

Априлски дани просветних радника Србије

Двадесетпрви семинар за професоре хемије

Хемијски факултет, Велики хемијски амфитеатар

Уторак, 06. април 2010.

9:00 - 9:30	Професор др Ратко М. Јанков , Хемијски факултет, Београд: <i>Опшарање семинара</i>
9:30 - 10:10	В. професор др Драгана Милић Хемијски факултет, Београд: <i>Силикони</i>
10:10 - 10:50	Др Наталија Половић Хемијски факултет, Београд: <i>Да ли је чистиоћа увек боља здравља?</i>
<i>Пауза</i>	
11:20 - 12:00	Мр Александра Илић , Филозофски факултет, Београд: <i>Историја зрелости у средњим школама у Србији крајем XIX и почетком XX века</i>
12:00 - 12:40	Доцент др Милош Милчић Хемијски факултет, Београд: <i>Хемијска веза</i>
13:00	Колегијални разговори и дружење (сала за седнице, 1. спрат)

Среда, 07. април 2010.

9:00 - 9:40	Доцент др Зоран Ратковић , ПМФ, Крагујевац: <i>Једноставни оiledи у настави хемије</i>
9:40 - 10:20	В. професор др Драган Манојловић , Хемијски факултет, Београд: <i>Биосензори</i>
<i>Пауза</i>	
10:50 - 11:30	Професор др Љубиша Тописировић , Биолошки факултет, Београд: <i>Конструкција и коришћење генетички модификованих организана</i>
11:30 - 12:10	В. професор др Драгица Тривић , Хемијски факултет, Београд: <i>Образовни стандарди за крај обавезног образовања – хемија</i>
12:15 ...	Трибина: Разговори о <ul style="list-style-type: none">• Правилнику за такмичења ученика из хемије• Образовним стандардима за крај обавезног образовања

СЕМИНАР ЗА ПРОФЕСОРЕ ХЕМИЈЕ налази се у *Капалоу усавшавања наставника Министарства просвете и вреднован је са 12 сати*

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД

год. 51

бр. 2 (април)

YU ISSN04406826

UDC 54.001.93

ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД CHEMICAL REVIEW



Годиште 51

број 2
април

Editor-in-Chief
RATKO M. JANKOV
Deputy Editor-in-Chief
DRAGICA TRIVIĆ

Volume 51
NUMBER 2
(April)

Publisher
SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
Belgrade/Serbia, Karnegijeva 4

Издаје
СРПСКО ХЕМИЈСКО ДРУШТВО

Телефон 3370-467

Карнегијева 4

излази двомесечно

ОДГОВОРНИ И ГЛАВНИ УРЕДНИК
Ратко М. Јанков

ПОМОЋНИК ОДГОВОРНОГ И ГЛАВНОГ
УРЕДНИКА
Драгица Тривић

ЧЛАНОВИ РЕДАКЦИЈЕ
Владимир Вукотић, Бранко Дракулић, Јелена Радосављевић
и Воин Петровић

Издавање часописа „ХЕМИЈСКИ ПРЕГЛЕД“ помажу:
Технолошко-металуршки факултет, Хемијски факултет и
Факултет за физичку хемију у Београду.

УРЕЂИВАЧКИ ОДБОР

Иван Гутман, Снежана Зарић, Јован Јовановић, Славко
Кеврешан, Драган Марковић, Радо Марковић, Владимир
Павловић, Радомир Саичић, Живорад Чековић (пред-
седник).

Годишња чланарина, укључује часопис „Хемијски преглед“,
за 2010. годину износи:
- за запослене..... 1.400,00
- за пензионере, студенте, ђаке и незапослене.....600,00
- претплата за школе и остале институције.....3.000,00
- за чланове и институције из иностранства. € 50,-

Чланарину и претплату можете уплатити на рачун СХД:
205-13815-62, позив на број 320.

Web site: <http://www.shd.org.rs/hp/>
e-mail редакције: hempred@chem.bg.ac.rs

Припрема за штампу: Јелена и Зоран Димић, Светозара
Марковића 2, 11000 Београд

Штампа: Завод за графичку технику Технолошко-
металуршког факултета Београд, Карнегијева 4

Насловна страна и Интернет верзија часописа:
Слободан и Горан Ратковић, [RatkovicDesign](http://RatkovicDesign.com)
www.ratkovicdesign.net
office@ratkovicdesign.net

САДРЖАЈ

ЧЛАНЦИ

Јиржи БАРЕК, Ференц Т. ПАСТОР
Jirži BAREK, Ferenc T. PASTOR

ПОЛАРОГРАФИЈА И ВОЛТАМЕТРИЈА НА ЖИВИНИМ
ЕЛЕКТРОДАМА – НЕКАДА, САДА И У БУДУЋНОСТИ
*POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY AT MERCURY
ELECTRODES – PAST, PRESENT AND FUTURE* 30

Стеван Н. БЛАГОЈЕВИЋ, Небојша И. ПОТКОЊАК, Десанка
Ж. СУЖЊЕВИЋ, Бранислав Р. СИМОНОВИЋ
*Stevan N. BLAGOJEVIĆ, Nebojša I. POTKONJAK, Desanka Z.
SUZnjević, Branislav R. SIMONOVIC*

ДЕТЕРГЕНТИ: ИСТОРИЈАТ И РАЗВОЈ
DETERGENTS: HISTORY AND DEVELOPMENT 39

Горан АНГЕЛОВСКИ
Goran ANGELOVSKI

МАГНЕТНА РЕЗОНАНЦА: ОСНОВИ, КОНТРАСТНА
СРЕДСТВА И НОВИ ТРЕНДОВИ
*MANGETIC RESONANCE IMAGING: FUNDAMENTALS,
CONTRAST AGENTS AND NOVEL TRENDS* 47

ХЕМИЈА У ШКОЛИ

Катарина РАНКОВИЋ
Katarina RANKOVIĆ

СЦЕНАРИО ЗА ЧАС: МОЛАРНА МАСА
THE ELABORATION OF THE MOLAR MASS 54

ПРИКАЗ НОВЕ КЊИГЕ

Ерне Киш

Милић П. Рајковић: НАФТА И ПРИРОДНИ НАФТНИ ГАС ... 55



УВОДНИК

Од почетка ове године почели смо са новом праксом. У електронској форми *Хемијској иреџеда* (тј. онда кад га читате преко Интернета), свако иоле компликованије једињење је, хиперлинком, повезано за неку од база података. На тај начин сте у прилици да, уколико са екрана читате *Хемијски иреџед*, само притиском мишем на назив тог једињења добијете формулу, и на тај начин много комфорније пратите текст. Више не морате да се правите да знате или да наслућујете формулу неког једињења о коме читате, а тешко вам је да устанете по књигу и проверите је. Ако сте је заборавили о ком једињењу је реч, кликнете и формула ће се појавити на екрану. Ви је погледате и наставите да читате текст. Ово је још један „мамац“ који вам бацамо у жељи да почнете да читате *Хемијски иреџед* и у електронској верзији. Они који су заборавили веб адресу за електронску верзију *ХП*, наћиће је на унутрашњим корицама свакој примерка *ХП*. Све ово од нас у редакцији тражи нове напоре, али ми те проблеме решавамо. У овом тренутку помажу нам студенти Хемијског факултета.

* * *

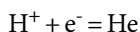
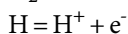
Обично је број 2 *Хемијској иреџеда* сваке године место где се „обнародује“ Годишњи извештај о раду друштва. Ове године, међутим, изборна годишња скупштина СХД у 2010. години одржаће се тек априла месеца у Новом Саду, у оквиру 52. Саветовања СХД. Стога ћемо извештај за 2009. годину штампати тек у броју 3 (јун).

* * *

На почетку препричавања садржаја овог броја дајемо овде и једну занимљивост, која нам је стигла са огласне табле Хемијског факултета Универзитета у Прагу. Духовито је.

Откривен механизам фузије водоника

Насупрот увраженом мишљењу да је фузија водоника сложена физичка промена, нађено је да се заправо ради о релативно једноставној хемијској реакцији. Она се може приказати трима једначинама од којих су прве две добро познате сваком студенту хемије:



Шта по вама (ни)је у реду са овим једначинама?

* * *

И први чланак у овом броју под насловом *Полаографија и волтаметрија на живиним електиродама – некада, сада и у будућности* долази нам из Прага, са Карловог Универзитета. Овај текст аутора Јиржија Барека и Ференца Т. Пастора посвећен је успомени на Професора Јарослава Хејровског, поводом педесетогодишњице Нобелове награде за награде за хемију за откриће и развој поларографских метода анализе. У тексту је описана историја, данашња улога и могућности даљег развоја примене живиних електрода у електроаналитици, њихове могућности и ограничења, предности и недостаци.

* * *

Сапун спада, без дилеме, у најстарије средство за прање, за које се сигурно може рећи да га човек непосредно користи већ око 4500 година, а и да је истовремено и најстарија површински активна материја. Базира се на употреби природних сировина - масноћа. Његова главна особина је, као и код других површински активних материја, да има способност да смањи висок површински напон воде и тиме омогући процес прања. Тако је почело. А како се даље развијало тржиште супстанци са детергентним својствима моћи ћете да прочитате у чланку *Детерјенти: историја и развој* аутора **Стевана Н. Благојевића, Небојше И. Поткоњака, Десанке З. Суњевећ и Бранислава Р. Симоновића**

* * *

Детектовање и рано дијагностификовање обољења, као и прање нормалних биолошких и физиолошких процеса у живим организмима је свакако велики изазов за данашњу науку и технологију. Такозване *imaging* методе представљају у ствари скуп биотехнолошких и клиничких метода које заједно имају један исти циљ: могућност формирања слике здравог или оболелог ткива, органа, једног дела, или чак целокупног тела.

Један део *imaging* метода базира се на коришћењу физичко-хемијских особина самог испитиваног ткива, док други део, нарочито нових метода најчешће захтева коришћење тзв. контрастних средстава, молекула са тачно одређеним и специфичним карактеристикама. Магнетна резонанца (MRI – *magnetic resonance imaging*) има могућност да генерише слику без коришћења контрастних средстава, али бележи још боље резултате коришћењем парамагнетних молекула. о томе у чланку под насловом *Магнетна резонанца: основи, контрастна средства и нови трендови* пише **Горан Ангеловски** из Макс Планк Института за биолошку кибернетику из Тибингена у Немачкој.

* * *

У опвом броју немамо рубрику *Весџи из СХД*, пошто смо једва успели да сместимо и три вредна чланка које ћете моћи да читате. Једва да смо на предвиђени број страна успели да сместимо и материјал за рубрику *Хемија из/за школе*, а имамо и приказ једне књиге. Уживајте у читању овог броја.

* * *

Априлски дани просветних радника ове године, као и више од двадесет претходник, одржаће се на Хемијском факултету Универзитета у Београду. На последњој страници дат је детаљан програм оба дана овог семинара за наставнике, који се рачуна као стручно уисавршавање наставника које је обавезно по закону. Очекујемо све наставнике из Србије, без обзира да ли јесу или нису чланови Српског хемијског друштва. Ако већ нису, постаће!

Ратко М. Јанков



ЧЛАНЦИ



Јиржи БАРЕК,¹ Ференц Т. ПАСТОР²

1. Карлов Универзитет у Прагу, Факултет природних наука, Катедра за аналитичку хемију, UNESCO лабораторија за електрохемију животне средине, Праг, Република Чешка

2. Хемијски факултет, Универзитет у Београду

Е-пошта: barek@natur.cuni.cz

ПОЛАРОГРАФИЈА И ВОЛТАМЕТРИЈА НА ЖИВИНИМ ЕЛЕКТРОДАМА – НЕКАДА, САДА И У БУДУЋНОСТИ

Посвећено усјомени на професора Јарослава Хејровској, њоводом њедесетогодишњице Нобелове награде за њоларографују.

У њекстју је описана историја, данашња улога и могућности даље развоја примене живиних електрода у електроанализици, њихове могућности и ограничења, предности и недостаци, а њоводом њедесетогодишњице доделе Нобелове награде за хемију за откриће и развој њоларографских метода анализе. За неке њишове једињења и матрикса^{а)} њоларографија и волтаметрија на живиним електродама су још увек "најбоље методе" који могу усјешно да се њореду са применљиванијим селективнометријским техникама и методама одвајања. Једитинија ојрема и њрошкови одржавања, велика брзина, осетљивост, универзалност и широка применљивост иду у њрилој волтаметријским техникама, и њоред њихове ојраничене селективности. Да би се њоларографија више применљивала у модерним аналитичким лабораторијама неопходно је унајредити едукацију у њој области и њоклонити више њажње валидацији новоразвијених метода. Поларографски и волтаметријски методи на живиној електроди ће имати значајну улогу у електроаналитичкој хемији, и њосле више од њедесет година од доделе Нобелове награде за њоларографију.

Кључне речи: живине електроде, њоларографија, волтаметрија, аналитика у области заштитне животне средине.

УВОД

Десетог децембра 1959. године Професор Јарослав Хејровски (Jaroslav Heyrovský) је из руку краља Шведске Густава Адолфа VI примио Нобелову награду за хемију за откриће и развој поларографских метода анализе (Слика 1). Педесетогодишњица овог значајног догађаја је свакако добар разлог да се осврнемо на

историју поларографије, сумирамо садашњи статус поларографије и волтаметрије на живиним електродама и да покушамо да предвидимо даљи развој у тој области. Да би обележило годишњицу, Чешко хемијско друштво је организовало међународну конференцију о модерним електроаналитичким методама која је одржана у Прагу од 10. до 13. децембра 2009. и јасно показала да је пионирски рад професора Јарослава Хејровског имао значајан утицај на многе научне и технолошке дисциплине, пре свега хемију, биологију, медицину, науку о материјалима и заштиту животне средине. Меморијална конференција је за тему имала велики број савремених трендова у електроаналитичкој хемији, од развоја важних теоријских и методолошких приступа до најновијих практичних примена, као што се може видети из зборника радова објављеног у Chemické Listy,¹ журналу Чешког хемијског друштва у коме је први научни рад о поларографији објављен пре скоро деведесет година.

ИСТОРИЈА

Цела прича о поларографији је почела деветог фебруара 1922. када је професор Хејровски закључио да би било интересантно мерити проток струје кроз капљућу живу у раствору електролита. Лист из лабораторијског дневника професора Хејровског (Слика 2) се може сматрати као крштеница поларографије. Заиста, следећег дана, десетог фебруара 1922. он је мерио прву зависност протока струје од потенцијала кроз капљућу живину электроду (DME - dropping mercury electrode) Слика 3, а неколико месеци касније, јуна 1922. је публиковао први научни рад² о електролизи на капљућој живиној електроди (Слика 4), коју је касније назвао поларографом.

Професор Хејровски је одмах схватио да снимање горе описане зависности, тачку по тачку, дуго траје и да би компликовало практичну примену новог метода. Зато је следеће године са својим сарадником про-

^{а)} Матрикс је све што анализирани узорак садржи, изузев саме супстанце која се одређује.

ПРИНЦИПИ ПОЛАРОГРАФИЈЕ

Поларографија је трећа развијена (откривена, измишљена) аналитичка метода која се заснива на електролизи. Прве две, електрограмметрија и кулометрија, мада још увек налазе примену у појединим анализама, се све мање користе и готово више не развијају због бројних ограничења. Насупрот томе из поларографије се развила велика група метода са заједничким именом волтаметрија, док је термин поларографија задржан за волтаметријске технике код којих је радна електрода капљућа живина електрода.

Капљућа живина електрода (КЖЕ, енг. DME види главни текст) је усправна стаклена цевчица, најчешће дугачка око 20 сантиметара и пречника око пола сантиметра, која се зове капилара због једва видљивог канала у средини кроз који протиче жива. Код класичне КЖЕ (која се види на слици 6 главног текста), какву је користио Хејровски, капилара је са горње стране цревом спојена са резервоаром живе. Доњи крај капиларе је уроњен у раствор који се испитује. Жива која истиче кроз отвор на дну капиларе формира малу кап и та кап је радна електрода. Како жива непрекидно тече кроз капилару, на сваких 2 до 5 секунди кап живе толико нарасте да отпадне са површине капиларе и одмах почиње формирање нове. Електрични контакт између капи на дну живиног стуба у капилари и потенциостата, уређаја који контролише њен потенцијал и мери јачину струје која кроз њу пролази, остварује се урањањем краја жице која води до инструмента у живу у резервоару. Данас се углавном користе новији типови КЖЕ код којих је капилара са горње стране директно спојена са резервоаром живе. Код њих је хидростатички притисак знатно мањи него код класичне поларографије - висина стуба живе је само висина саме капиларе и неколико сантиметара у самом резервоару, насупрот уобичајених пола метра до метар код класичне КЖЕ. Због мањег хидростатичког притиска се користе или капиларе са већим унутрашњим пречником, или се потребан притисак остварује азотом под притиском. Проток живе кроз капилару контролише се вентилом, металном иглом која, по потреби, отвара и затвара отвор на врху капиларе. Предност ових електрода је контрола протока живе која омогућава да осим као КЖЕ оне могу да раде и као електроде са висећом живином капи (енг. HMDE) и као стационарне КЖЕ (енг. SDME). Додатна контрола код ових електрода је остварена тиме што се не чека да се кап откине од капиларе под дејством гравитације већ се у жељеном тренутку откида ударцем тзв. чекића у капилару.

Осим радне електроде у испитиваном раствору се налазе још две електроде, помоћна и референтна. Помоћна служи да се преко ње затвори струјно коло. Обично је много веће површине од радне и како је потребно да не реагује са раствором и не раствара се услед проласка струје, израђује се од племенитих метала, готово увек платине или од других инертних материјала, нпр. графита. Референтна електрода има сталан и познат потенцијал и у односу на њу се мери потенцијал радне (живине) електроде. Најчешће коришћене референтне електроде су засићена каломелова електрода чији је потенцијал око 250 mV и тромоларна сребро-среброхлоридна електрода са потенцијалом од приближно 200 mV у односу на стандардну водоничну электроду чији се потенцијал узима за нулу.

У волтаметрији (и поларографији) се потенцијал радне електроде мења током времена и при томе мери јачина струје. Добијена зависност јачине струје (I) од потенцијала радне електроде (КЖЕ у поларографији) (E) се назива волтамограмом (поларограмом) односно I-E кривом (слика) и она се користи за анализу.

Жива се раствара на потенцијалима изнад око 600 mV, а када су у раствору присутне врсте које комплексирају јоне живе или са њима граде слабо растворне соли и на нешто нижим потенцијалима, те се практично не користи у области позитивних потенцијала. Са друге стране, од свих материјала од којих се праве електроде, жива се у воденим растворима може користити до најнижих потенцијала. Процес који ограничава негативни потенцијал је редукција водоника. Захваљујући највећем наднапону водоника, на живи се то дешава тек на -1 до -2,5 V, у зависности од pH раствора. Не само да електроде од живе омогућавају одређивања на најнижим потенцијалима, већ особина живе да са металима у елементарном стању гради амаламе и тиме смањује њихов активитет доводи до повећања потенцијала на коме се катјони таквих метала редукују. Тако се чак и натријумов јон, у алкалним растворима, редукује на електродама од живе на знатно вишем потенцијалу од оног на коме се редукује водоник. Због тога се поларографска и волтаметријска мерења на живиним електродама изводе тако што се потенцијал мења, полазећи од изабраног почетног, ка нижим вредностима. Почетни потенцијал је обично једнак потенцијалу референтне електроде, тј. +250 или +200 mV.

Главна примена поларографије је квантитативна хемијска анализа и за њу је неопходно да струја буде пропорционална концентрацији врсте која реагује на електроди. Да би нека честица (молекул или јон) могао да реагује на електроди мора да се налази на њеној површини. Постоје три узрока доласка честица из раствора до површине електроде: дифузија, мешање раствора и миграција. Дифузија је спонтано (термичко) кретање честица у раствору. Миграција је кретање јона (већина врста које реагују на електроди су јони) услед дејства електричног поља које постоји између електрода у раствору. Струја је пропорционална концентрацији испитиване врсте када је дифузија једини начин на који честице долазе до електроде. Не мешати раствор изгледа једноставно, међутим треба имати у виду да се приликом откидања капи живе са капиларе и њеног падања на дно суда раствор у околини електроде у некој мери промеша. Да би се елиминисала миграција у раствор се додаје толико тзв. основног електролита да му концентрација буде барем 50 до 100 пута већа од концентрације испитиване врсте. Основни електролит је неки јак електролит (киселина, база или со који потпуно дисосују), чији јони настали дисоцијацијом не реагују на електроди у области потенцијала у којој вршимо снимање поларограма. Његова улога је двојака. Како основног електролита има далеко више од врсте коју одређујемо, његови јони проводе практично сву струју која тече између радне и помоћне електроде кроз раствор и тиме на занемарљиву меру смањују количину јона испитиване врсте, који долазе до површине живине електроде. Поред тога, како не реагују на електроди, а накупљају се у непосредној близини супротно наелектрисане електроде услед електростатичких привлачних сила, јони основног електролита тиме смањују и готово поништавају ефективно наелектрисање електроде па тиме и електрично поље које делује у раствору, даље од електроде.

Једначину за јачину граничне дифузионе струје (i_d) је извео словачки физичар Dionýz Ilkovič:

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

где је: 607 коефицијент пропорционалности када је дифузиони коефицијент D врсте која реагује на електроди изражен у cm^2/s , маса живе која истиче у јединици времена m дата у mg/s , време трајања живине капи t у секундама и c концентрација врсте која реагује на живиној електроди у mmol/dm^3 . Дифузиона струја се добија у микроамперима. На основу ове једначине је могуће директно израчунати концентрацију испитиване врсте када су познате карактеристике капиларе (m и t) и њен дифузиони коефицијент у датом раствору. Како то најчешће није случај, у пракси се користи упрошћени облик ове једначине:

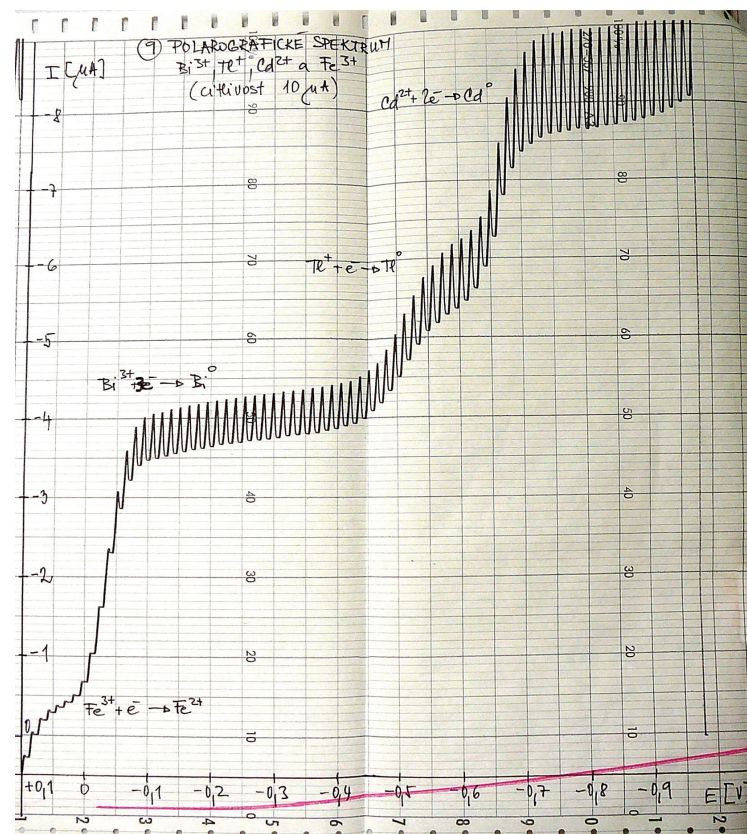
$$i_d = k c$$

где се константа пропорционалности за испитивану врсту одређује експериментално, под истим условима под којима ће бити урађено и одређивање непознате концентрације.

У класичној (једносмерној, енг. DC) поларографији потенцијал се линеарно мења са временом. На слици се види како се при том мења јачина струје у раствору у коме се налазе јони Fe^{3+} , V^{3+} , Tl^+ и Cd^{2+} . На самом почетку струја нагло расте зато што је потенцијал на коме се гвожђе(III) редукује у гвожђе(II) виши од почетног потенцијала. Струја престаје да расте када се сви јони гвожђа у близини електроде редукују, а нови до ње долазе дифузијом. Потом долази кратак, мало мање стрми део, а већ на 0 волти почиње редукција бизмута која даје највећи талас. Са снижавањем потенцијала струја расте, а концентрација јона бизмута(III) у околини електроде се смањује. Када потенцијал достигне вредност на коме концентрација бизмута(III) у околини електроде падне на нулу (око -0,1 V) струја престаје да расте и кажемо да струја одговара граничној струји. Од око -0,1 V струја се готово не мења док се не достигне потенцијал од око -0,45 V, на коме почиње да се редукује талијум(I), који граничну струју достиже на око -0,55 V. Талас који потиче од редукције кадмијума(II) се налази између -0,6 и -0,75 V. Струја се даље не мења, јер у раствору нису присутне врсте које би се редуковале између -0,75 и -1 V, докле је потенцијал мењан. Висина таласа (гранична дифузиона струја) сваког од ових катјона би била иста и да нема других катјона у раствору. Због тога је поларографија погодна техника за истовремено одређивање неколико врста. Услов је да им се потенцијали редукције разликују довољно да им се таласи не преклапају (око 0,2 V). →

Периодичне промене јачине струје (тестераст изглед поларограма) потичу од промене површине електроде. Са порастом капи струја расте и онда нагло опада када се кап откине. Са поларограма се види да за сваку врсту постоји област потенцијала на којој се њен талас јавља. Прецизније, потенцијал на коме се налази половина висине поларографског таласа који потиче од реакције неке врсте на електроди увек је исти, у истом основном електролиту, независно од висине таласа тј. од њене концентрације. Ти потен-

цијали се називају полуталасни потенцијали и у литератури постоје таблице полуталасних потенцијала за многе хемијске врсте у различитим основним електролитима. Полуталасни потенцијали могу да се користе за квалитативну анализу, али како многе врсте имају блиске потенцијале редукције примењивост поларографије као квалитативне методе је ограничена.



Поларограм гвожђа(III), бизмута(III), талијума(I) и кадмијума(II) у 0,1 моларној хлороводоничној киселини. Потенцијали су дати у односу на референтну, zasiћену каломелову электроду.

фесором Шикатом (Masuzo Shikata), Слика 5, развио први поларограф са аутоматским бележењем поларографских кривих (поларограма), Слика 6. Убрзо потом је професор Хејровски препознао важност потенцијала и његове контроле, аналитичке могућности које нуди мерење граничних струја и указао на то да је потенцијал на коме се талас јавља карактеристика врсте која се редукује и да се зато може користити за квалитативну анализу. Он је био ентузијаста и пропагатор поларографије, способан да објасни метод на једноставан начин, и то је помогло њено прихватање као захвалне аналитичке методе у лабораторијама за рутински рад. Непрестано је објашњавао теоријске и практичне могућности технике и могућности њене примене у аналитичкој пракси и за решавање практичних проблема. У Прагу је основао центар за поларографско истраживање и основао научну школу, која је значајно утицала на електрохемију као и на целокупну аналитичку хемију. Зато је Нобелова награда која му је додељена 1959. за откриће и развој поларографије као аналитичке методе заиста заслужена. Допринос електрохемији Јарослава Хејровског је лепо

сумирао Петер Зуман (Peter Zuman), један од његових најбољих ученика и сарадника.³

Током педесетих и шездесетих година прошлог века класична поларографија, код које се струја линеарно мења са временом, (DCP - direct current polarography) је била једна од пет најчешће коришћених аналитичких техника. Касније, са напретком спектрометрије и метода раздвајања DCP је изгубила на значају. Ренесанса поларографије осамдесетих година прошлог века је у основи имала методе које су ефикасно елиминисале кондензаторску струју и тако омогућиле да се постигне много нижа граница детекције (LOD - limit of detection). Ово је детаљно дискутовано у ревијским радовима⁴⁻⁹ и скорањој монографији.¹⁰ Слично, анодна стрипинг^{a)} волтаметрија (ASV - anode stripping voltametry) користећи електрохемијско преконцентровање анализата на висећој живиној капи (HMDE - hanging mercury drop electrode), или на електроди са живиним филмом (танким слојем живе навученим на электроду од неког другог материјала) (MFE - mercury film electrode)¹¹ и адсорптивна стрипинг волтаметрија (AdSV - adsorptive stripping

^{a)} Врста која је акумулира на електроди се враћа у раствор на потенцијалу на коме се оксидује/редукује и “скида” са електроде, па она остаје “гола”. Одатле потиче израз “стрипинг” који смо у овом преводу задржали најсличније оригиналу.

ПУЛСНЕ ТЕХНИКЕ

Класична поларографија (ДС, код које се потенцијал линеарно мења са временом) на капљућој живиној електроди (КЖЕ) не омогућава одређивања концентрација мањих од 10^{-5} mol/dm^3 а граница детекције је око $5 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Основна сметња за одређивање нижих концентрација је висока кондензаторска струја. Претпоставимо да се нека електрода налази у раствору у коме нема јона који би се на њој оксидовали или редуковали на потенцијалу на коме се електрода тренутно налази. Нека јој сада променимо потенцијал на неку другу вредност на којој се и даље не дешава никаква електродна реакција. За ту промену потенцијала (ΔE) мора јој се довести нека количина електрона ако је нови потенцијал негативнији од претходног, односно одузети нека количина електрона ако јој се потенцијал мења ка позитивнијим вредностима. Значи да потенциостат (уређај који одређује потенцијал радне електроде - КЖЕ у поларографији, у односу на референтну и мери јачину струје која пролази кроз раствор између радне и помоћне електроде) бележи проток струје при промени потенцијала електроде и када се на њој не дешава никаква електрохемијска реакција. Та струја се на енглеском зове "charging current", односно струја наелектрисавања, а ево због чега се код нас назива кондензаторском: Наелектрисање саме електроде (q) је распоређено на њеној површини, а у раствору око електроде се налазе супротно наелектрисани јони привучени електростатичком силом. Површина електроде и супротно наелектрисани јони око ње заједно чине такозвани двоструки електрични слој који је кондензатор. Као што је познато из физике, једначина за капацитет кондензатора (C) је: $C = \frac{\Delta q}{\Delta E}$ и из ње следи да је $\Delta q = C \cdot \Delta E$, односно количина наелектрисања коју је потребно довести електроди да би јој се потенцијал променио за ΔE пропорционална је капацитету кондензатора, односно двоструког електричног слоја. За неку одређену электроду у одређеном раствору и у одређеној области потенцијала капацитет је пропорционалан површини електроде јер је $C = C_1 \cdot A$, где је A површина електроде а C_1 капацитет двоструког електричног слоја по јединици површине електроде (обично 10 - 20 микро фарада по квадратном сантиметру). Како се површина капи живе на КЖЕ непрекидно повећава, то јој и капацитет стално расте. Због тога јој је потребно непрекидно доводити наелектрисање и да би јој се потенцијал задржао на жељеној вредности (осим ако то није потенцијал на коме електрода није наелектрисана у датом раствору, јер је тада кондензаторска струја једнака нули). Када се кап открене она са собом понесе накупљено наелектрисање, а и раствор се промеша, тако да се новој капи, која тада почиње да расте, поново мора довести наелектрисање да би се довела са потенцијала на коме није наелектрисана на жељени потенцијал, а при томе се формира и нови двоструки електрични слој. Због тога је кондензаторска струја тада највећа (и пропорционална је разлици између потенцијала на коме се електрода налази и потенцијала на коме јој површина није наелектрисана). Са друге стране, дифузиона струја расте током раста капи. Промене јачине кондензаторске и дифузионе струје са растом капи дате су на слици 1. (Не треба губити из вида да се дифузиона струја јавља само када се електрода налази на потенцијалу на коме се одређивана врста редукује (или оксидује) на електроди, док је кондензаторска струја једнака нули само на потенцијалу на коме површина електроде није наелектрисана.) Те две струје су упоредиве јачине, као што је приказано на слици 1, када је концентрација врсте која реагује на електроди приближно 10^{-5} mol/dm^3 .

Покушај да се осетљивост поларографије повећа тако што би се, уместо све време, као што се то ради код класичне, ДС поларографије, струја мерила само непосредно пре откидања капи, када је дифузиона струја највећа а кондензаторска најмања био је умерено успешан. Граница одређивања је спуштена на око $1 \times 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$. Нова техника је названа Таст поларографија.

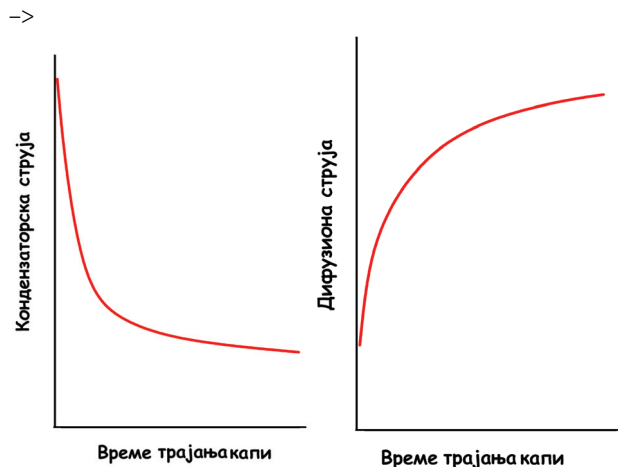
На промену јачине дифузионе струје током раста капи живе делују два ефекта. Први, повећање површине електроде, доводи до раста дифузионе струје. Други, константна електролиза (електрохемијска реакција одређиване врсте) током раста капи, доводи до смањења концентрације одређиване врсте у раствору уз саму электроду и тиме смањује дифузиону струју при крају

живота капи. Прва развијена пулсна техника, нормална пулсна поларографија (НПП) базирала се на идеји да се задржи предност таст поларографије мерењем струје само када је однос дифузионе према кондензаторској струју највећи, али и да се отклони смањење дифузионе струје усред осиромашења раствора око електроде одређиваном врстом, електролизом током раста капи. То побољшање је омогућила чињеница да, када се електроди константне површине нагло промени потенцијал на вредност на којој одређивана врста реагује на електроди, и дифузиона и кондензаторска струја су највеће одмах после те промене, али јачина кондензаторске струје опада знатно брже са временом него јачина дифузионе. Зато код НПП промена потенцијала електроде са временом није више линеарна већ степенаста (пулсна) (слика 2). Као што се види потенцијал електроде се држи на некој почетној вредности а при крају живота сваке капи нагло се повећа, држи неко време (обично 50 ms) на тој вредности а ступа се мери на крају пулса (обично последњих 15 до 20 ms). Потом се потенцијал враћа на основну вредност, а ударцем чекића у капилару се изазива откидање капи, те почиње формирање нове. Сваки следећи пулс је за неколико милivolти виши (или нижи, када се иде ка нижим потенцијалима, као што је то случај када се користе живине електроде) од претходног. Граница детекције код НПП је најчешће између 10^{-6} и 10^{-7} mol/dm^3 .

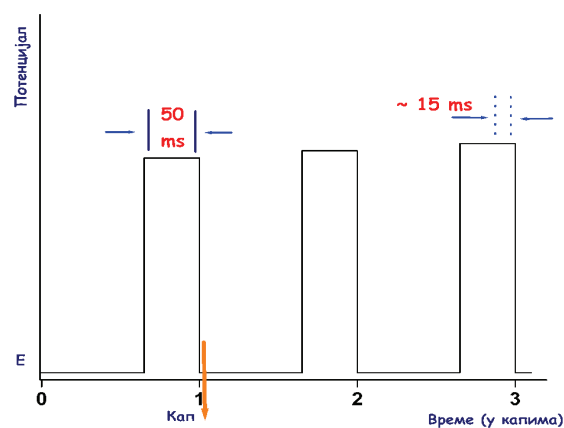
Како је промена потенцијала код НПП сваки пут "максимална", јер сваки пулс полази од почетног потенцијала, то је и кондензаторска струја на почетку пулса велика. Зато је код диференцијалне пулсне поларографије (ДПП) примењен другачији начин промене потенцијала са временом (слика 3). Висина пулса је смањена (од 10 до 100 mV, најчешће 50 mV), а сваки полази са неколико милivolти вишег потенцијала од претходног. И овде је сваки пулс на крају живота капи, а непосредно по окончању пулса кап се механички откида ударцем чекића у капилару. Струја се мери два пута током живота капи, једном непосредно пре пулса и једном при крају трајања пулса, оба пута током двадесетак милисекунди (време трајања пулса је око 50 ms и код ове пулсне технике). Разлика те две струје (при крају пулса и непосредно пре пулса) се црта у функцији од потенцијала на коме се електрода налазила током пулса. Са поларограма у првом текст боксу се може видети да када се електрода налази у области потенцијала где се јавља поларографски талас одређиване врсте, промена потенцијала од 50 mV изазива велику промену у јачини струје, највећу око средине таласа јер је ту класични поларограм најстрмији, а потом опада и по постизању граничне дифузионе струје практично пада на нулу. Зато овде, за разлику од претходно описаних техника, на поларограму нема таласа који полазе од јачине струје нешто више од струје на којој се завршио претходни талас, већ свакој одређиваној врсти одговара одређени пик (слика 4). Максимум тог пика се углавном поклапа са полуталасним потенцијалом одређиване врсте код класичне поларографије а висина пика је пропорционална концентрацији одређиване врсте. Овде дифузиона струја, када је висина пулса уобичајених 50 mV, износи 45, 75 и 90 процената од њене јачине у НПП, за електродне реакције код којих се размењује 1, 2 и 3 електрона. Са друге стране, вишеструким смањењем висине пулса у односу на НПП, кондензаторска струја је многоструко умањена, па се код ДПП граница детекције спушта до 10^{-8} mol/dm^3 . Данас је ДПП практично једина пулсна техника која се користи у поларографији.

За разлику од таст технике, нормална пулсна и диференцијална пулсна техника се могу користити и на другим типовима електрода, чија се површина не мења са временом и тада се зову НП и ДП волтаметрија. ДПП је вероватно најзаступљенија волтаметријска техника. Код стрипинг метода описаних у главном тексту, ДПП је уобичајена техника стрипинг корака зато што доводи до значајног повећања осетљивости у односу на линеарну промену потенцијала са временом.

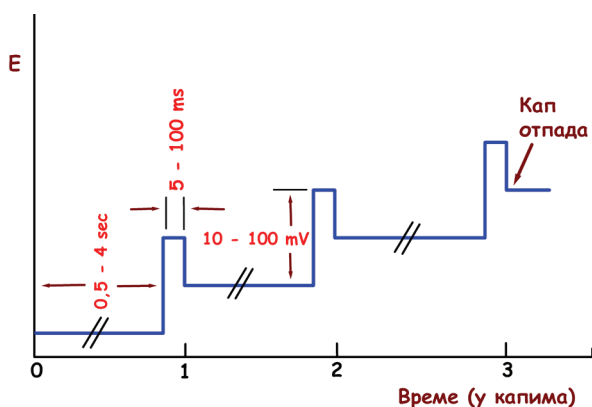
Развијена је још једна пулсна техника чија је примена везана само за волтаметрију (електроде са сталном површином, укључујућу и вишећу живину кап и электроду са живиним филмом). Техника је квадратно таласна (енг. Square wave) волтаметрија, осетљивост одређивања јој је блиска оној коју има ДП волтаметрија али је бржа. Док се време ДПП одређивања мери у минутама, код Square wave је реда величине секунде. ->



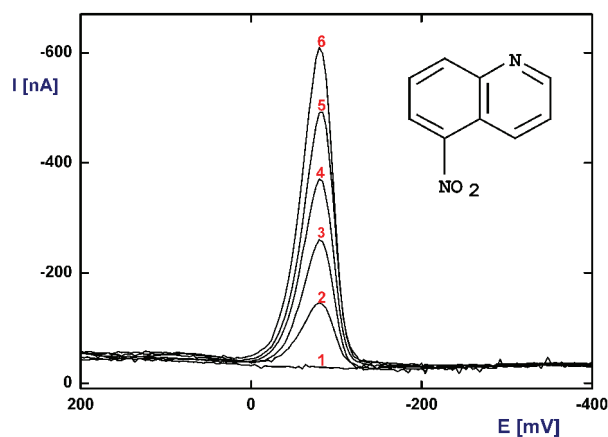
Слика 1. Промена кондензаторске (а) и дифузионе струје (б) током трајања једне капи



Слика 2. Промена потенцијала са временом код нормалне пулсне поларографије.



Слика 3. Промена потенцијала са временом код диференцијалне пулсне поларографије.



Слика 4. Диференцијални пулсни поларограми: 0 (крива 1), 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 10 (6) $\times 10^{-6}$ М 5-нитрохинолина у Бритон Робинсон (*Britton Robinson*) пуферу рН 3.

voltammetry)^{12,13} користећи адсорптивну акумулацију анализата на површини радне електроде могу постићи границе детекције до 10^{-11} М, довољне за већину примена у заштити животне средине, медицини и/или биологији.

САДАШЊОСТ

Комбинација савремених поларографских и волтаметријских техника којима предходе преконцентрација или методе одвајања омогућава употребу живиних електрода за решавање бројних проблема у савременој аналитичкој хемији.¹⁴⁻¹⁶ На слици 7 и табели 1 је дат списак елемената и органских функционалних група које се могу поларографски одредити. Много више детаља се може наћи у ревијском раду,⁴ заједно са најчешће употребљаваним начинима промене потенцијала^{а)} током мерења (снимања поларограма) и описом различитих врста живиних електрода. Могућност одређивања електро-инактивних врста после

њиховог превођења у електроактивне се ретко употребљава у аналитичкој хемији...

Постоји неколико врста живиних електрода од којих се DME, HMDE и MFE у данашње време најчешће користе. Основни технички параметри тих електрода су добро познати.⁴ DME и HMDE се чак и данас успешно и често употребљавају за редукцију органских и неорганских електроактивних једињења. DME се данас мање употребљава и све више бива замењена са HMDE. Упркос томе предности DME, као што су једноставност, поузданост добијених резултата и обнављање површине електроде, се могу успешно користити за електроанализу супстанци у траговима, посебно у комбинацији са DPP. Основни недостаци DME (велика потрошња живе и виша кондензаторска струја) су елиминисани употребом HMDE, као најупотребљаваније живине електроде са високом репродуктивношћу, малом потрошњом живе и могућношћу адсорптивне или електролитичке акумулације анализата

а) Линеарно, нормално пулсно, диференцијално пулсно и квадратно таласно.

на њеној површини. Свакако да чак и HMDE има недостатака, гломазна је, потребан јој је резервоар са живом, захтева редовно одржавање капиларе а има и сложену електронику и механику за прецизно генерисање и откидање капи. Потенцијални ризик од тровања, загађења и проблеми са одлагањем употребљене живе су довели до тога да је у неким земљама било каква употреба живе забрањена.

Штавише, за разлику од чврстих електрода HMDE је механички нестабилна (капи живе лако “отпадају”), тако да није погодна за анализе на терену и за детекцију у проточним системима. Коначно HMDE није идеална за трајну модификацију хемијским реагенсима или примену перм-селективних превлака површине електроде ради побољшавања аналитичких особина (селективности и осетљивости). Иако је у принципу могуће модификовати површину HMDE, због осетљивости електроде на механичко руковање и врло стриктан режим рада (једна кап живе за свако мерење) то се веома ретко ради.

MFE је ушла у употребу да би се превазишла нека ограничења HMDE: може бити врло мала, нису јој потребни никакви додатни делови (попут резервоара са живом и система за контролу формирања капи који постоје код HMDE), обезбеђује већи однос површине према запремини,^{а)} механички је стабилнија од живе не капи, пружа велики дијапазон могућности за примену у различитим типовима ћелија (на пример као ротирајуће електроде или у проточним ћелијама) као и за хемијску модификацију површине електроде. Поред тога, како припрема MFE захтева веома мале количине живе, потрошња елементарне (металне) живе је минимална. Традиционално, ограничења MFE леже у њеној мањој прецизности и репродуктивности добијених резултата (у односу на HMDE), ограниченом опсегу потенцијала и тешкоћама у припреми електроде, њеном чишћењу и реактивацији филма живе.

Оригиналана DCP на DME је данас замењена много осетљивијим пулсним техникама. И поред тога има ситуација у којима чак и данас класична DCP нуди одређене предности – граничне струје у датом раствору за одређену электроду зависе само од концентрације електроактивне врсте, броја пренесених електрона и дифузионог коефицијента електроактивне врсте; и на њих не утиче брзина реакције на електроди. На тај начин поређење граничних струја омогућава брзо одређивање броја пренесених електрона. Много осетљивија пулсна варијација – DPP на DME – представља модерну технику за анализу супстанци у траговима, посебно захваљујући граници детекције од приближно 10^{-7} M и обновљивој површини, што омогућава анализу у матриксу, који иначе узрокује пасивизацију површине електроде. Квадратно таласна

волтаметрија (square wave voltammetry – SWV) на HMDE и DPP на HMDE има границу детекције око 10^{-8} M, посебно када је редокс процес реверзибилан. Ови методи се данас комбинују са стрипинг анализом, у којој предходна акумулација анализата на површини електроде води повећаној осетљивости. Анодна стрипинг волтаметрија (anodic stripping voltammetry – ASV) се данас употребљава углавном за одређивање трагова јона тешких метала. У катодној стрипинг волтаметрији (cathodic stripping voltammetry – CSV) аналит се акумулира на површини електроде преко реакције са јонима живе, који настају предходним растварањем живе на позитивним потенцијалима; тако се стварају слабо растворна једињења. Употребом адсорптивне стрипинг волтаметрије (adsorptive stripping voltammetry – AdSV)^{12, 13} површински активна органска једињења (и комплекси неких метала) могу бити адсорбовани на површини електроде. Овом техником аналит се концентрује адсорпцијом на површини електроде и потом скида са ње (стрипинг) оксидацијом или редукцијом, при чему се мери јачина за то потребне струје. Тренутно AdSV спада међу најосетљивије и често коришћене аналитичке технике; међутим њена употреба је ограничена присуством површински активних супстанци и других једињења која могу да се нађу у многим матриксама. Зато се углавном употребљава за анализу релативно чистих узорака (на пример пијаће воде) или узорака после предходног пречишћавања или раздвајања. Додатно ограничење је да се сва електроактивна једињења не адсорбују на живиним електродама.

За неке анализе и типове матрикса, поларографске и волтаметријске методе на живиној електроди могу бити “најбољи метод” и стоје раме уз раме са много више примењиваним спектроскопским методама и методама одвајања. Штавише, у многим другим случајевима модерне поларографске и волтаметријске технике могу бити међу методама који “служе сврси”. Нижа цена уређаја и њихове експлоатације, велика брзина (рутинска анализа може бити готова за мање од три минута, ако је неопходно у делу секунде) осетљивост, универзалност и широка примењивост иду у прилог волтаметријским техникама, упркос њиховој ограниченој селективности. Да би се повећала употреба поларографских техника у модерним аналитичким лабораторијама неопходно је посветити већу пажњу образовању на том пољу и валидацији новоразвијених метода. Тада ће поларографски и волтаметријски методи на живиним електродама играти корисну улогу у праћењу стања животне средине и осталим примењеним областима аналитичке хемије и педесет година после доделе Нобелове награде за волтаметрију.

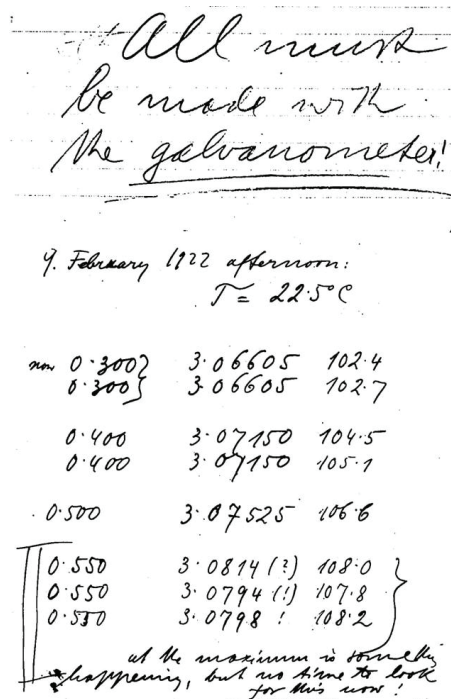
^{а)} Однос површине према запремини може да утиче на јачину сигнала, па тиме и на осетљивост мерења. Код адсорптивних метода део анализата акумулираног на електроди, током трајања акумулације, продире у унутрашњост живе капи и због тога се не оксидује/редукује у кораку у коме се мерење одвија, што смањује јачину струје, а тиме и осетљивост одређивања.



Слика 1. Професор Хејровски прима Нобелову награду за поларографију 10. децембра 1959. године

Таблица 1. Органске функционалне групе које подлежу редукцији или оксидацији на живиној електроди

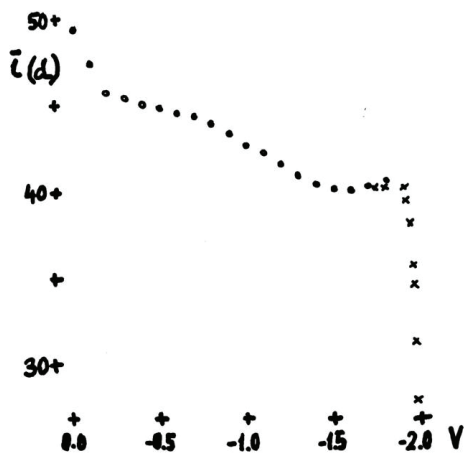
катодно	-алдехиди, -кетони,		
	$\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$	$\text{>C}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ $-\text{O}-\text{O}-$ $-\text{S}-\text{S}-$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ $\text{Ar}-\text{X}$ $-\text{N}=\text{N}-$	$-\text{NO}_2$ $-\text{NO}$ $-\text{NHOH}$ $-\text{ONO}$ $-\text{ONO}_2$ $-\text{NH}-\text{NO}$
анодно	-групе које реагују са Hg:		
	$-\text{Cl} \quad -\text{Br} \quad -\text{I} \quad -\text{SH}$ $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$		
-хетероцикли (O,S,N) са двоструким везама, -полициклични органски хетероцикли са двоструким везама, -алкалоиди, -витамици, -хормони, -стероиди, -сахариди, итд.			
-супстанце које подлежу оксидацији:			
$-\text{NH}-\text{NH}-$ $\text{OH}-\text{Ar}-\text{OH}$ $\text{OH}-\text{Ar}-\text{NH}_2$ $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2$ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ $\text{Ar}-\text{NHOH}$ $\text{HO} \quad \text{OH}$ $-\text{NH}-\text{NH}_2$ $-\text{CS}-\text{NH}-\text{R}$ $-\text{NH}(\text{R})_2$ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ $-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-$			



Слика 2. Страница из лабораторијске свеске професора Хејровског на дан 9. фебруара 1929.

Friday February 10th 1922 afternoon

In NaCl open to air



Слика 3. Прва зависност протока струје кроз капајућу живину электроду на изабраном потенцијалу коју је професор Хејровски мерио 10. фебруара 1922.

Zvláštní otisk z časopisu „Chemické listy pro vědu a průmysl“, roč. XVI.

J. Heyrovský, Chem. Listy 16 (1922) 256.

Elektrolýsa se rtuťovou kapkovou katódou.

Dr. J. Heyrovský

Uvod.

Profesor B. Kučera zavedl (Drud. Ann. II, p. 698, r. 1903) pro přesné měření povrchového napětí polarisované rtuť metodu vážení kapek. Při této metodě polarisujeme rtuť kapající zvláštní z úzké kapiláry do roztoku, při čemž druhou elektrodou je vrstva rtuť na dně nádoby. Výsledky jeho měření jsou shodné s výsledky původní Lippmanovy metody, při níž polarisovaná rtuť zůstává uvnitř kapiláry; oba způsoby dávají stejné elektrokapilární paraboly, znázorňující vztah mezi povrchového napětí mezi rtuť a roztokem k polarisující elektromotorické síle, metoda Kučerova jest však přesnější.

Při pracích touto metodou bylo pozorováno, že se na kapkách rtuť, čímž-li je katódou, v neutrálním a alkalickém prostředí i při značné polarisaci vodík nevyvíjí a že spíše vznikne amalgam i nejpositivnějších kovů. Proto se zdá taková kapková elektroda vhodnou ke studiu katodického vylučování se kovů, jež by jinak reagovaly s vodou, dříve vodík, jako jsou kovy alkalii a kovy alkalických zemin.

Kromě tohoto nešťastného vývoje vodíku čili velkého „přepětí“ čisté kapající rtuť, poskytuje kapková katoda také jiné výhody: v okolí elektrody se stýká následkem automatického míchání odpadávajícími kapkami stále nový čistý povrch rtuť s roztokem, čímž se odstraňuje změna koncentrace v okolí elektrody, t. zv. „koncentrační polarisace“, jež jinak vždy ruší měření polarisace; dále kapky dopadající do rtuť na dně, jež slouží za anodu, míchají roztok i tam. Tato vrstva rtuť, pokrývající dno nádoby, udržuje v roztoku

chloridů nebo hydroxydů během polarisace známý potenciál elektrod kalomelových nebo merkuri-oxydových, na něž můžeme potenciál polarisované katody vztahovati.

S takovýmto uspořádáním lze na kapkách rtuť vylučovati z vodných roztoků i kalcium a magnesium dříve, než se počne vyvíjeti vodík, a tvoření jejich amalgam lze tak podrobně sledovati.

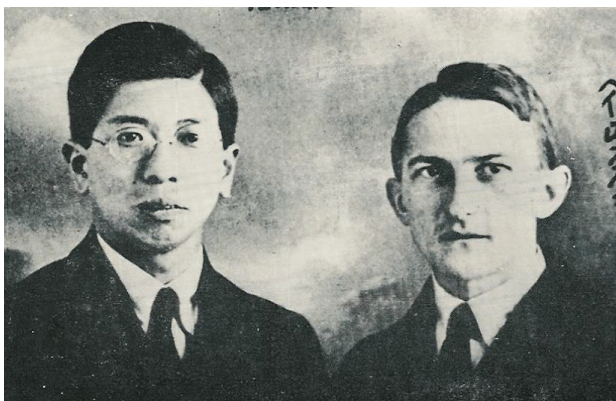
Již prostým stanovením váhy kapek nebo doby kapek polarisované rtuť lze vyšetřiti snadnost, s níž se kov na rtuťové katodě vylučuje. Jakmile totiž nastane elektrolýsa roztoku a na katodě vzniká amalgam, nelze polarisovati rtuť na vyšší potenciály a váha kapek, jakož i doba kapek se dále při zvětšování polarisující elektromotorické síly (zkráceně E. M. S.) nemění.

V tom bodě se změní pak elektrokapilární parabola a křivka postupuje rovnoběžně s osou úseček (viz obr. 1).

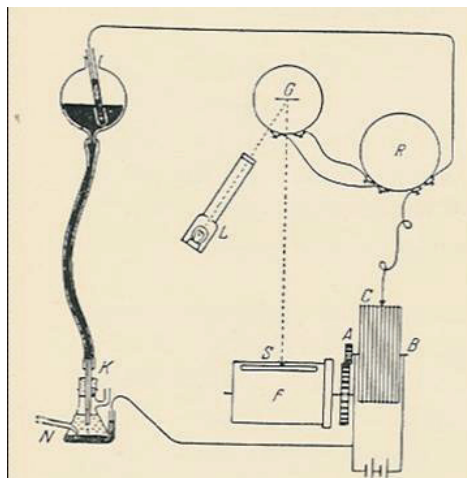
Obr. na obraze 1., znázorňující změnu povrchového napětí rtuť polarisované v decimálních roztocích chloridů příslušných kationů, ukazuje řadu, podle níž se kovy s větší nebo menší ochotou na katodě vylučují. Výsledky nejsou však úplně přesné, neboť ohyb paraboly záleží, jak se shledalo, na podmínkách určujících intenzitu procházejícího proudu, t. j. na velikosti a rychlosti kapek, koncentraci roztoku a rozměrech nádoby.

Avšak mnohem přesnější metoda, již lze vylučování se kovů na kapkách rtuť od počátku přesně sledovati, spočívá ve měření velikosti proudu způsobeného polarisací, t. j. určení t. zv. křivky intenzity a napětí. Pojednání, jež tuto následuje, popisuje taková měření.

Слика 4. Први научни рад о електролизи на капајућој живиној електроди објављен у журналу Чешког хемијског друштва, Chemické Listy



Слика 5. Професор Хејровски и професор Шиката 1923., када су развили први инструмент са фотографским бележењем поларограма.



Слика 6. Шема првог поларографа који су конструисали професор Хејровски и професор Шиката.

H																	B	C	N	O	F									
Li	Be															Al	Si	P	S	Cl										
Na	Mg																													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I														
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At														
Fr	Ra	Ac															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr														

Слика 7. Елементи који се могу одредити различитим поларографским и волтаметријским методама на живиним електродама. Елементи који се могу одредити ДС поларографијом су уоквирени пуним линијама, они који се могу одредити АSV поларографијом уоквирени двоструким линијама, а они који се могу одредити АдSV су подвучени.

Abstract

POLAROGRAPHY AND VOLTAMMETRY AT MERCURY ELECTRODES – PAST, PRESENT AND FUTURE

Jiří Barek, Ferenc T. Pastor

Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Prague, Czech Republic, Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

Dedicated to the memory of Professor Jaroslav Heyrovský on the occasion of 50th Anniversary of Nobel Prize for polarography.

History, present status and possible future trends in electroanalytical applications of mercury electrodes, their possibilities and limitation, advantages and disadvantages are discussed on the occasion of the 50th anniversary of Nobel Prize for polarography. For some analytes and some types of matrices, polarographic and voltammetric methods at mercury electrodes are still the “best method” and can successfully compete with more widespread separation and spectrometric techniques. Lower investment and running costs, high speed, sensitivity, universality, and wide applicability speaks in favor of voltammetric techniques despite their limited selectivity. To increase the use of polarography in modern analytical laboratories it is necessary to improve education in this field and to pay more attention to the validation of newly developed methods. Then polarographic and voltammetric methods at mercury electrodes will play a useful role in electroanalytical chemistry even more than 50 years after Nobel Prize for polarography...

Authors acknowledges the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (projects LCo6035, MSM 0021620857 and RP 14/63) for the financial support.

ЛИТЕРАТУРА

- J. Barek, K. Nesměrák (Eds.), Modern Electroanalytical Methods 2009. *Chem. Listy* 103, (14), s229-s285 (2009). See http://www.chemicke-listy.cz/common/content-issue_14-volume_103-year_2009.html.
- J. Heyrovský, Elektrolysa se rtuťovou kapkovou kathodou. *Chem. Listy* 16, 256 (1922).
- P. Zuman, Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode - J. Heyrovský's Contribution to Electrochemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31, 281 (2001).
- J. Barek, A. G. Fogg, A. Muck, J. Zima, Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31, 291 (2001).
- V. Vyskocil, J. Barek, Mercury Electrodes-Possibilities and Limitations in Environmental Electroanalysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 39, 173 (2009).
- P. Zuman, Role of Mercury Electrodes in Contemporary Analytical Chemistry, *Electroanalysis*, 12, 1187 (2000).
- P. Zuman, Current Examples of Practical and Fundamental Applications of DC Polarography, *J. Solid State Electrochem.*, 10, 841 (2006).
- R. Kalvoda, Is Polarography Still Attractive? *Chem. Anal. (Warsaw)*, 52, 869 (2007).
- R. Kalvoda, Environmental Electroanalytical Chemistry - Contemporary Trends and Prospects, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30, 31 (2000).
- J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Hoboken 2006.
- A. Economou, P.R.Fielden, Mercury Film Electrodes: Developments, Trends and Potentialities for Electroanalysis, *Analyst*, 128, 205 (2003).
- R. Kalvoda, Adsorptive Stripping Voltammetry and/or Chronopotentiometry- Comparison and Assessment, *Electroanalysis*, 12, 1207 (2000).
- J. Barek, K. Peckova, V. Vyskocil, Adsorptive Stripping Voltammetry of Environmental Carcinogens, *Curr. Anal. Chem.*, 4, 242 (2008).
- J. Barek, M.Pumera, A.Muck, M.Kaderabkova, J.Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Selected Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta*, 393, 141 (1999).
- J. Barek, V. Mejstrik, A. Muck, J. Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Chemical Carcinogens, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30, 37 (2000).
- V. Vyskocil, J. Barek, I. Jiranek, J. Zima, Polarographic and Voltammetric Determination of Genotoxic Substances in Drinking Water Using Mercury Electrodes, in *Progress on Drinking Water Research*, eds. M. H. Lefebvre and M. M. Roux, Nova Science Publishers, New York, 2009, ch. 5, pp. 171-198.



Стеван Н. БЛАГОЈЕВИЋ, Небојша И. ПОТКОЊАК, Десанка Ж. СУЖЊЕВИЋ, Бранислав Р. СИМОНОВИЋ, Институт за општу и физичку хемију, Београд (Е-пошта: sblagojevic@iofh.bg.ac.rs)

ДЕТЕРГЕНТИ: ИСТОРИЈАТ И РАЗВОЈ

Тешко је тачно утврдити када су се први људи појавила средстава за прање. Међутим, ако се пође од сировинске основе за њихову производњу, пре свега од основних сировина које имају директно, активно дејство у процесу прања, дејствени се могу поделити у три групе и то на бази:

- природних сировина (масноћа)
- природних и синтетичких сировина
- само синтетичких сировина

Сапун сада, без дилеме, у најстарије средство за прање, за које се сигурно може рећи да га човек непосредно користи већ око 4500 година, а и да је истовремено и најстарија површински активна материја. Базира се на уједреди природних сировина-масноћа. Његова главна особина је, као и код других површински активних материја, да има способност да смањи висок површински напон воде и тиме омогући процес прања.

ИСТОРИЈАТ И РАЗВОЈ ДЕТЕРГЕНАТА

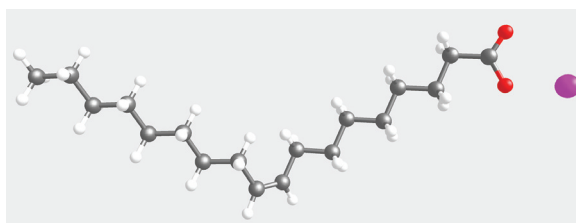
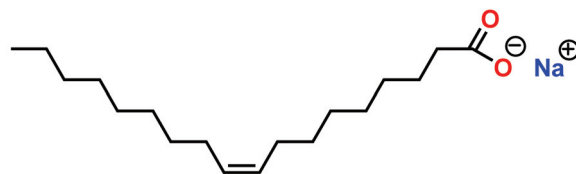
Развој синтетичких средстава за прање-који се називају детергенти, није био могућ без истовременог развоја сировина за њихову производњу-тензида. До брзог развоја синтетичких тензида дошло је захваљујући проблемима у производњи сапуна:

- тешкоће у набавци потребних сировина-масноћа и уља
- органичним изворима природних масноћа
- немогућност индустрије сапуна да својом производњом задовољи стално растуће потребе становништва

Прва полусинтетичка средства за прање била су сулафгирана уља намењена текстилној индустрији, па су се звала „текстилни сапун“. Служили су као помоћно средство за квашење приликом бојења тканина. Ови производи на бази сулфатираних уља још увек нису били средства за прање у ужем смислу речи, јер нису имали способност стварања пене, али су зато имали добру способност квашења и емулговања. За тај процес користила су се уља и масти која су имала довољно олеинске киселине, а најчешће маслиново и рицинусово (Слика 1).

Ова средства су пронађена око 1860. године а задржала су се у употреби до 1955., када су потпуно напуштена. До појаве првих синтетичких сировина дошло је око пола века после појаве „текстилни сапуна“. Први корак учинио је немац Вилхелм Норман (Wilhelm Normann) који је 1901. године успео да увођењем водоника под притиском, уз присуство никла, течну олеинску киселину претвори у чврсту стеаринску киселину, што је уствари био процес хидрогеизације који је и данас основа производње многих тензида. 1917. Године нема-

чки хемичар Fritz Gunther са својим сарадницима из фирме BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) добио је прву праву синтетичку супстанцу која се могла користити за прање. То је био алкил нафталин сулфонат, који је добијен алкиловањем и затим сулфовањем нафталина, познатог изоцикличног једињења које се изолује из катрана каменог угља. Он је у воденом раствору испољавао пенушавост, као сапун, а показивао је моћ квашења и емулговања чак и у хладној води. Употребљаван је као додатак сапунским производима, прашкастим и течним. 1923. Године немачка компанија „Pott and Co.“ произвела је први детергент на бази искључиво алкилнафталин сулфоната под називом „Neomegrin“ и декларисала га је као „сапун за растварање масноћа“.



Слика 1. Натријумова со олеинске киселине (натријум олеат), сапун направљен од маслиновог уља; 2Д (горе) и 3Д (доле) структурна формула.

Употреба синтетичких масних киселина, као замена за природне масноће, почела је у време велике светске кризе у периоду између два светска рата. Синтетичке масне киселине су откривене крајем XIX века, а до њихове практичне примене дошло је тек око 1930. године, када је немачким компанијама IG Farben, Henkel i Imhausen, успело да технолошки обезбеде њихову индустријску производњу. Такви производи су се користили у „субституисаним сапунима“ у којима се проценат синтетичких тензида кретао и до 40%. Истих година америчка компанија „Colgate-Palmolive“ успела је да синтетички моноглицерид-сулфате, тензиде који се добијају директном сулфацијом моноглицерида масних киселина. Ти производи су се задржали на тржишту до око 1940. године када су потиснути због појава алкилбензен-сулфоната који је имао нижу цену.

Када је у Немачкој за време и непосредно после II светског рата постао проблем у производњи сапуна због несташице природних масноћа, почела је да се нагло примењује њихова замена синтетичким сировинама. Једна од тих сировина био је секундарни алкан-сулфонат, чије је учешће почело да се повећава у свим врстама сапунских производа, нарочито оних у облику пасте. Почетком 1941. појављује се на тржишту први синтетички прахак за прање обичног рубља под називом „Rif“ у коме је активна компонента била баш секундарни алкан-сулфонат у уносу од 20%, у комбинацији са сапуном, воденим стаклом и тилозом. У исто време на америчком тржишту појавили су се производи „Teerol“ у којима је био заступљен алфа-олефинсулфонат. Почетком 30-тих година XX века почела је и производња првих несапунских прашкова за прање на бази природних и синтетичких масних алкохола. Иако се само откриће масних алкохола везује за 1815. годину, до практичне појаве дошло је тек 1927. године, односно 1931. када је почела њихова индустријска производња под именом Dehidag. Употребу масних алкохола (R-OH, где је R- дугачки алкил остатака) у средствима за прање почела је немачка фирма „Bohme Fettchemie“ која је 1932. године пустила на тржиште први несапунски прахак за прање финог рубља под именом „Fewa“ (Feinwaschmittel) израђен на бази природних масних алкохола, као и првог шампона без сапуна под називом „Onalkat“. 1934. Америчка компанија „Procter and Gamble“ избацује на тржиште несапунски прахак за прање финог рубља „Dreft“ као и средства за прање косе „Drene“. Производи „Fewa“ и „Dreft“ се и данас налазе на тржишту, наравно са унапређеним формулацијама.

Међутим, праву револуцију на светском тржишту средства за прање учинила је појава синтетичке сировина *n*-додецил-бензен-сулфоната (DBS), Слика 2, који је, захваљујући добрим особинама, повољној цени и ефикасном учинку у прању, постао најважнија сировина у производњи скоро свих детергената, а користи се и данас.

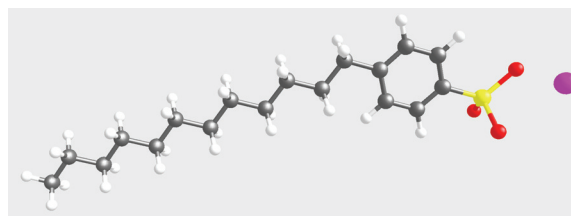
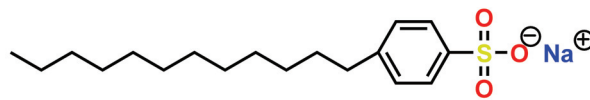
Негде 1915. године на немачком тржишту су се појавили први производи од ове сировине: синтетички сапун у чврстом стању, детергентски прахак за обично прање, као и течно средство за прање. Први детергентски производ на бази линеарног алкилбензен-сулфоната на америчком тржишту био је „Solo“ произвођача Lever Brothers који и данас постоји, наравно, са унапређеном формулацијом.

Појава нејонских тензида везује се за 1930. годину када су у Немачкој хемичари компаније „IG Farben“ успели да произведу прве етоксилате масних алкохола, 1934. почела је производња и етоксилата алкилфенола. Сама употреба нејонских тензида у детергентима почела је око 1940, а они се користе и данас.

Практично, историјски развој детергентата може да се групише у неколико периода:

- **први** до 1930. у којем је била готово искључива употреба сапунских производа, са напоменом да се од 1907. проширила производња сапуна као сапунских

прашкова, додавањем различитих супстанци за појачавање активног дејства.



Слика 2. Натриумова со *n*-додецилбензен сулфонске киселине, 2Д (горе) и 3Д (доле) структурна формула.

- **други** до око 1950. године у којима је почео брз и буран развој синтетичких сировина (сулфатирана уља, масни алкохоли, синтетичке масне киселине, алкан сулфонати, алкил бензен суфонати итд.), њихово постепено укључивање у производе и појава првих потпуно синтетичких производа. У том периоду појављују се и посебни производи за прање обичног и обојеног рубља.

- **трећи** до 70-тих година XX века када су детергенти достигли ниво производње сапуна и то прво у САД 1953., а затим у Немачкој 1955. у западној Европи 1961., у бившој СФРЈ већ 1963., а у земљама тадашње источне Европе 1974. У овом периоду дошло је до промене основних сировина код којих водећу улогу преузима додецил-бензен-сулфонат, а око 1960. његова модификација линеарни-додецил-бензен-сулфонат (Слика 2) уз појачано учешће нејонских тензида. Разлика између ова два молекула је у линеарности алкил-ланца. Такође, долази и до промене у структури производње детергентских производа, јер се појављује читав асортиман производа намењен за поједине врсте прања од 40 до 100 °C. Карактеристичне су формулације разних додатака са тачно одређеним функцијама као што су фосфати, карбокси-метил-целулоза, натријум-сулфат, оптичка средства за избелјивање и на крају и ензими

- **четврти** после 1970. године када су детергенти преузели водећу улогу од сапуна. Проширује се асортиман површински активних материја, у коме је још увек најмасовнији линеарни алкил-бензен-сулфонат, али се повећава и учешће других ајонских тензида, секундарних -алкан-сулфоната, алфа-олефин-сулфоната, сулфата масних алкохола итд. У овом периоду је карактеристично да се после нафтне кризе појачава интерес за тензидима на бази природних сировина, па је сапун постао опет део детегента. Повећава се учешће нејонских тензида. Долази до промена у асортиману детергентских производа. Због штедне енергије, мења се и сам процес прања, јер се примењују ниже температуре 30-60 °C.

- **пети** после 2000. године, еколошка компонента детергента има посебну улогу. Појављују се компакт и супер компакт детергенти.

ПОЈАМ, ХЕМИЈСКИ САСТАВ И НАМЕНА ДЕТЕРГЕНАТА

Нагли развој производње сапуна у свету повећао је не само обим и квалитет производа већ и проширио његов асортиман. Било је покушаја да се сапунски производи прилагоде свим захтевима тржишта па су додани разни додаци за побољшање особина. Међутим, све то није било довољно.

Истина је да је сапун имао низ квалитетних својстава, која су га вековима одржала као скоро незамењиво средство за прање, квашење и емулговање, али је имао и недостатке који су довели до тога да су се развиле синтетички детергенти. Основни недостаци су следећи:

- осетљивост на тврдоћу воде, јер је у воденом раствору са јонима калцијума и магнезијума стварао нерастворна једињења, која су се таложила на тканину

- алкалност сапунског раствора, што је ограничавало његову ширу примену

- непостојаност према киселинама, што је ограничавало област примене

Све ово, као и појава аутоматских машина за прање око 1950. године, која је везана и за промену на тржишту текстилних материјала, када су се поред природних памучних материјала почела да се употребљавају и хемијска влакна на бази целулозе и синтетике захтевала је хитно проналажење нових средстава за прање. Од тих нових производа који су смешта више компоненти и називају се *дејтерјенџи* захтевало се:

- да не праве нерастворна једињења са калцијумом/магнезијумом који се нормално налазе у води

- да су релативно постојана у киселим срединама и да су неосетљива према киселим запрљањима

- да имају већу моћ прања него сапуни

- да су лакше растворљиви од сапуна и да се лакше одстрањују из раствора за прање

- да не делују агресивно на текстилна влакна и металне делове машине за прање

- да не оштећују боју тканина, а ако је могуће и да је освежавају

- да онемогућавају стварање неугодног, устајалог мириса, који се добија приликом одлагања опраног рубља

Слично као код сапуна и код употребе детергента у процесу прања потребно је да се задовоље два основна фактора:

- први, отклонити нечистоћу са тканине и превести је у флоту за прање (примарни ефекат-дејство)

- други, задржати достигнути степен чистоће, односно белину и свежину опране тканине у дужем временском периоду (секундарни ефекат-дејство)

Обично се процес прања представља следећом „једначином“:

(тканина + нечистоћа) + детергент = тканина + (детергент + нечистоћа)

Разлика између сапуна или старијих формулација детергената и нових формулација је у томе што савремене формулације имају јачи ефекат прања и далеко већу моћ са спрече реверзибилност у процесу прања, односно поновно таложење нечистоће и посивљење тканине.

Процес прања и његови ефекти у непосредној су зависности од низа фактора од којих се посебно издвајају:

- врста текстилне робе

- врста и степен запрљања

- температура воде за прање

- начин прања (ручно или машински)

- хемијски састав (формулација детергента)

У свакодневном животу долази до разног запрљања рубља, одеће и другог текстилног материјала, како у погледу интезитета тако и у погледу врсте запрљања. Према степену запрљања рубље делимо на слабо и јако запрљано, док у погледу врсте запрљања разликују се четири основне групе:

- пигментно запрљање (прашина, гар, метални отисци, шминка)

- уљне и масне флеке (зnoj, масноће јела, уља итд.)

- природне обојене материје (воће, поврће, трава, сокови, кафа, чај, јаје, крв...)

- запрљања растворна у води

Квалитетно прање није могуће без употребе одговарајућих средстава за прање, која називамо *дејтерјенџи*, чије формулације одговарају врсти текстила, запрљању и температури воде за прање. Савремени детергенти садрже компоненте које помажу деловање тензида, нарочито ако се прање врши у тврдој води, олакшавају процес дисперговања честица прљавштине и њихово емулговање, спечавајући инкрустацију и делују као инхибитор посивљења и преношења боје са једне тканине на другу. Многи савремени детергенти садрже и компоненте које чувају текстилна влакна и истовремено врше оплемењивање и омекшавање, како би се олакшало накнадно пеглање, одлагање и чување као и коначна употреба опране тканине.

Генерално гледано сваки прашкасти детергент за машинско прање рубље састоји се из четири главна блока:

- тензидског (анјонски, нејонски тензиди и сапун),

- билдерског (зеолит, кополимер, фосфат, карбонат, бикарбонат, силикати),

- избељивачког-база активног кисеоника (перборат активиран тетраацетил-етилендиамином)

- побољшивача (ензими, СМС,^{а)} фосфонат, оптичко белило, силикони, парфем)

Остатак до 100% представља пуниоц који је готово увек Na-сулфат.

Знање и умеће у комбиновању ова четири блока доводи до значајних уштеда у цени сировина.

^{а)} Карбоксиметил целулоза.

ТЕНЗИДСКИ БЛОК

Тензиди су "срце" детергента. Њихова улога је да у повољним условима (температура, алкална средина и "мека" вода) уклоне нечистоће са тканине. Старије формулације су углавном комбиновале Na-Labs (линеарни алкил-бензен-сулфонат) и сапун, међутим са увођењем нејонских тензида њихов удео у формулацијама расте сваке године. Данас се готово искључиво користе оксо-алкохоли који се етоксилују са 7 до 8 мола ЕО (етилен-оксида). Предност нејонских тензида у односу на Labs је мања осетљивост на калцијум (што значи да почињу своје дејство одмах) и док вода није још омекшана, боља ефикасност на нижим температурама и наравно висока толеранција на боју тканине.

БИЛДЕРСКИ БЛОК

Билдерски блок има веома важну улогу у детергенту. Од њега се очекује брза елиминација калцијума и магнезијума из воде, односно омекшавање воде, постижање алкалне средине (и то са релативно високим пуферским капацитетом), еколошка нетоксичност, а када је и зеолит у формулацији он треба да помогне при евентуалном пробоју боје или нечистоће у флоти (радна концентрација раствора за прање). Ову последњу особину има само зеолит јер је нерастворан у води. Постоје многобројне студије о томе који је најбољи однос зеолита, фосфата, карбоната и поликарбоксилата у флоти. Оно што се прво мора узети у обзир је капацитет на калцијум, имајући у виду тврдоћу воде.

BLEACH БЛОК (избељивачки блок или база активног кисеоника)

Од овог дела детергента очекује се да се у примењеним условима (рН и температура) разложи на водоник пероксид и неорганску основну со (борат или карбонат), а од добијеног пероксида (преко реакције разлагања до кисеоника) очекује се да избели тканину, и оксидише евентуално присутне оксидабилне нечистоће типа црно вино, чај итд.

У европским детергентима користе се три неорганске соли као извор кисеоника:

Na-перборат-тетрахидрат ($O=B-O-O^- Na^+ \cdot 4 H_2O$)

Na-перборат-монихидрат

Na-перкарбонат ($Na^+ ^-O(O)C-O-O^- Na^+$)

При употреби ових соли значајне уштеде се могу постићи ако се познају ДВА параметра: садржај активног кисеоника и способност растварања.

Избељивачи	% O ₂	Растворљивост до 60 °C
Na-перборат · 4 H ₂ O	10	0,16
Na-перборат · H ₂ O	15	0,39
Na-перкарбонат	13,5	0,56

БЛОК ПОБОЉШИВАЧА

Овај блок има најосетљивију улогу и често је "мета" компанија жељних брзог профита које га неправедно занемарују. Свака појединачна компонента има своју улогу. Карбокси-метил-целулоза (СМС) има улогу заштитног колоида, који у алкалном рН формира структуру која спречава редепозицију нечистоћа на тканину у току прања. Оптичко белило врло успешно покрива жутину тканине која може настати током прања. Фосфонат има улогу да везује јоне тешких метала који могу мигрирати из недовољно чистих сировина или се могу наћи у чесменској води. Тиме индиректно фосфонат штити и ензиме пошто би разлагање пербората смањило активност ензима. Што се тиче ензима њихова улога је важна, али се мора признати да се њихов ефекат не мора увек запазити, но у случају потребе они ће заиста имати ефекат који се не заборавља. Ензими практично делују на специфична запрљања на бази протеина или скроба.

Врсте дејтерџија

Детергенти се могу делити на више начина. Два начина се најчешће користе:

- према стању у коме се налазе на тржишту
- према намени за коју су декларисани од произвођача

Према првој подели постоје

- течни детергенти
- гел-детергенти
- детергенти у облику пасте
- прашкасти детергенти
- прашкасти гранулисани детергенти
- чврсти детергенти

Разлика између течних, гел и паста детергената је у вискозитету готовог производа, између прашкастих и гранулисаних прашкастих је у гранулометријском саставу праха. Маркетиншки захтеви после 2000. године условили су повећану производњу гел и паста детергената као и гранулисаних прашкастих детергената.

Према другој подели постоје следеће групе детергената:

- **детергенти за машинско прање** рубља-течни, гел, паста, прах

Подгрупе - за бело рубље, за обојено рубље и за остетљиво рубље

- **детергенти за ручно прање** рубља-течни, гел, паста, прах

Подгрупе - за бело рубље, за обојено рубље и за осетљиво рубље

- **детергенти за прање судова**-течни, гел, прах

Подгрупе - за ручно прање и машинско прање

- **детергенти за прање тврдих површина**

Подгрупе - за прање стакла, подова, тепиха, санитарна, металних површина, аутомобила....

- **индустријски детергенти**-средства за професионалну примену и чишћење у индустријским и јавним објектима,

Подгрупе - средства против корозије, средства за одмашћивање, средства за дезинфекцију, средства про-

тив замрзавања, средства за хемијско чишћење текстила.

У свим земљама света постоје строги законски прописи који веома прецизно дефинишу минималне еколошке захтеве за детергент као целину, и за његове појединачне компоненте.

Сировине у производњи детергената

Да би се лакше пратила проблематика производње детергената потребно је ближе објаснити два основна појма везана за њихову производњу, а који се често мешају:

- површински активна материја (тензид, сурфактант)
- детергент

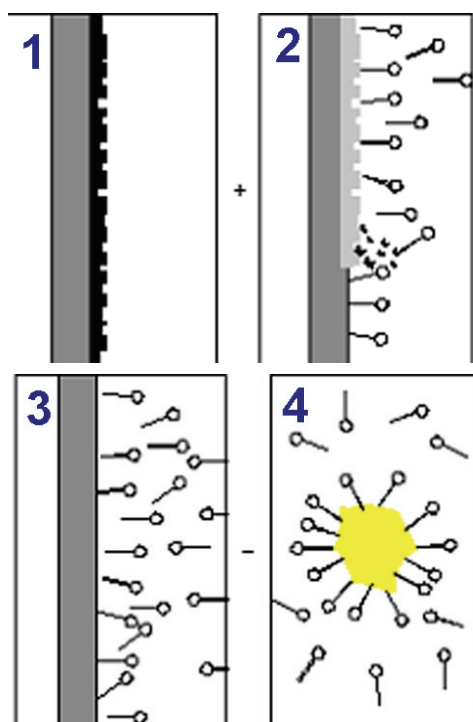
Код површински активних материја је у почетку постојао проблем у називу. На англо-америчком говорном подручју за површински активне материје каже се »surface **active agents**« или скраћено »surfactants«, на француском »agents de surface«, на немачком »waschaktive substanzen« или скраћено WAS. Да би ујединила терминологија на Међународном конгресу Интернационалног комитета за површински активне материје који је одржан 1960. одлучено је године да се за површински активне материје усвоји заједнички назив »**тенизид**«.

Према дефиницији овог комитета **тенизид** је хемијско једињење које, када је растворено или дисперговано у течности, има посебну склоност да се адсорбује на граничној површини и постојаје место физичко-хемијских или хемијских особина које су од практичног интереса. Молекул тенизида обухвата једну групу са афинитетом за изразито поларне површине (хидрофилну), што практично обезбеђује растворљивост у води, и једну групу која има одбојност према води (хидрофобна). Начин деловања тенизида зависи непосредно од његове хемијске структуре, а према структури и понашању воденог раствора врши се и подела тенизида.

Што се тиче синтетичких средства за прање (детергената) према дефиницији Међународног комитета за површински активне материје, они представљају производе чије формулације садрже активне састојке (тензиде) као и помоћне састојке (билдере, избелјиваче, пуноце и микрокомпоненте).

Основни задатак сваког детергента у поступку прања је да отклони прљавштину сваке врсте. Пошто је то сложен процес (Слика 3) који обухвата:

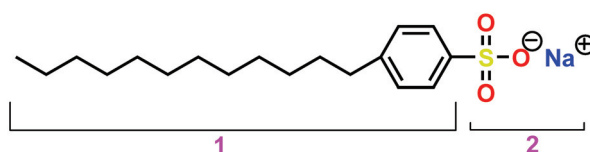
- квашење рубља
- снижавање површинског напона раствора
- одвајање прљавштине (дисперговање) од текстилних тканина
- обезбеђивање спречавања поновног таложења,



Слика 3. Дејство површински активних супстанци на нечистоћу. 1. Нечистоћа на тканини, 2. тензид се оријентише према граници фаза, 3. смањује се површински напон, 4. нечистоћа је уклоњена са границе фаза.

Модеран прашкасти детергент за машинско прање рубља садржи и до 17 појединачних компоненти, које заједно дају прави ефекат детергента.

Тенизиди су активна компонента детергента - то су органске хемијске супстанце чији молекули садрже хидрофобни и хидрофилни део (Слика 4, 1 и 2).



Слика 4. Хидрофобни (1) и хидрофилни (2) део молекула тензида, на примеру натријумове соли *n*-додецилбентенсулфонске киселине.

Према хемијској структури тензиди се деле у четири групе (Слика 5):

- анјонске - чији јони су негативно наелектрисани
- катјонске - чији јони су позитивно наелектрисани
- амфотерне - који могу да образују и анјоне и катјоне у зависности од рН средине у којој се нађу
- нејонске - не јонизују у воденом раствору

Чињеница је да индустрији детергената стоји данас на располагању велики број разних типова тензида. С тим у вези поставља се питање коју врсту тензида треба узети у обзир приликом израде појединих детер-

лину. Са развојем индустрије средстава за прање и саме технике прања појавила се потреба да се степен белине рубља још више истакне »да бело постане још белје«. За ту сврху пронађена су нова средства за »оптичко избелјивање«. Настанак ових средстава везује се за име енглеског физичара Стокса који је половином XIX века утврдио да после озрачивања тела видљивом светлошћу, особине рефлектоване флуоресцентне светлости, која има већу таласну дужину од видљиве светлости која је рефлексију изазвала али мању фреквенцију, зависе од хемијског састава тела које је озрачено. Разлика таласних дужина иницијалног и рефлектованог електромагнетног зрачења (светлости) се назива Стоксов помак (Stokes shift), рефлектовано зрачење у оквиру важења Стоксовог закона увек има већу таласну дужину од иницијалног (значи мању енергију). Као први проналазач оптичких средстава за избелјивање сматра се Паул Краис који је 1929. утврдио да је полубељено ланено влакно натоњено у раствор еуксалина, који је дериват екстракта дивљег кестена, постало приметно белје него пре третмана. Већ 1934. године стручњаци британског ICI су патентирали стилбен-дисулфонску киселину као агенс за оптичко избелјивање. Ова средства су први пут употребљена у детергентима 1944. године. Данас су ова средства стандардни додатак детергентима у уносу од око 0,3%.

Средства против посивљења - под посивљењем подразумева са поновно таложње честице прљавштине на текстилна влакна, која су дејством тензида била предходно диспергована. Да би се то спречило у формулацијама детергентских производа користе се карбоксиметил-целулоза. Овај инхибитор посивљења представља модификовани полимер са анјонском групом, чије се механичко деловање објашњава његовим колоидним особинама и присуству негативно наелектрисане хидрофилне групе. Како су честице нечистоће такође наелектрисане негативно, долази до њиховог међусобног одбијања, па се тако онемогућава поновно таложње. Почетком 80-тих година XX века ова средства добијају посебан значај због "померања" температуре прања ка нижим вредностима. Данас је СМС обавезан састојак сваког детергента, а комбинује се са полимерима малеинске и акрилне киселине.

Средства против преношења боја - Поред проблема посивљења, у процесу прања појављује се и проблем преношења (ремисије) боја са обојених тканина на површине других тканина. Због тога се у модерне детергенте додају полимери на бази поливинил-пиролидона који апсорбују боју у флоти и тако не дозвољавају пренос боје.

Средства против пенушања - Дуго времена је способност стварања богате и густе пене појединих средстава за прање, почев од сапуна до првих детергентских производа била знак њиховог квалитета. Сама пена је агломерација ваздушних мехурића који су међусобно одвојени воденим омотачем. Стварању пене нарочито су склони анјонски тензиди. Променом начина прања у смислу коришћења аутоматских машина за прање, пена је постала непожељна у детергентској

формулацији. Њихова примена почиње од краја 50-тих година XX века. Ове супстанце морају бити нерастворне у води, да лако доспевају на површину воде и практично одвоје ваздух од водене фазе и тиме спрече настанак пене. Користе се Na сапун бехенске (докосанске) киселине ($C_{21}H_{43}COOH$), примарни, секундарни и терцијарни амини, амиди масних киселина и органска силицијумова једињења-полисилоксани.

Као средства против корозије се користе Na-метасиликат или Na-дисиликат. Њихова улога је да заштити унутрашњу површину машине од корозије.

Ензими - Ензими су органски биолошки катализатори који се нормално налазе у врло малим количинама у свим биљним и животињским ћелијама. У детергентима имају улогу да делују на посебне нечистоће: протеинске-ензими протеазе, угљене хидрате-ензими амилазе и триглицеридне масноће-ензими липолазе. Практично су почели да се користе 1968. године, када је постигнута задовољавајућа стабилност ензима у саставу средстава за прање. Почетком 70-тих година XX века, произвођачи ензима су овладали техником микробиолошке производње ензима и тиме је проширен асортиман ензимских производа. У току 80-тих година произвођачи детергената су почели да формулишу детергенте за прање на нижим температурама, па су развијени ензими који су активни и под таквим условима прања.

Мирисне супстанце - Задатак мириса је да привуче купца и да буде један од фактора који ће га усмерити код следеће куповине. Од мириса се захтева да одржи своју трајност и стабилност у детергентским производима у току самог складиштења (примарно фиксирање), а треба да има и способност пријањања на текстилна влакна (секундарно фиксирање).

Биолошка разградња дејтерјената

Како је је данас у живи јавности брига за очување животне средине, и средства за прање су на удару еколошких прописа у свим земљама света. До озбиљних еколошких поремећаја у Европи је дошло 70-тих година XX века као последица опште привредне експанзије у којој се посебно истицао развој базне и прерађивачке хемијске индустрије. Све је то довело да нагомилавања отпадних материјала у свим агрегатним стањима, који су због природног тока воде, завршавали у рекама, морима и океанима. То је довело до новог проблема, загађености извора питке воде. Имајући у виду да практично сви детергенти заврше у канализацији а затим у рекама, од 1965. је значајно поштрена законска регулатива у области детергената, а посебно се издвајају три особине:

- биолошка разградљивост
- еутрофикација
- аква или еко-токсичност

Биоразградљивост - проблем микробиолошке разградње тензида појавио се тек када је степен загађености отпадних вода крајем 50-тих година био толико велики да је присуство тензида изазивало постојање густе и постојане пене на рекама и на површини отпад-

них вода, што је довело до угрожавања биљног и животињског света, а и потенцијално велики проблем са водом за пиће. Овај проблем се појавио као последица употребе детергената који су садржавали тензиде са јако разгранатим угљоводоничним ланцем, чији је представник у то време био додецилбензен-сулфонат тетрамерног типа. Овај проблем се прво појавио у језерима у САД и Канади, а потом у Европи у Швајцарској и Немачкој. Решавање проблема почело је у Немачкој. На основу Закона о детергентима који је донесен 1961. и ступио на снагу 1964. било је предвиђено да степен биолошке разградљивости анјонских тензида мора бити најмање 80%. Ова иницијатива је прихваћена и од других земаља тако да је 16.09.1968. донет пропис под називом »Европски споразум о органичењу употребе одређених тензида у средствима за прање и чишћење«. Године 1973., Организација за економску сарадњу (OECD) је донела директиву о уједначавању међународних прописа и начину утврђивања биоразградљивости. 1980. Године обавеза биоразградљивости је проширена и на нејонске тензиде и то на 90%. Директива ЕУ из 1986. је оставила последњи рок до 31.12.1989. за биоразградљивост свих тензида од мин 90%. Исте године (1989.) комисија ЕУ је донела препоруку о потреби јединственог обележавања детергената који се односи на најважније сировине и одређене компоненте са препоруком њихове употребе у зависности од тврдоће воде. Ова препорука са неким малим изменама важи и данас.

Шта је биоразградљивост, практично? Детергенти се користе у домаћинствима и њихова употреба стално расте последњих 50 година. Само на просторима бивше СФРЈ, годишње се користило и до 300 000 тона детергената. Нормални становници природних вода, река и језера су микроорганизми који могу разградити многе супстанце. Првобитни тензиди су били такве структуре да их микроорганизми нису могли да разграђују, па је и настао поменути проблем. Увођењем законске регулативе произвођачи тензида су натерани да модификују молекуле тензида, тако да их природно присутни микроорганизми могу разложити у периоду од 28 дана. Тако, када се данас каже да је неки тензид 95% биоразградљив, то значи да је у року од 28 дана концентрација тензида опала за 95%, и то без икаквог посебног третмана, осим природно присутних микроорганизама.

Еутрофикација - Проблем еутрофикације представља један облик поремећаја еколошке равнотеже природе и састоји се у томе што повећање фосфорних једињења у воденим токовима, проузрокује бујање планктона и алги, што даље доводи до гомилања биомасе на воденим површинама. Ова биомаса, користећи кисеоник из воде, уз истовремено спречавање продирања свежег кисеоника из ваздуха, озбиљно угрожава

биљни и животињски свет и може га чак и потпуно уништити.

Овај проблем је довео до увођења законске регулативе о максималном садржају фосфата у детергентима, и појаве безфосфатних детергената.

Акватоксичност - проблем акватоксичности тензида у прво време није се постављао, јер се сматрало да је код добре биолошке разградљивости акватоксичност од секундарног значаја. Међутим, од 1990. године, овом проблему се посвећује изузетна пажња јер је утврђено да је акватоксичност у вези са поремећајима еколошке равнотеже. Први закон у тој области донет је 1979. године, као директива ЕУ о опасним материјама и она се односила не само на тензиде већ и на све састојке детергента. Најједноставнија класификација се односи на акутну екотоксичност за водене организме, а квантитативно мерило је летална доза (LD_{50} за 24 или 96 часова). На основу тога направљена је класификација по којој су хемијских једињења подељена према токсичности:

до 1 mg/l веома токсично

1-10 mg/l токсично

10-100 mg/l средње токсично

100-1000 mg/l слабо токсично

преко 1000 mg/l нетоксично,

уз законску регулативу да се материје са LD_{50} до 1 mg/l не могу користити у средствима за прање.

Abstract

DETERGENTS: HISTORY AND DEVELOPMENT

Stevan N. Blagojević, Nebojša I. Potkonjak, Desanka Z. Suznjević, Branislav R. Simonović

Institute of general and physical chemistry, Studentski trg 12, Belgrade

Since the development of the first synthetic surfactants in the 1930's this product group has experienced extraordinary expansion in terms of the total volumes of product manufactured, the variety of chemical structures encompassed, and the areas of application. In this paper, authors gave historical review as well as review concerning the developments of detergent ingredients.

РЕФЕРЕНЦЕ

1. П. Спарих, Средства за прање у светлу развоја људског друштва, Сико, 1994.
2. J. Falbe, Surfactants in consumer product, Springer-Verlag, 1987.
3. Д. Џокић, Површински активне материје, Научна књига, 1984.
4. Н. Waldhoff, R. Spilker, Handbook of detergent, part C: Analysis, CRC Press, 2004.
5. G. Hauthal, G. Wagner (Ed.), Household Cleaning, Care and Maintenance Products, Ziolkowsky, 2004.



Goran ANGELOVSKI
Max Planck Institute for Biological Cybernetics
Spemann str. 38, D-72076 Tübingen, Germany
goran.angelovski@tuebingen.mpg.de

МАГНЕТНА РЕЗОНАНЦА: ОСНОВИ, КОНТРАСТНА СРЕДСТВА И НОВИ ТРЕНДОВИ

Детектовање и рано дијагностификовање обољења, као и праћење нормалних биолошких и физиолошких процеса у живим организмима је свакако велики изазов за данашњу науку и технологију. Неколико научних дисциплина, почев од хемије, физике, биологије, преко медицине, па све до машинства и електронике, довеле су до изузетног прогреса на овом пољу у претходних 15-20 година. Такозване *imaging* методе представљају у ствари скуп биотехнолошких и клиничких метода које заједно имају један исти циљ: могућност формирања слике здравог или оболелог ткива, органа, једног дела, или чак целокупног тела.

Један део *imaging* метода базира се на коришћењу физичко-хемијских особина самог испитиваног ткива, и у ту групу спадају на пример рендгенско зрачење или ултразвук, релативно старе и веома широко заступљене методе које су нам познате и из свакодневног живота. Други део, нарочито нових метода најчешће захтева коришћење тзв. контрастних средстава, молекула са тачно одређеним и специфичним карактеристикама на основу којих се овај део науке назива и *molecular imaging*. Тако на пример, PET (*positron emission tomography*) и SPECT (*single photon emission computed tomography*) захтевају употребу радиоактивних изотопа за добијање томографских слика, оптичке методе користе једињења са специфичним оптичким карактеристикама (нпр. флуоресцентни или луминесцентни молекули), док магнетна резонанца (MRI – *magnetic resonance imaging*) иако има могућност да генерише слику без коришћења контрастних средстава, бележи још боље резултате коришћењем парамагнетних молекула.

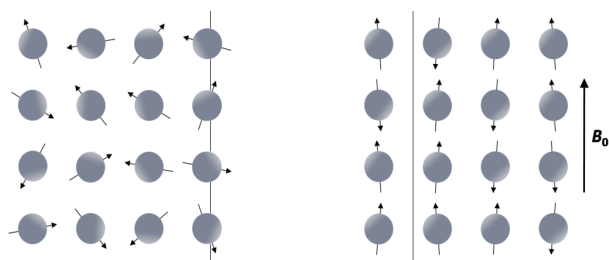
Последња од набројаних, магнетна резонанца, релативно је скупа али врло захвална и често коришћена метода. Према најновијим проценама око 20 хиљада скенера је било у употреби у 2007. години, и исте године је са њима урађено око 40 милиона клиничких испитивања, са тенденцијом годишњег пораста испитивања од 5%. Од тог броја се скоро у трећини испитивања користе контрастна средства. Један од главних разлога широке распрострањености ове методе је њена неинванзивност – пацијент не мора да буде оперисан да би се дијагностификовало обољење. У великом броју случајева, за успешно скенирање није потребна употреба било каквих контрастних средстава, а када се употребљавају, она не захтевају радиоактивне изotope као у случају PET и SPECT, или извор јонизујућег

зрачења као код рендгенског зрачења или СТ (*computer tomography*, рендгенско зрачење комбиновано са накнадном обрадом тј. реконструкцијом снимка - томографијом).

Основни услов за употребу ове методе је поседовање MRI скенера, инструмента који је у могућности да генерише хомогено магнетно поље одређене јачине. У клиничкој примени су инструменти јачине магнетног поља у распону 0.5 до 3 Тесла (Т), док се за научне сврхе користе скенери са пољима 4.7, 7, 9.4, 11.5 Т па чак и 16-17 Т. Изградња скенера који формирају јако магнетно поље јесте изузетан технолошки изазов, али уједно и омогућава добијање још бољих и јаснијих слика, слика са високом резолуцијом.

Шта се то дешава у скенеру што омогућава добијање јасне слике ткива, органа или чак целог тела?

Поједина атомска језгра као наелектрисане честице поседују и одређени магнетини момент, и њихови магнетни спинови су дефинисани као вектори насупрот орјентисани у простору. Уношењем језгара, односно ових малих магнета у спољашње магнетно поље одређене јачине (B_0), сви ови вектори се орјентишу, тако да заузимају исти правац и смер као и вектор спољашњег магнетног поља, односно поља које формира скенер (Слика 1). По дефиницији правац и смер овог вектора је дуж z-осе координатног система.



Слика 1. Лево - слободна ротација језгара (протона) и десно - њихова орјентација у спољашњем магнетном пољу

Након тога, кроз тзв. градијент калемове^{а)} скенера емитују се кратки радиофреквентни (RF) таласи високе енергије која се преноси на језгра атома. Услед краткотрајног деловања овог додатног магнетног поља (B_1), магнетне компоненте RF таласа, долази и до краткотрајне промене правца вектора атомских језгара. Међутим, одмах након престанка емитовања RF таласа, атомска језгра реемитују апсорбовану енергију и враћају се (релаксирају се) у првобитан положај услед

^{а)} Калемови (намотаји) у скенеру који омогућавају промену магнетног поља

вана позитивна контрастна средства, базирана су на комплексима гадолинијума(III) као и мангана(II)^{a)} и њихово присуство скраћује T_1 , што резултира светлијим контрастом од нијансе околног региона са нормалном вредношћу за T_1 . Управо због резултујућег светлог контраста, ова контрастна средства се називају позитивна.

T_2 -контрастна средства, или негативна контрастна средства (скраћивање T_2 резултира у тамњењу дела слике где је контрастно средство) углавном су базирана на парамагнетним кристалима оксида гвожђа груписаних у наночестице који су, у зависности од величине (од неколико нанометара до неколико микрометара), комерцијално доступни као SPIO и USPIO (small and ultrasmall particles of iron oxide).

Комплекси гадолинијума(III) заузимају централно место у клиничкој MRI употреби са преко 10 милиона испитивања годишње. Сам гадолинијум је врло токсичан метал. По величини је врло сличан калцијуму, тако да њиховом изменом може доћи до озбиљног угрожавања нормалног преношења сигнала у организму. Његова токсичност успешно се неутралише комплексирањем са полидентантним ацикличним и макроцикличним лигандима ('носачима' гадолинијума). Главни услов за одабир лиганда је термодинамичка стабилност и кинетичка инертност формираног комплекса,^{b)} добра растворљивост у води, као и бржа елиминација путем бубрега након извршеног испитивања.

Данас се у широкој употреби може наћи неколико врста контрастних средстава које садрже гадолинијум, од којих су најпознатији: MagnevistTM, OmniscanTM, MultiHanceTM, OptiMARKTM, DotaremTM, ProHanceTM, GadovistTM. Према хемијској структури, све су то комплекси гадолинијума са диетилен-триамино-пентакарбоксилном киселином (DTPA) или 1,4,7,10-тетраазаациклододекан-1,4,7,10-тетракарбоксилном киселином (DOTA), односно неким од њихових деривата (Слика 3). Координациони број гадолинијума је 9, и у комплексима са октадентатним лигандима као што су DTPA или DOTA преосталу, девету позицију заузимају молекули воде из раствора. Управо језгра водоника (протони), који се налазе у молекулу воде који је координован за гадолинијум, јесу језгра на које парамагнетизам гадолинијума има највећи утицај, и чије се релаксационо време највише скраћује.

Ефикасност контрастног средства у скраћењу релаксационог времена водоникових језгара се назива

релаксивитет. Овај параметар је дефинисан као скраћење релаксационог времена по јединици концентрације гадолинијума, израженог у милимоливима. Што је релаксивитет већи, то је већа способност исте количине гадолинијума да скрати T_1 , односно да се добије светлији контраст у резултујућој MRI слици. Релаксивитет се може израчунати из једначине:

$$\frac{1}{T_{1,obs}} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd] \quad \frac{1}{T_{1,obs}} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd]$$

$$\frac{1}{T_{1,obs}} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd] \quad \frac{1}{T_{1,obs}} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd]$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd] \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,d}} + r_1 \times [Gd]$$

где је T_1 - измерено релаксационо време ткива односно раствора, $T_{1,d}$ - релаксационо време ткива односно раствора без присуства гадолинијума, $[Gd]$ - концентрација гадолинијума односно контрастног средства, и r_1 - лонгитудинални релаксивитет. Треба напоменути да се и трансферзални релаксивитет може израчунати на идентичан начин користећи аналогне вредности за T_2 и $T_{2,d}$.

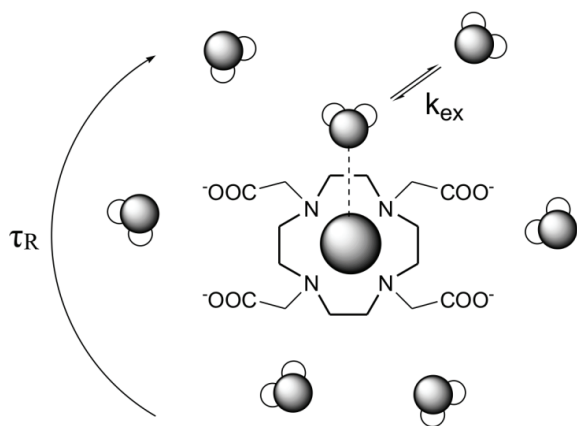
Већи део данашњих истраживања на контрастним средствима базираних на гадолинијуму иду у три главна правца: контрастна средства са високим релаксивитетом, циљана (targeted) контрастна средства и интелигентна (smart, responsive) контрастна средства. Постоје такође и други истраживачки правци као што је на пример развој 'мултимодалних' контрастних средстава, односно контрастних средстава који се користе за две или више методе скенирања истовремено. Она производе сигнал који се може детектовати како на MR, тако рецимо и на PET скенеру, или је један део молекула видљив магнетом резонанцом а други флуоресцентним микроскопијом. Структура ових молекула своди се на присуство јединственог лиганда који је у могућности да комплексира различите јоне метала који се користе у различитим техникама (гадолинијум за MRI, бакар за PET), или су то два различита лиганда (или један лиганд и флуорофора) повезана ковалентном везом тако да чине један молекул који истовремено може да буде детектован са више техника [1].

Без обзира о коме смеру развоја MR средстава говоримо, потребно је имати предзнање о главним параметрима који утичу на релаксацију гадолинијума, што уосталом служи као теоретска основа за даљи развој и истраживање [2]. Теорија релаксивитета гадолинијума је описана релативно сложеним једначинама, али

a) Ретко јонског мангана, администрираног као манган(II)-хлорид

b) Док се термодинамика бави стабилним и нестабилним комплексима, кинетика говори о инертним и лабилним комплексима. Стабилне врсте имају тежњу ка egzистирању у равнотежним условима (о чему нам говоре вредности константи стабилности), док лабилност подразумева способност комплекса да учествује у реакцијама у којима ће доћи до измене једног или више лиганда у унутрашњој сфери комплекса (лабилни комплекси - брзе реакције супституције; инертни комплекси - споре реакције супституције). Колико је важно разграничити појмове (не)стабилности с једне стране и лабилности и инертности с друге стране илуструју и следећи примери: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ јон је кинетички инертан (има слабо изражену реактивност) и може месецима стајати у закишељеном раствору, али је зато термодинамички нестабилан: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{NH}_4^+ \quad K \sim 10^{25}$ док је $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ јон кинетички лабилан (има изражену реактивност), али је термодинамички стабилан: $\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} \quad \beta_4 \sim 10^{22}$.

се ради лакшег разумевања свакако може поједноставити на дискусију око следећих параметара: број координираних молекула воде (q), њихово време боравка у унутрашњој сфери комплекса (τ_M , обрнуто пропорционално k_{ex}), као и ротационо корелационо време (τ_R) одн. брзина ротације целог система (Слика 4).



Слика 4. Фактори који утичу на релаксивитет. Пример $q=1$ комплекса ($\tau_M=1/k_{ex}$)

Повећање q резултира повећањем релаксивитета контрастног средства. Новија истраживања концентрисана су на коришћење макроцикличног лиганда DO3A који има једну мање координациону везу између лиганда и гадолинијума, а самим тим и један молекул воде више у унутрашњој сфери комплекса, који је координиран са гадолинијумом. Са друге стране, треба имати у виду да смањење координационих веза лиганда негативно делује на термодинамичку и кинетичку стабилност комплекса, па постоји могућност ослобађања гадолинијума, што је свакако непожељан процес. Примера ради, лиганд DO2A формира комплекс са гадолинијумом у коме се налази шест координационих веза овог јона са лигандом. Релаксивитет овог комплекса, због $q = 3$, је виши него код Gd-DOTA или Gd-DO3A, међутим смањење броја координационих веза са лигандом као последицу има формирање комплекса са недовољном стабилношћу за *in vivo* експерименте. Може се рећи да је DO3A код макроцикличких лиганата базираних на циклену, односно одговарајући комплекс Gd-DO3A, лимит испод којег не треба ићи уколико се планира употреба тог контрастног средства *in vivo*.

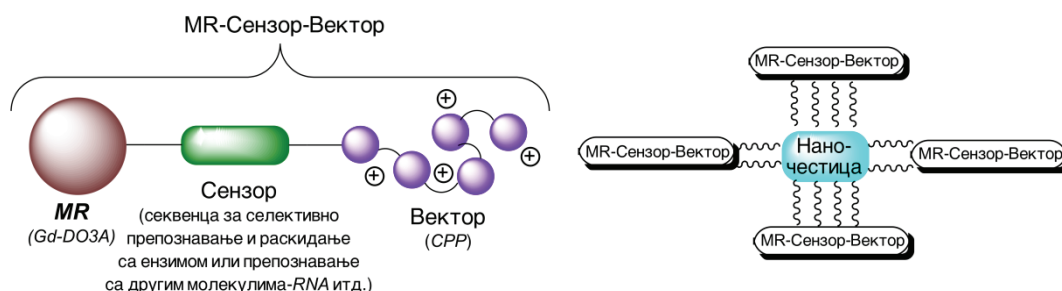
Време боравка молекула воде у унутрашњој сфери комплекса је обрнуто пропорционално релаксивитету. Што је боравак краћи (а бржа измена молекула воде), то је релаксивитет већи. Ова вредност веома зависи од геометрије комплекса, што ће рећи од избора лиганда, као и од група које координирају са гадолинијумом. На пример, замена карбоксилатних група амидним групама у лигандима DOTA типа доводи до успоравања измене молекула воде (дуже τ_M) што за последицу има смањење релаксивитета. Са друге стране, што је ротација система успоренија (дуже τ_R), то је релаксивитет већи. Наравно, треба имати у виду да је

релаксивитет скуп свих ових параметара заједно, тако да понекад побољшање једног параметра може 'покувати' други параметар. На пример, успоравање ротације комплекса услед повећања његове величине може довести до спорије измене молекула воде у унутрашњој сфери. Такође, и јачина магнетног поља има врло битну улогу. Промена (повећање) τ_R може имати одлучујућу улогу за повећање r_1 на тзв. ниским магнетним пољима (< 3 T) док је на високим магнетним пољима удео овог параметра скоро небитан.

Контрастна средства са високим релаксивитетом. Имати ефикасно контрастно средство значи да је релаксивитет гадолинијума у њему довољно велики да се могу администрирати ниже дозе приликом MRI испитивања. Висока вредност за релаксивитет уједно значи мању концентрацију потребног контрастног средства, уз добијање идентичног контраста као и код коришћења веће концентрације контрастног средства са мањим релаксивитетом. Новија истраживања на овој проблематици се крећу у неколико праваца, од проналажења структурно нових лиганата који формирају комплекс са гадолинијумом одговарајуће стабилности, до модификација параметара који утичу на релаксивитет.

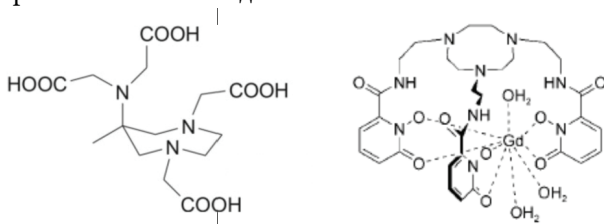
Већ поменути лиганди базирани на DTPA и DOTA су дуго примењивани у истраживању, уосталом и данас су сва комерцијална контрастна средства комплекси деривата ових лиганата. Услед броја координираних молекула воде ($q = 1$) у овим комплексима ($r_1=3,5 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ за DOTA на 0,5 T), већина новијих истраживања ишла је у правцу формирања комплекса гадолинијума са DO3A лигандом код кога је $q = 2$, што самим тим резултира повећањем релаксивитета ($r_1 = 4,8 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ за DO3A). Међутим, није дошло до шире комерцијалне употребе контрастних средстава базираних на комплексима Gd-DO3A. Један од разлога је смањена термодинамичка стабилност комплекса и могућност трансметалације (измене) гадолинијума из макроцикличног језгра јонима бакра и цинка који су присутни у организму. Такође, присуство анјона (бикарбоната, фосфата) у физиолошким течностима или карбоксилних група са површина протеина може довести до њихове координације са гадолинијумом и измене два молекула воде, што као последицу има смањење релаксивитета контрастног средства у *in vivo* условима.

Да би се избегле овакве ситуације, новија истраживања иду у правцу усавршавања поступака за синтезу комплекса са лигандима који су деривати 6-амино-перхидро-1,4-дiazepин тетракарбоксилне киселине (AAZTA) или хидроксипиридонат/терефаламида (НОРО-ТАМ, Слика 5). Оба лиганда формирају комплексе са $q=2$ (некада за НОРО системе је чак $q=3$) са задовољавајућом термодинамичком стабилношћу и усклађеним параметрима који резултују вишим релаксивитетом чија је вредност $7,1 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ за AAZTA док за различите НОРО-ТАМ системе на 0,5 T варира од 7 до $13 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3,4]. Напредак у дизајнирању структура и њиховим особинама је очигледан, мада ће бити



Слика 6. Шематски приказ циљаног контрастног средства (лево) чијим се везивањем за наночестицу омогућава већа ефикасност и појачавање сигнала (десно)

потребно наставити истраживања у овом смеру до усавршавања ефикасног контрастног средства базираних на овим лигандима.



Слика 5. Хемијске структуре лиганата ААЗТА (лево) и НОРО-ТАМ (десно)

Циљана (targeted) конџрасџина средсџива. Сва до сада поменуџа контрастна средсџива структурно су опџимизована тако се постиже **потребна стабилност комплекса**, као и што је могуће већи релаксџивитет. Међуџтим, када говоримо о њиховој употреби, термин који их најбоље описује јесте 'неспеџифична' контрастна средсџива јер се она углавном користе за одређивање различџитих физиолошких параметара у телу, као што су проток крви, пермеабилност или запремина крвних судова. Овом методом добијају се значајне информације о могућим поремеџијима у испитиваним ткивима или органима. Међуџтим, то врло често није довољно. Постоји потреба за скенирањем одређених делова ткива у коме се контрастна средсџива акумулира у тачно одређеном простору. Специфична дџистрибуџија у циљаном ткиву олакшава његову бољу тродимензионалну локализацију и тако омогућава бољу дијагнозу, терапију или прецизну хируршку интервенџију. За ту сврху, циљана контрастна средсџива садрже и пептид, антитело или неги други мали молекули који је ковалентно везан за парамагнетични део и чија је главна улога специфично препознавање жељеног ткива или процеса [5]. На пример, специфична антитела могу селективно обележити ћелије на којима постоје рецептори који интерагују само са тим антителима, тако да је крајњи резултат означавање само циљаних ћелија коришћеним контрастним средсџивом, док остали типови ћелија остају неозначени.

Употреба вектора, молекула који усмеравају контрастна средсџива у жељеном правцу, на пример пептида који омогућавају продор унутар ћелије (CPP – cell penetrating peptide) је такође један од битних праваца у развијању циљаних контрастних средсџива.

CPP се ковалентно веже за контрастна средсџива, и на тај начин носи цео молекул и омогућава његов улазак у унутарћелијски простор. Од природе употребљеног пептида зависи механизам проласка кроз ћелијску мембрану. Да би се избегао излазак целог молекула из ћелије, контрастна средсџива садржи још један сегмент – 'сензор', који је такође интегрални део молекула. Његова улога је везивање за одређени молекул унутар ћелије (напр. рибонуклеинску киселину) или пак препознавање одређеног ензима. Хидролизом везе између пептида и остатка молекула (парамагнетичног дела) омогућава се акумулација контрастног средсџива унутар ћелије до концентрације која је потребна за његову детекџију (Слика 6).

Треба напоменуџи да и поред велике корисности оваквог приступа, циљани контраст агенси захтевају још доста рада на њиховом усавршавању и употреби у дијагностици. Наиме, магнетне резонанца има релативно ниску границу детекџије. Груби прорачуни кажу да је потребно 10^6 - 10^8 јона гадолинијума унутар ћелије да би се жељено ткиво детекџивало. Да би се ово постигло, углавном се употребљавају наночестице и дендримери са одговарајућим носачима (синтетички модификовани DTPA, DOTA, DO3A, итд.), који омогућавају везивање веће количине јона гадолинијума у један макромолекул. Наравно, треба имати у виду да мора постојати и механизам излучења тј. елиминације велике количине гадолинијума из ћелије а затим из тела, што је свакако још један од фактора који се мора побољшати у наредном периоду.

Инџтелеџенџина (smart, responsive) конџрасџина средсџива. Најмлађи правац у истраживању контрастних средсџива за магнетну резонанцу јесте развијање инџтелигентних молекула који могу да мењају магнетне особине (релаксџивитет) у зависности од физиолошких промена у њиховој микроколини. Резулџтујући контраст на крају MRI експеримента, односно промена магнетног сигнала, био би последица узрокована управо променама које су се десиле у околини контрастног средсџива. Постојање оваквих молекуларних сензора је врло добро познато, рецимо у оптичким методама. Флуоресцентни сензори су у стању да вишеструко увећају или смање сигнал приликом интеракције са тачно одређеним катјоном, ањоном, неутралним молекулом, или приликом одређене реакџије, тако да су ови молекули врло често и радо ко-

ришћени због широке могућности примене. На пример користе се за детектовање или одређивање концентрације одређеног јона метала не само у биолошким узорцима, него и приликом анализа узорака воде, земљишта или ваздуха.

Физички феномен задужен за промену сигнала код MR сензора је различит од флуоресцентних сензора, тако да и резултујуће промене контраста у магнетној резонанци нису тако драматичне као у интензитету флуоресцентне емисије. Ипак, оно што се може искористити као заједнички принцип јесте интеракција између дела молекула који специфично препознаје циљани јон или молекул, са остатком молекула који 'извештава' о интеракцији кроз промену сигнала. У случају MR сензора то је парамагнетни комплекс гадолинијума, а промена сигнала своди се на промену релаксиционог времена. Остварена интеракција међа један или више параметара који утичу на релаксивитет, што коначно доводи до детектовања промене сигнала услед интеракције између сензора и жељеног јона/молекула.

Један од главних начина који је коришћен у првобитним примерима MR сензора је промена τ_R . То је ротационо корелационо време контрастног средства услед његове интеракције са протеином [6]. Услед ковалентног или нековалентног везивања за протеин долази до увећања молекулске масе целог система, успоравања његове ротације, а тиме и повећања релаксивитета. Као што је поменуто раније, овај принцип губи на значају на вишим магнетним пољима где промена τ_R не резултира драматичним променама релаксивитета.

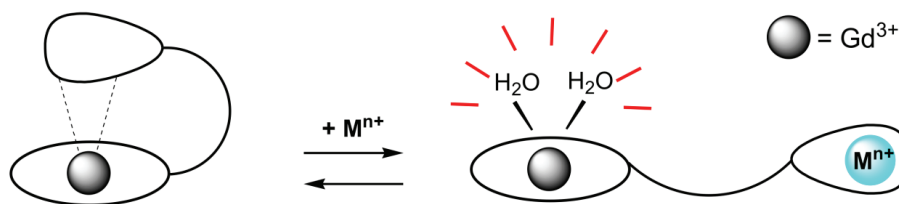
Промена броја молекула воде у унутрашњој координационој сфери гадолинијума доводи до врло значајних промена релаксивитета, и овај процес је могуће детектовати независно од јачине магнетног поља. Због тога је и највећи број интелигентних контрастних средстава управо заснован на овом механизму.

Вероватно најбољи пример који описује резултујући ефекат јесте контрастно средство код којег је моносахарид галактоза ковалентно везана за Gd-

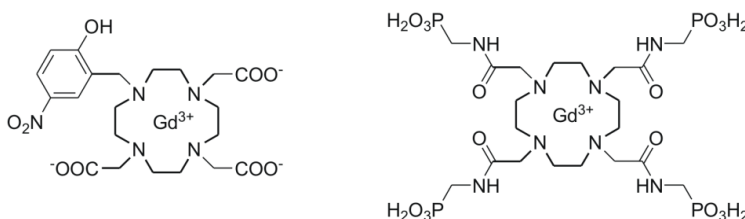
DO₃A. Услед стерних сметњи, прилаз воде гадолинијуму је отежан, тако да је и резултујућа вредност за релаксивитет ниска. Међутим, додатком ензима бета-галактозидазе долази до ковалентног раскидања везе између галактозе и парамагнетичног дела, што уклања све сметње које су постојале, тако да долази до значајног повећања MR сигнала [7]. Коришћење оваквог 'биоактивiranог' контрастног средства може бити врло значајно за праћење експресије гена. Неинванзивном техником, као што је MRI, успешно се замењују тренутно актуелне методе које махом укључују хистологију.

Посебан правац у овој групи су MR сензори осетљиви на промене концентрације биолошки релевантних катјона. Ови молекули, уз парамагнетични део (углавном Gd-DO₃A), поседују и модификовани лиганд који селективно координира жељени катјон. Остварена интеракција доводи до конформационих промена унутар молекула, што на крају има као резултат промену хидратационог броја q , а то значи и промену у релаксивитету (Слика 7). Избор лиганда и јачина којом он селективно веже жељени катјон, растојање, као и тип везе којим је везан за парамагнетични део молекула кључни су фактори који сви заједно на крају одређују јачину промене релаксивитета, односно осетљивости MR сензора према променама концентрације датог катјона. Репрезентативни примери оваких сензора објављени су тек скоро [8]. За успешно и селективно праћење цинка путем MRI потребно је имати групе које селективно вежу овај катјон, као што су *N,N,N',N'*-тетракис(2-пиридилметил)етилен-диамин (TPEN) или 2,2'-(2-хидрокси-6-метилфенилазанедил)дикарбоксилна киселина. Такође, сензори који садрже тиоетарске групе комбиноване са Gd-DO₃A показали су велику промену релаксивитета после додавања бабра.

Ипак, може се рећи да су два катјона, водоник и калцијум, од нарочитог физиолошког интереса, и да истраживања на развоју MR сензора за њих привлаче највише пажње. Одређивање pH у *in vivo* условима била је врло корисна метода. На пример, региони ткива



Слика 7. Схематски приказ интелегентног контрастног средства осетљивог на јоне метала модулатијом сигнала услед промене хидратационог броја q

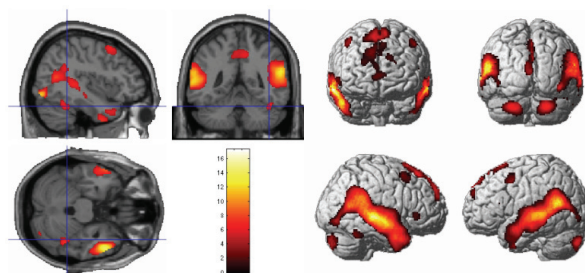


Слика 8. Хемијске структуре MRI контрастних средстава осетљивих на промену pH

захваћени злоћудним тумором имају рН нижи за неколико јединица него здраво ткиво. Такође, код доброг дела других обољења, али и нормалних физиолошких процеса, долази до промене рН у ткивима. Усавршавање рН сензора за MRI, у медицини би за последицу имало рано и неинванзивно дијагностификовање тумора, што би сигурно било од велике користи за правовремену терапију пацијената. MR сензори који су до сада развијени садрже групу која на физиолошком рН може да буде протонвана или депротонвана, тако да је само један од ових облика у стању да се координује са гадолинијумом (Слика 8). На тај начин се смањује хидратациони број гадолинијума (q), а тиме и релаксивитет [9]. Алтернативно, (де)протоновање фосфоната на тетраамидном комплексу утиче на брзину измене молекула воде али и протона на њима (k_{ex} процес повезан са већ објашњеним τ_M , боравком молекула воде у унутрашњој сфери комплекса) што такође утиче на резултујући релаксивитет који очигледно зависи од рН раствора [10].

Са друге стране, иницијални калцијум MR сензор састојао се од два Gd-DO3A дела ковалентно везана за веома познат флуоресцентни калцијум индикатор ВАРТА (Слика 9). Синтетички деривати овог индикатора данас се широко користе у флуоресцентној микроскопији за снимање промена концентрације калцијума током неуролошке активности у мозгу. Новије студије показују још боље резултате на синтетички модификованом EGTA лиганду где MR сензор не само да показује већу промену релаксивитета након додатка калцијума, него и распон концентрација калцијума (mM код EGTA-сензора наспрам μ M код ВАРТА-сензора) у којој је MR сензор осетљив, што много више одговара могућој *in vivo* детекцији екстрацелуларног калцијума и могућег праћења неуролошке активности путем MRI [11].

Изузетно важна примена ових сензора налази се у новој MRI методи која је позната под називом **функционална магнетна резонанца (fMRI)**. Ова метода базира се на праћењу промене протока крви у капиларима мозга током неуролошке активности, мерећи тзв. BOLD сигнал (BOLD – Blood-Oxygen-Level-Dependent) [12]. Приликом активности неурона долази до повећане потребе за кисеоником у том делу мозга. Повећани проток крви додатно је праћен прелазом дијамагнетичног оксихемоглобина у парамагнетични деоксихемоглобин, што се може детектовати MR ске-

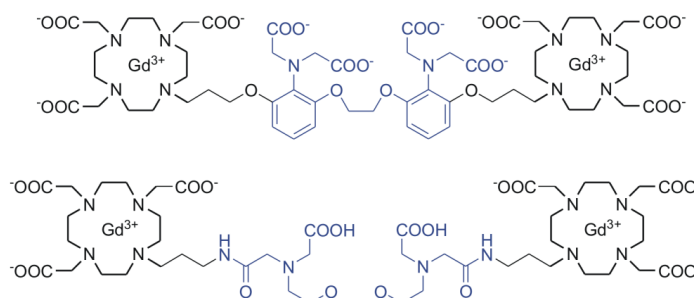


Слика 10. Примери слика добијених преклапањем резултата fMRI скенирања са анатомским MRI сликама (лево) и реконструкције мождане активности на тродимензионалним моделима (десно). Сlike модификоване из рада [13].

нерима. Као резултат праћења неуролошке активности овим путем добијају се тродимензионалне слике мозга врло високе резолуције (Слика 10). На жалост, однос измереног fMRI сигнала и основне неуролошке активности и даље није до краја јасан. Један од главних разлога је и тај што је BOLD резултат неуроваскуларног спајања, односно то је индиректан метод у коме се промене на неуронима детектују на околним крвним капиларима на којима се те промене директно не одигравају.

Један од начина да се превазиђу ови проблеми и унапреди fMRI би свакако било усавршавање MR сензора за калцијум. Улога овог катјона је веома битна приликом сваке неуролошке активности, и његова концентрација се мења како унутар ћелије (концентрација расте), тако и ван ћелије (концентрација опада). Активност неурона би се у том случају могла пратити директно, јер би MR сензор детектовао промену концентрације калцијума у самим центрима активности - синапсама. То су места на којима се спајају неурони и на којима долази до драматичних промена концентрације јона и молекула, тзв. неуротрансмитера. Такође, развојем ове методе било би омогућено праћење активности мозга у реалном времену, и без закасног детектовања сигнала од неколико секунди, као што је то случај са садашњом fMRI методом базираном на BOLD сигналу.

Са даљим научно-технолошким развојем магнетне резонанце очекује се њена још шира и чешћа упо-



Слика 9. Хемијске структуре MR сензор осетљивих на јоне калцијума. Модификовани ВАРТА (горе) и EGTA (доле) калцијум лиганди означени су плавом бојом

треба у фундаменталним истраживањима, али и у клиничкој дијагностици. Следећа генерација контрастних средстава би, поред генерисања јачег сигнала, требала да омогући и много специфичнију акумулацију и груписање у циљаном месту, као и производњу динамичког сигнала, повезаног са одређеним биолошким процесом. Могућност праћења, а тиме и боље разумевање како молекуларних тако и многих функционалних процеса, омогућило би и бољу превентиву савремених болести. Поред даљег развоја контрастних средстава, очекују се такође и значајни помаци у инструменталном делу магнетне резонанце, како у још бољој технологији производње MR скенера, тако и у обради података и формирања још јаснијих MR слика. За остваривање свега овога потребна је још интензивнија сарадња између веома различитих научних дисциплина, како природних тако и технолошких. Можда је претенциозно рећи да хемија, односно њене гране (неорганска, органска, координациона, физичка, биохемија) заузимају кључно место у целокупном овом процесу, али би свакако свако ново откриће на пољу хемије, заједно са осталим дисциплинама, могло одиграти улогу кључног замајца за даљи прогрес у целокупној области.

Abstract

MAGNETIC RESONANCE IMAGING: FUNDAMENTALS, CONTRAST AGENTS AND NOVEL TRENDS

Goran Angelovski, Max Planck institut for Biological Cybernetics, Spemannstr. 38, D-72076 Tübingen, Germany

Magnetic resonance imaging (MRI) became very powerful and practically irreplaceable tool in modern medical diagnostics.

Lately, it also emerged novel approaches in the assessment of biological processes on molecular and cellular level. The text briefly describes the basic physical principles of MRI and main directions in the chemistry of MR contrast agents.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Frullano, T. J. Meade, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 939 – 949.
2. A. E. Merbach, E. Toth (Eds.), *The Chemistry of Contrast Agents in Magnetic Resonance Imaging* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2001**.
3. S. Aime, L. Calabi, C. Cavallotti, E. Gianolio, G. B. Giovenzana, P. Losi, A. Maiocchi, G. Palmisano, M. Sisti, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7588 – 7590.
4. E. J. Werner, A. Datta, C. J. Jocher, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *47*, 8568 – 8580.
5. R. Weissleder, U. Mahmood, *Radiology* **2001**, *219*, 316 – 333.
6. A. L. Nivorozhkin, A. F. Kolodziej, P. Caravan, M. T. Greenfield, R. B. Lauffer, T. J. McMurry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2903 – 2906.
7. A. Y. Louie, M. M. Hüber, E. T. Ahrens, U. Rothbacher, R. Moats, R. E. Jacobs, S. E. Fraser, T. J. Meade, *Nature Biotech.* **2000**, *18*, 321 – 325.
8. E. L. Que, C. J. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 51 – 60.
9. M. Woods, G. E. Kiefer, S. Bott, A. Castillo-Muzquiz, C. Eshelbrenner, L. Michaudet, K. McMillan, S. D. K. Mudigunda, D. Grin, G. Tircso, S. R. Zhang, P. Zhao, A. D. Sherry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9248 – 9256.
10. S. Zhang, K. Wu, A. D. Sherry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3192 – 3194.
11. G. Angelovski, P. Fouskova, I. Mamedov, S. Canals, E. Toth, N. K. Logothetis, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 1729 – 1734.
12. N. K. Logothetis, *Nature* **2008**, *453*, 869 – 878.
13. A. Bartels, S. Zeki, *Hum. Brain Mapp.* **2004**, *21*, 75 – 85.



ВЕСТИ из ШКОЛЕ
ВЕСТИ за ШКОЛЕ

Катарина РАНКОВИЋ, студент студијског програма професор биологије и хемије, Биолошки факултет, Универзитет у Београду

СЦЕНАРИО ЗА ЧАС: МОЛАРНА МАСА

Разред: VII

Тип часа: Обрада новог градива

Циљеви часа:

Да ученици разумеју шта је моларна маса и у којим јединицама се изражава;

Да ученици умеју да одреде моларну масу супстанце.

Материјал

Прибор: два сахатна стакла, две чаше, кашичице, електронска вага

Супстанце: вода, магнезијум, сахароза, натријум-хлорид

Ток часа

Корак 1. *Обнављање традива о релативној атомској и релативној молекулској маси.*

Наставник кроз следећа питања активира претходно знање ученика:

1. Шта је релативна атомска маса?
2. Која ознака се користи за релативну атомску масу?
3. Шта је релативна молекулска маса?
4. Која ознака се користи за релативну молекулску масу?
5. Да ли релативна атомска маса и релативна молекулска маса имају јединице?

6. Користећи се таблицом периодног система елемената одредите релативну атомску масу следећих елемената: водоника, кисеоника, натријума, магнезијума и хлора. Одговоре упишите у свеске. Када упишете вредности релативне атомске масе за наведене елементе, нека неко саопшти те вредности.

7. Користећи се таблицом периодног система елемената одредите релативне молекулске масе следећих молекула, односно формулских јединки у случају јонских једињења: водоника, кисеоника, хлора, воде, хлороводоника, натријум-хлорида, магнезијум-оксида. Одговоре упишите у свеске. Када завршите са радом нека неко саопшти резултате. Упоредите ваше резултате са резултатом оног ко извештава.

Корак 2. Разматрање релација између масе суйстианце, количине суйстианце и броја честица.

Наставник покаже ученицима чашу са водом и пита их колико молекула воде има у чаши, да ли могу избројати молекуле воде. Затим поставља ученицима питање да ли се може одредити маса воде у чаши. Потом наставник каже ученицима да је у чаши 1 mol воде. Поново им поставља питање да ли сада знају колико молекула воде има у чаши. Затим наставник показује чашу са опилцима магнезијума и поставља слична питања: да ли знају колико атома магнезијума има у чаши, ако количина магнезијума одговара једном молу, да ли у том случају знају одговор. Наставник суочава ученике са новим питањем: у чашама се налази 1 mol воде, односно 1 mol магнезијума. Број честица, молекула воде и атома магнезијума је исти, да ли је маса супстанци у чашама иста.

Корак 3. Увођење појма моларна маса

Помоћу ваге наставник утврђује масе супстанци у чашама, тј. масу једног мола воде и масу једног мола магнезијума. Ученицима објашњава да се маса једног мола супстанце означава као моларна маса и обележава великим словом М. Затим пише израз којим се успоставља веза између масе супстанце, m, количине супстанце, n, и моларне масе, M. Такође, истиче везу између моларне масе и релативне атомске масе, од-

носно релативне молекулске масе и указује на јединицу за моларну масу.

$$M = \frac{m}{n}$$

$$M = A_r \cdot g/mol \quad M = M_r \cdot g/mol$$

Корак 4. Решавање стехиометријској задатка.

Ученици добијају задатак да индивидуално израчунају количину сумпор(IV)-оксида, ако узорак супстанце има масу 96 g. Када сви ураде задатак, један ученик на табли представља решење, остали упоређују, коментаришу или коригују своја решења.

$$M(\text{SO}_2) = M_r(\text{SO}_2) \cdot g/mol = [A_r(\text{S}) + A_r(\text{O}) \times 2] \cdot g/mol$$

$$M(\text{SO}_2) = 64 \text{ g/mol} \quad m = 96 \text{ g} \quad n = \frac{m}{M} = \frac{96 \text{ g}}{64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.5 \text{ mol}$$

Корак 5. Мерење масе суйстианце.

Ученици се поделе у четири групе. По две групе имају исти задатак да помоћу ваге измере масу 0,01 mol сахарозе (ученицима се каже формула сахарозе), а две групе имају задатак да измере масу 0,1 mol натријум-хлорида.

Корак 6. Извештавање група.

Једна од две групе које су имале исти задатак саопштава начин решавања задатка и мерења масе. Друга група контролише. Саопште се резултати за сахарозу и натријум-хлорид. Ученици записују у свеске резултате задатка који њихова група није радила.

ABSTRACT

THE ELABORATION OF THE MOLAR MASS

Katarina Ranković

In this text the elaboration of the molar mass by methods of active learning with the primary school pupils is presented.



ПРИКАЗ НОВЕ КЊИГЕ

НАЗИВ: НАФТА И ПРИРОДНИ НАФТНИ ГАС

Тематски делови: Историја * Генеза * Тржиште * Хемија * Прерада * Деривати * Примена * Трибологија * Петрохемија * Екологија

Аутор: Милић П. Рајковић

Издавач: ПРОМЕТЕЈ – Нови Сад, 667 страна, формат А4, тираж: 500, година 2009.

ИСБН 978-86-515-0354-5,

ЦИП – Каталогизација у публикацији

Библиотека Матице српске, 665.6/.7

Књигу чине 10 тематских делова, а у 11. су мерне јединице и други прилози.

ДЕО 1. НАФТА – УВОДНО ПОГЛАВЉЕ

Глава 1. Из историје нафте и природној нафтној гаса

На 8 страна говори се о првим сусретима човека са нафтом, о употреби и злоупотреби, о заблудама, о индустријској производњи, о преради и употреби првих деривата.

Глава 2. Порекло и генеза нафте и природној нафтној гаса

На 14 страна говори се о бројним хипотезама о пореклу и генези нафте и природног нафтног гаса, које се у литератури често називају теоријама иако нису потпуно доказане.

Глава 3. Збивања на тржишту нафте и енергије у свету

На 14 страна говори се о драматичним збивањима на тржишту нафте и енергије, о улози «Седам мултинационалних сестара» о формирању и улози ОПЕК-а, о нафтним кризама и њиховим последицама,

о новим произвођачима и извозницима нафте, о расту цена, о новим процесима прераде и о енергијској ефикасности.

Глава 4. Нафтина поља и резерве нафте у свету

На 8 страна о супер гигантским, гигантским и великим нафтним пољима и резервама по регионима и државама.

Глава 5. Производња и прерада нафте у свету

На 9 страна говори се о производњи и преради нафте по регионима и државама, о потрошњи, о могућим ратовима за нафтна поља, о трајању резерви и о прогнози за 21. век.

Глава 6. Нафтина прерада на територијама дивних Југославија и у Србији

Говори се о токовима истраживања, производњи, преради и потрошњи деривата.

ДЕО 2. НАФТА – ТЕЧНА МИНЕРАЛНА СИРОВИНА

Глава 1. Увод у терминологију нафте и органске хемије

Стара и нова терминологија, класификација угљоводоника, ИУРАК номенклатура.

Глава 2. Опште особине сирових нафти:

Наведена су објашњења да су разлике између нафти условљене пореклом и генезом.

Глава 3. Хемија нафте

На 44 стране описани су: елементарни и групни састав нафти; угљоводоници (парафини – алкани, нафтени – циклоалкани, аромати – арени, циклоалканарени); неугљоводоници (једињења сумпора, азота и кисеоника), смоле, асфалтени, асфалтогене киселине; физичке и хемијске особине свих група и различите хемијске реакције.

Глава 4. Физичко-хемијске особине нафте и деривата

На 26 страна наведене су дефиниције свих физичко-хемијских особина нафте и деривата, њихов значај за одабир нафте као сировине за одређене програме прераде.

Глава 5. Класификације сирових нафти

На 8 страна дат је преглед класификација сирових нафти од најстаријих до најновијих.

ДЕО 3. ПРОЦЕСИ ПРАРАДЕ НАФТЕ И НАФТНИХ ФРАКЦИЈА

Поглавље А: На 26 страна описани су примарни сепарациони процеси:

У глави 1. Припрема нафте на пољима за транспорт и у рафинеријама за прераду.

У глави 2. Теоријске основе дестилација, схеме постројења, производи примарне прераде, њихове особине и употреба.

У глави 3. Остали сепарациони процеси – адсорпција, екстракција и кристализација.

Поглавље Б: На 17 страна описани су процеси термичке прераде нафтних фракција

У главама 1 - 4. Термички крекинг, висбрејкин кокинг, пиролиза, термичке реакције угљоводоника, слободни радикали, процесне схеме, производи, особине и употреба.

Поглавље Ц: На 57 страна описани су процеси каталитичке прераде нафтних фракција

У главама 1 - 7. Катализатори и катализа; типови каталитичког крекинга, хидрокрекинга, каталитичког реформинга, алкилације, изомеризације, полимеризације; параметри процеса; механизми ланчаних реакција угљоводоника и неугљоводоника, карбонијум јони, процесне схеме, комерцијални процеси, особине и употреба производа.

Поглавље Д: На 20 страна описани су процеси завршне обраде деривата нафте

Наведени су: врсте и порекло нежељених материја у појединим фракцијама и у полупроизводима; класични екстракциони и нови каталитички и хидрогенациони процеси за побољшање квалитета деривата.

ДЕО 4. ПРОЦЕСИ ЗА ПРОИЗВОДЊУ И ОСОБИНЕ БАЗНИХ УЉА

У поглављу А, на 30 страна, описани су класични и каталитички процеси за производњу минералних базних уља, терминологија, класификације и најважније особине.

У поглављу Б, на 22 стране, описани су процеси за производњу синтетичких базних уља – структуре и особине полиалфаолефина, полибутена, естара, етара и других.

У поглављу Ц, описани су процеси за производњу рерафинисаних минералних базних уља прерадом коришћених мазивних уља, а тиме се умањује контаминација животне средине.

Део 5. Адитиви – додаци моторним и индустријским горивима и мазивима.

ДЕО 6. ОСОБИНЕ И ПРИМЕНА ПРОИЗВОДА НАФТНОГ ПОРЕКЛА

Поглавље А: Гасовита горива нафтної порекла

На 45 страна, у 11 глава, дати су: порекло, генеза, особине, лежишта, резерве, производња у свету, потрошња, припрема за транспорт, транспорт гасоводима, течног специјалним танкерима; начини употребе у енергетици и петрохемији; прогнозе за 21. век.

Поглавље Б: Течна горива нафтної порекла

На 60 страна, у 5 глава, дато је све о моторним бензинима, о горивима за млазне моторе, о горивима за дизел моторе, о уљима за ложење: компоненте, опште и радне особине; о еколошким прописима, о адитивима, о најновијим стандардима и аналитичким методама за одређивање општих и радних особина.

Поглавље Ц: Мазива, индустријска уља и сродни производи

На 99 страна дато је све о производима класе Л: компоненте, најважније опште и радне особине, захтеви конструктора мотора и других механичких система, класификације и спецификације квалитета произвођача мотора и возила; уља за четворотактне и двотактне бензинске моторе, за бродске и моторе железничких локомотива, хидраулична, трансмисиона, редукторска, компресорска и уља за клизне стазе, за пренос топлоте, за трансформаторе, за обраду метала резањем и деформацијом.

Поглавље Д: Остали производи нафтної порекла

Производња и особине битумена, растварача и парафинских воскова.

ДЕО 7. ПЕТРОХЕМИЈСКЕ СИРОВИНЕ И ПРОИЗВОДИ

Олефини (алкени), парафини (алкани), циклопарафини (циклоалкани), аромати (арени).

ДЕО 8. МОГУЋЕ КОНФИГУРАЦИЈЕ РАФИНИРИЈА НАФТЕ

Приказане су процесне схеме рафинерија нафте од најједноставнијих до најсложенијих.

ДЕО 9. ТРИБОЛОГИЈА

На 24 стране дати су триболошки појмови, трибомеханички системи и њихове особине, триболошки процеси (врсте трења, хабања и подмазивања); дијагностика уља и мотора помоћу електронског апарата дубри сензора.

Део 10. Екологија – заштита здравља и животне средине

Наведени су контаминанти животне средине нафтног порекла – производи непотпуног сагоревања горива, токсични и канцерогени деградациони производи мазива; ЕУРО 1,2,3,4 и 5, најновије еколошке АЦЕА категорије моторних уља – Ц 1, Ц 2, Ц 3 и Ц 4; могућа горива у 21. веку; различити алтернативни извори енергије; водоник као могуће еколошко моторно гориво у блиској или даљој будућности.

ДЕО 11. МЕЂУНАРОДНЕ МЕРНЕ ЈЕДИНИЦЕ И ДРУГИ ПРИЛОЗИ

На 23 странице дати су важни подаци потребни сваком уинжењеру било које струке, професорима, студентима, ђацима и другима којима су потребни из различитих разлога. То су:

Међународни систем мерних јединица SI; основне, изведене и јединице ван Система SI, које се по важећим законима могу, и које се не могу више употребљавати. Табела децималних мерних јединица или умножака мерних јединица од 10^{-24} (јокто) до 10^{24} (јота). Фактори за прерачунавање мерних јединица старих у нове и обрнуто. Прерачунавање барела нафте у тоне, кубних стопа гаса у кубне метре. Топлоте сагоревања нафтних деривата. Најважније физичке константе. Табеле за прерачунавање вискозности изражене у различитим системима на истој и на различитим температурама. Периодни систем елемената. Списак актуелних аналитичких метода за одређивање квалитета горива, мазива и сродних производа. Регистар важних асоцијација и институција на нашем и енглеском језику.

Ерне Киш