



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Ενόργανη Ανάλυση II

Ενότητα 2: Εισαγωγή στις μεθόδους
χρωματογραφίας

1η Διάλεξη

Θωμαΐδης Νικόλαος

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ:

ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ οργανικών, οργανομεταλλικών και ανόργανων ουσιών.

Ο ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΤΥΓΧΑΝΕΤΑΙ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΣΤΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ ΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΔΥΟ ΦΑΣΕΙΣ:

ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ: ΣΤΡΩΜΑ ΣΤΕΡΕΟΥ Ή ΥΓΡΟΥ ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΜΕΓΑΛΟΥ ΕΜΒΑΔΟΥ

ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ: ΡΕΥΣΤΟ ΠΟΥ ΚΙΝΕΙΤΑΙ ΔΙΑΜΕΣΟΥ ΚΑΙ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΦΑΣΗΣ

Οι δυο φάσεις επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του δείγματος να κατανέμονται μεταξύ κινητής και στατικής φάσης σε διαφορετικό βαθμό:

- ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ **ΕΥΚΙΝΗΣΙΑ**
- ΚΑΤΑΛΑΜΒΑΝΟΥΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ **ΖΩΝΕΣ**

ΓΕΝΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ:

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ: δυνάμεις μοριακής φύσης (ρευστό επί στερεού)

ΚΑΤΑΝΟΜΗ: Διαφορά στη διαλυτότητα (υγρό επί υγρού) – «**Τα όμοια διαλύουν όμοια**»

ΙΟΝΑΝΤΑΛΑΓΗ: δυνάμεις ιοντικής φύσεως (υγρό επί στερεού)

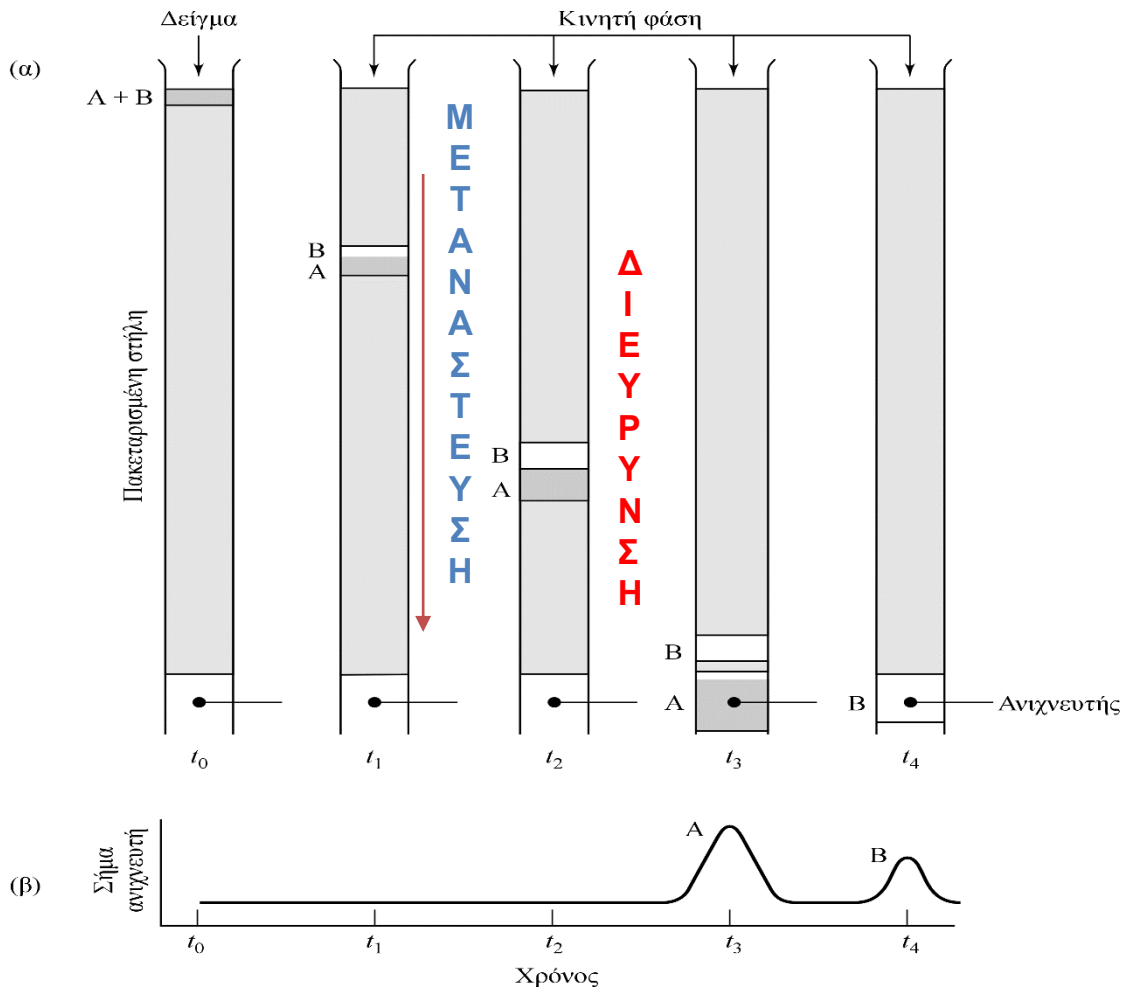


ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

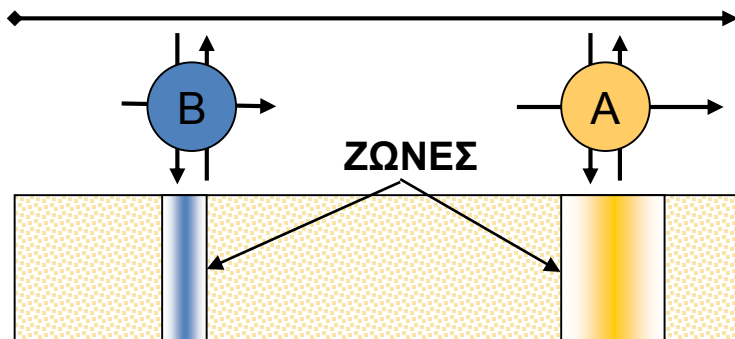
Κινητή φάση	Στατική φάση	Μηχανισμός	Μορφή στάσιμης φάσεως	Είδος χρωματογραφίας (X)	Κατηγορία χρωμ/φίας
Υγρά	Στερεά	Προσρόφηση	Στήλη	Χ. προσροφήσεως επί στήλης	Υγρή χρωματογραφία
			Λεπτή στιβάδα επί γυάλινης πλάκας	Χ. λεπτής στιβάδας (TLC)	
			Χάρτης	Χ. προσροφήσεως επί χάρτου που φέρει προσροφητική ουσία	
		Ιονοανταλλαγή	Στήλη	Χ. ιονανταλλαγής επί στήλης	
			Χάρτης	Χ. ιονανταλλαγής επί χάρτου που φέρει ιονανταλλακτή ουσία	
			Κατανομή	Στήλη	
	Χάρτης	Χ. κατανομής επί χάρτου			
	Λεπτή στιβάδα	Χ. λεπτής στιβάδας (TLC)			
	Αέρια	Στερεά	Προσρόφηση	Στήλη	
Υγρά		Κατανομή	Στήλη	Αέρια-υγρά χρωματογραφία	
Υπερκρίσιμο ρευστό				Χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού	SCF



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΕΚΛΟΥΣΗΣ ΣΕ ΣΤΗΛΗ



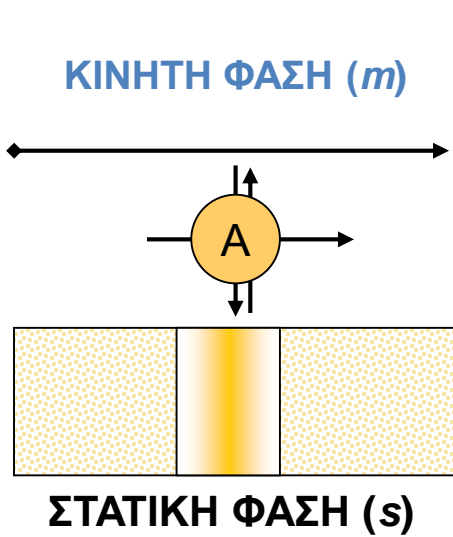
ΚΙΝΗΤΗ ΦΑΣΗ (m)
(ρευστό έκλουσης)



$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

ΣΤΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ (s)

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ - ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΡΥΘΜΙΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΗ ΚΑΙ ΤΗ ΔΙΕΥΡΥΝΣΗ ΖΩΝΩΝ



$$A_{\text{κινητή}} \rightleftharpoons A_{\text{στατική}}$$

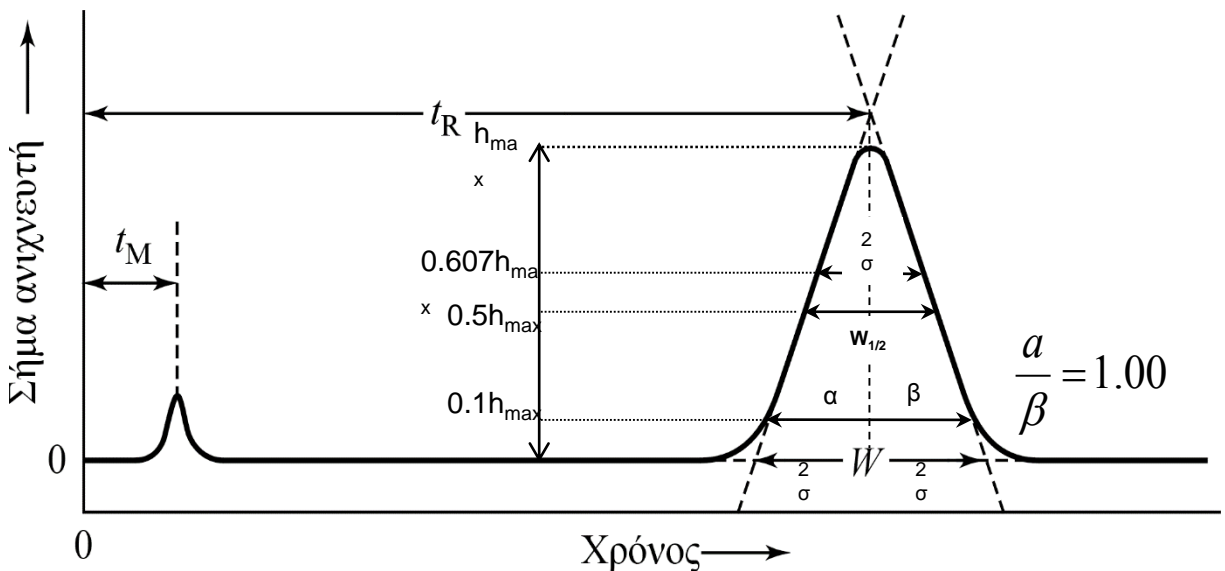
Συντελεστής Κατανομής $K = \frac{C_S}{C_M}$

K = σταθερή σε μεγάλο εύρος C

➤ **ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ:**

Συμμετρικές κορυφές κατά Gauss

Χρόνοι κατακράτησης (t_R) ανεξάρτητους από τη C της ουσίας



Σημεία μέγιστης κλίσης ($0,607h_{\max}$) : εύρος $W_{0,607h} = 2\sigma$

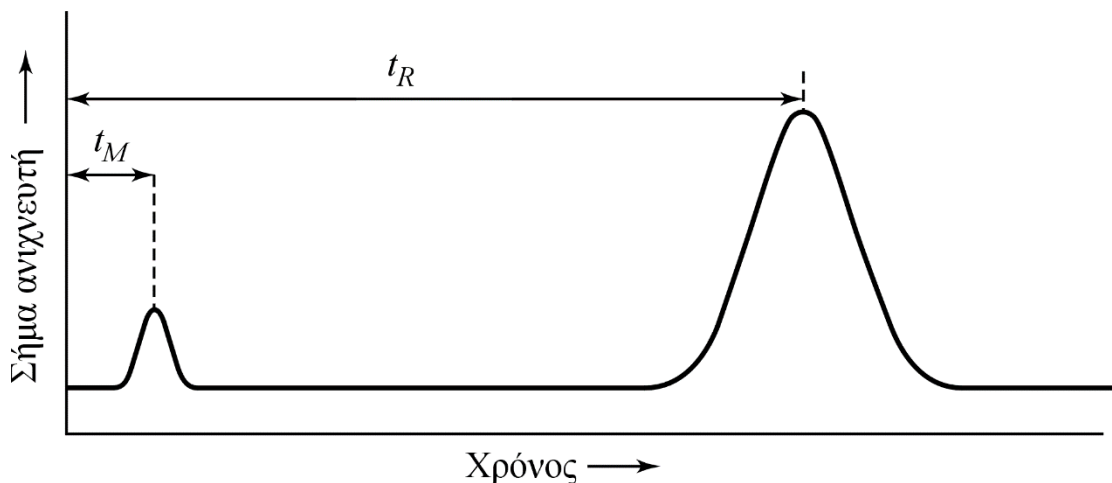
Εύρος κορυφής (στη βάση) : $W = 4\sigma$

Εύρος κορυφής στο μισό του ύψους της: $W_{1/2} = W/1,7 = 2,35\sigma$

Συμμετρία στο 10% του $h_{\max} = \alpha/\beta = 1,00$ (ιδανική συμμετρία)



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ



ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ ή ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ (t_R): ο χρόνος που χρειάζεται από τη στιγμή εισαγωγής του δείγματος μέχρι τη στιγμή που η κορυφή της ουσίας φτάνει στον ανιχνευτή

ΝΕΚΡΟΣ ΧΡΟΝΟΣ (t_M): ο χρόνος που χρειάζεται μια μη κατακρατούμενη ουσία για να φτάσει στον ανιχνευτή

ΑΝΗΓΜΕΝΟΣ ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ (t'_R):

$$t'_R = t_R - t_M$$

ΌΓΚΟΣ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ (V_R): $V_R = t_R F$

ΝΕΚΡΟΣ ΌΓΚΟΣ (V_M): $V_M = t_M F$

ΑΝΗΓΜΕΝΟΣ ΌΓΚΟΣ ΑΝΑΣΧΕΣΗΣ (V'_R): $V'_R = t'_R F$

Όπου **F:** η ταχύτητα ροής της κινητής φάσης (mL/min)

V_R : όγκος της κινητής φάσης που χρειάζεται να διέλθει από τη στατική φάση για να εκλουστεί μια ουσία

V_M : όγκος της κινητής φάσης στη στατική φάση (στήλη)



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R}$$

$$u = \frac{L}{t_M}$$

$$\bar{v} = u \times X_{A,m} = u \times \frac{n_{A,m}}{n_{A,ολ}} = u \times \frac{n_{A,m}}{n_{A,m} + n_{A,S}}$$

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{1}{1 + c_S V_S / c_M V_M} = u \times \frac{1}{1 + K V_S / V_M}$$

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + K V_S / V_M} \Rightarrow \frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_M} \times \frac{1}{1 + K V_S / V_M}$$

$$t_R = t_M \times (1 + K V_S / V_M)$$



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

Παράγοντας κατακράτησης ή Παράγοντας χωρητικότητας ή Λόγος Κατανομής μάζας

$$k' = KV_S / V_M = n_s / n_m$$

$$t_R = t_M \times (1 + k') \Rightarrow k' = \frac{t_R}{t_M} - 1 = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Ιδανικά: $k' = 1 - 10$

Αν $k' < 1$ δεν υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός και η έκλουση γίνεται ταχύτατα

Αν $k' > 10$ οι χρόνοι έκλουσης είναι υπερβολικά μεγάλοι

Παράγοντας εκλεκτικότητας ή σχετική συγκράτηση, α , μιας στήλης για δύο ουσίες A και B:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t_{R,B} - t_M}{t_{R,A} - t_M}$$

Όπου B η βραδύτερα εκλουόμενη ουσία (η ισχυρότερα κατακρατούμενη) και A η ταχύτερα εκλουόμενη ουσία (η ασθενέστερα κατακρατούμενη (δηλ. $t_{R,A} < t_{R,B}$))

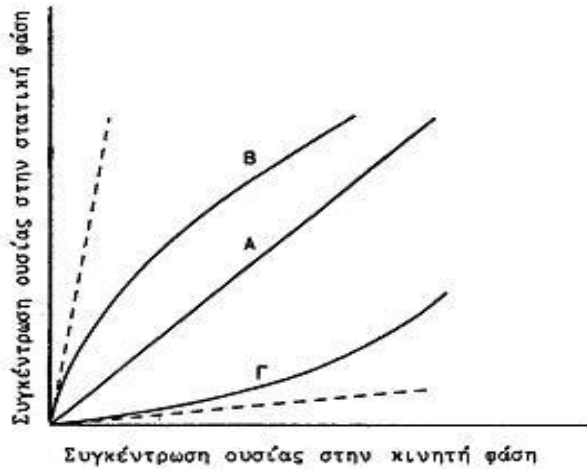
Ο παράγοντας εκλεκτικότητας εξαρτάται από:

1. Τη φύση της κινητής και στατικής φάσης, και
2. Τη θερμοκρασία της στήλης

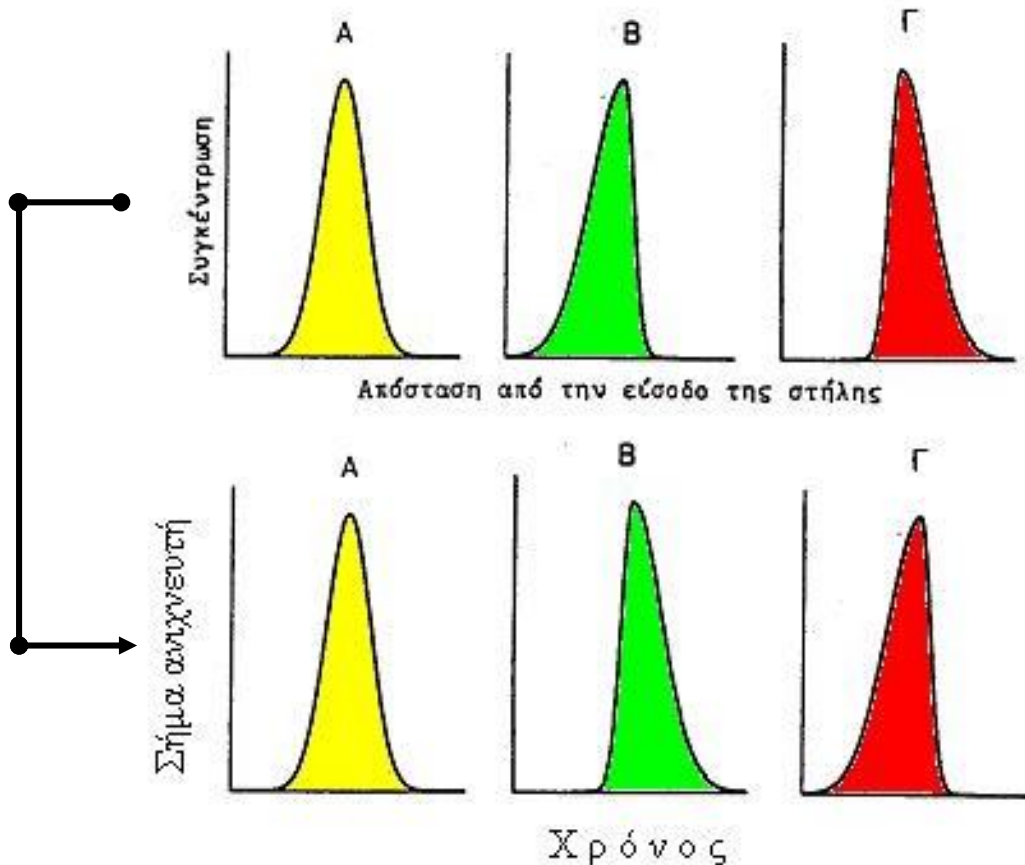


ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ Ή ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$



Διάφοροι τύποι ισοθερμών για την κατανόηση μιας ουσίας Α, μεταξύ δύο φάσεων.



ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΖΩΝΗΣ

Η παραμόρφωση ζώνης είναι ανεπιθύμητη:

1. Οι ασύμμετρες κορυφές διευρύνονται ταχύτερα
2. Η μεγάλη διεύρυνση κορυφών είναι ανεπιθύμητη διότι δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός
3. Οι πολύ διευρυμένες κορυφές είναι ακατάλληλες για ποσοτική ανάλυση

Γενικές παρατηρήσεις για τη διεύρυνση κορυφών:

1. Η χρωματογραφική κορυφή προσεγγίζει την κατά Gauss καμπύλη κατανομής, εφόσον η K είναι ανεξάρτητη της C της ουσίας στην κινητή φάση
2. Όσο αυξάνει το μήκος της στήλης τόσο αυξάνει το εύρος της κορυφής ($W \propto \sqrt{L}$)
3. Το εύρος της κορυφής εξαρτάται από την ταχύτητα ροής της κινητής φάσης όταν όλες οι παράμετροι της κινητής και στατικής φάσης είναι σταθερές
4. Το εύρος της κορυφής ελαττώνεται, ελαττωμένου του μεγέθους των σωματιδίων της στατικής φάσης (στήλης), όταν οι άλλες παράμετροι είναι σταθερές.



ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ – ΘΕΩΡΙΑ ΠΛΑΚΩΝ

ΘΕΩΡΙΑ ΠΛΑΚΩΝ: Μια χρωματογραφική στήλη διαιρείται κατά μήκος αυτής σε διαχωριζόμενες ζώνες, κάθε δε ζώνη έχει τέτοιο μήκος ώστε εντός αυτής να υπάρχει ισορροπία (κατανομή) μεταξύ στατικής και κινητής φάσης. Η ζώνη αυτή καλείται **ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΛΑΚΑ** και το μήκος αυτής **ΥΨΟΣ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΠΡΟΣ ΜΙΑ ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΛΑΚΑ (ΥΙΘΠ)**

$$\text{ΥΙΘΠ} = H = \frac{L}{N}$$

Όπου

L: το μήκος της στήλης και

N: ο αριθμός των θεωρητικών πλακών

Όμως:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad \text{άρα} \quad N = \frac{L}{H} = \left(\frac{L}{\sigma}\right)^2$$

Επειδή $W = 4\sigma \Rightarrow \sigma = W/4$

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W}\right)^2 = 5,54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

Για ένα δεδομένο t_R , όσο αυξάνεται το N , τόσο μειώνεται το εύρος W (στενότερες κορυφές)

Αύξηση του N επιτυγχάνεται με αύξηση του L

Το N εξαρτάται από το τρόπο πλήρωσης της στήλης, τη φύση της ουσίας, τη ταχύτητα ροής της κινητής φάσης, F , τη θερμοκρασία και τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος.



ΑΠΟΔΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ – ΘΕΩΡΙΑ ΠΛΑΚΩΝ

Συμπεράσματα:

1. Αύξηση του μήκους της στήλης, δηλ. του αριθμού N , οδηγεί σε αύξηση του χρόνου και του όγκου ανάσχεσης.
2. Για ένα καθορισμένο μήκος στήλης, ο διαχωρισμός είναι τόσο αποτελεσματικότερος όσο μικρότερο είναι το ΥΙΘΠ (H).
3. Από δύο στήλες που εκείνη που έχει μεγαλύτερο αριθμό θεωρητικών πλακών, N , θα δίνει οξύτερες κορυφές και συνεπώς καλύτερο διαχωρισμό μεταξύ ουσιών που έχουν παραπλήσιους όγκους (χρόνους) ανάσχεσης.
4. Επειδή, για δεδομένη στήλη, το εύρος W μιας κορυφής είναι ανάλογο με τον όγκο ανάσχεσης, V_R , οι κορυφές συνεχώς θα διευρύνονται από την αρχή έως το τέλος του χρωματογραφήματος. Παρατεταμένη έκλυση εκφυλίζει την κανονική κατανομή της κορυφής.
5. Το πλάτος της κορυφής είναι ανεξάρτητο του μεγέθους του δείγματος αρκεί η στήλη να μην φτάσει σε κατάσταση κορεσμού.



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΣΤΙΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

Δεδομένα από χρωματογράφημα:

Χρόνος ανάσχεσης, t_R (s ή min) → Εύρος, W (s ή min)

Όγκος ανάσχεσης, V_R (mL) → Εύρος, W_{mL} (mL)

Διανυθείσα απόσταση, x (cm) → Εύρος, W_{cm} (cm)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5.1 – ΣΙΣΚΟΥ σελ. 136

Να υπολογισθεί ο αριθμός των θεωρητικών πλακών (N) και το ύψος το ισοδύναμο προς τη θεωρητική πλάκα (H) για μια στήλη 20,0 cm, όταν η καμπύλη εκλούσεως μιας ουσίας έχει όγκο ανασχέσεως $V_R = 185\text{mL}$ και $W_{mL} = 83\text{mL}$.

Λύση:

$$N = 16 \left(\frac{V_R \text{ mL}}{W_{mL}} \right)^2 \Rightarrow N = 16 \left(\frac{185 \text{ mL}}{83 \text{ mL}} \right)^2 \Rightarrow N \approx 80$$

$$H = \frac{L}{N} \Rightarrow H = \frac{20,0 \text{ cm}}{80} \Rightarrow H = 0,25 \text{ cm}$$



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΣΤΙΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 5.2– ΣΙΣΚΟΥ σελ. 137

Να υπολογισθεί ο αριθμός των θεωρητικών πλακών, N , και το ισοδύναμο ύψος προς μία θεωρητική πλάκα, H , για μία στήλη μήκους 30,0 cm, εάν κατά τη χρωματογραφική ανάλυση μιας ουσίας, η διανυθείσα απόσταση επί του καταγραφήματος (από το σημείο εκκινήσεως στο μέγιστο της κορυφής), x , είναι 5,0 cm και το εύρος της κορυφής, W' , 0,5 cm.

Λύση:

$$u = \frac{x}{t_R} = \frac{W'}{W} \quad \text{Σταθερή} \rightarrow \text{ταχύτητα καταγραφέα σταθερή}$$

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W'} \right)^2 \left. \begin{array}{l} \frac{x}{W'} = \frac{t_R}{W} \\ \end{array} \right\} N = 16 \left(\frac{x}{W'} \right)^2 \Rightarrow N = 16 \left(\frac{5,0}{0,5} \right)^2 \Rightarrow N = 1600$$

$$H = \frac{L}{N} \Rightarrow H = \frac{30,0\text{cm}}{1600} \Rightarrow H = 0,0188\text{cm}$$



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΣΤΙΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ 26-12 και 26-13 (ΣΚΟΟΓ σελ. 814)

Για μία στήλη υγροχρωματογραφίας είναι γνωστά τα ακόλουθα δεδομένα :

μήκος πληρωμένης στήλης, L: 25,7 cm

V_M : 1,37mL

V_S : 0,164 mL

ουσία	Χρόνος κατακράτησης, min	Εύρος βάσης κορυφής (W), min
Μη κατακρατούμενη	3,1	-
A	5,4	0,41
B	13,3	1,07
C	14,1	1,16
D	21,6	1,72

Να υπολογιστούν :

A. Ο αριθμός των θεωρητικών πλακών από κάθε κορυφή

B. Η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση του N

Γ. Το ύψος πλάκας της στήλης

Δ. Ο παράγοντας κατακράτησης για κάθε ουσία

E. Η σταθερά κατανομής για κάθε ουσία



$$A. \quad N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 \Rightarrow N_A = 2775$$

$$N_B = 2472$$

Ομοίως

$$N_C = 2364$$

$$N_D = 2523$$

$$\bar{N} = \frac{N_A + N_B + N_C + N_D}{4} = 2534$$
$$\Rightarrow \bar{N} \approx 2,5 \times 10^3$$

$$B. \quad s = \sqrt{\frac{\sum(N_i - \bar{N})^2}{n-1}} \Rightarrow s \approx 0,2 \times 10^3$$

$$\bar{N} = (2,5 \pm 0,2) \times 10^3$$

$$Γ. \quad H = \frac{L}{N} \Rightarrow H \approx 0,01 \text{cm}$$



$$\Delta. \quad k' = \frac{(t_R - t_M)}{t_M} \Rightarrow k'_A = 0,74$$

$$k'_B = 3,3$$

Ομοίως

$$k'_C = 3,5$$

$$k'_D = 6,0$$

$$\text{E.} \quad k' = K \left(\frac{V_S}{V_M} \right) \Rightarrow K = k' \left(\frac{V_M}{V_S} \right) \Rightarrow K_A = 6,2$$

$$K_B = 27$$

Ομοίως

$$K_C = 30$$

$$K_D = 50$$



Τέλος



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα



Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη [εδώ](#).



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων
Αθηνών, Νικόλαος Θωμαΐδης 2015. Νικόλαος Θωμαΐδης.
«Ενόργανη Ανάλυση II». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM104>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



- [1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>
- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

