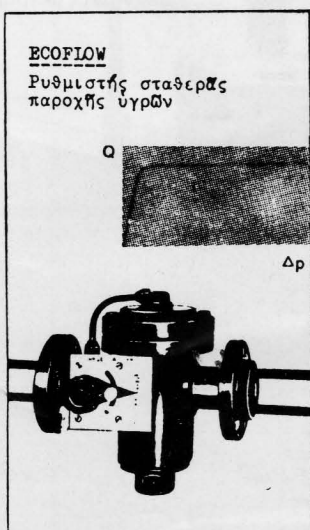
ΚΑΤΣΑΡΟΣ ΑΒΕ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΙ

Παπαρηγοπούλου 13 (Πλ.Κλαυθμώνος) Αθήναι 124 Τηλ. 32.26.109-32.38.280



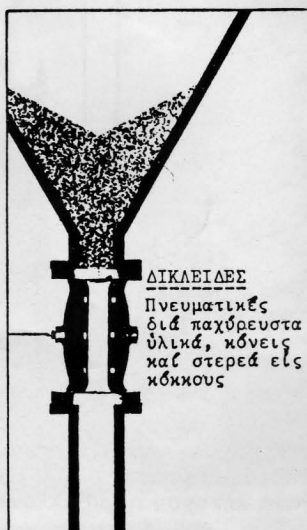
NIVOTESTER NW5

Ρυθμιστάς στάθμης άνω καί κάτω όρλου δι' άγωγιμότητος



ECOFLOW

Ρυθμιστής σταθεράς παροχής υγρών



ΔΙΚΑΕΙΔΕΕ

Πνευματικές δια παχύρευσα ύλικά, κόνεις καί στερεά εις κόκκους



ECOSONIC U 3

Άπαιριθμητής δι' υπερήχων

ΖΗΤΗΣΑΤΕ ΜΑΣ ΓΕΝΙΚΟΝ ΚΑΤΑΛΟΓΟΝ