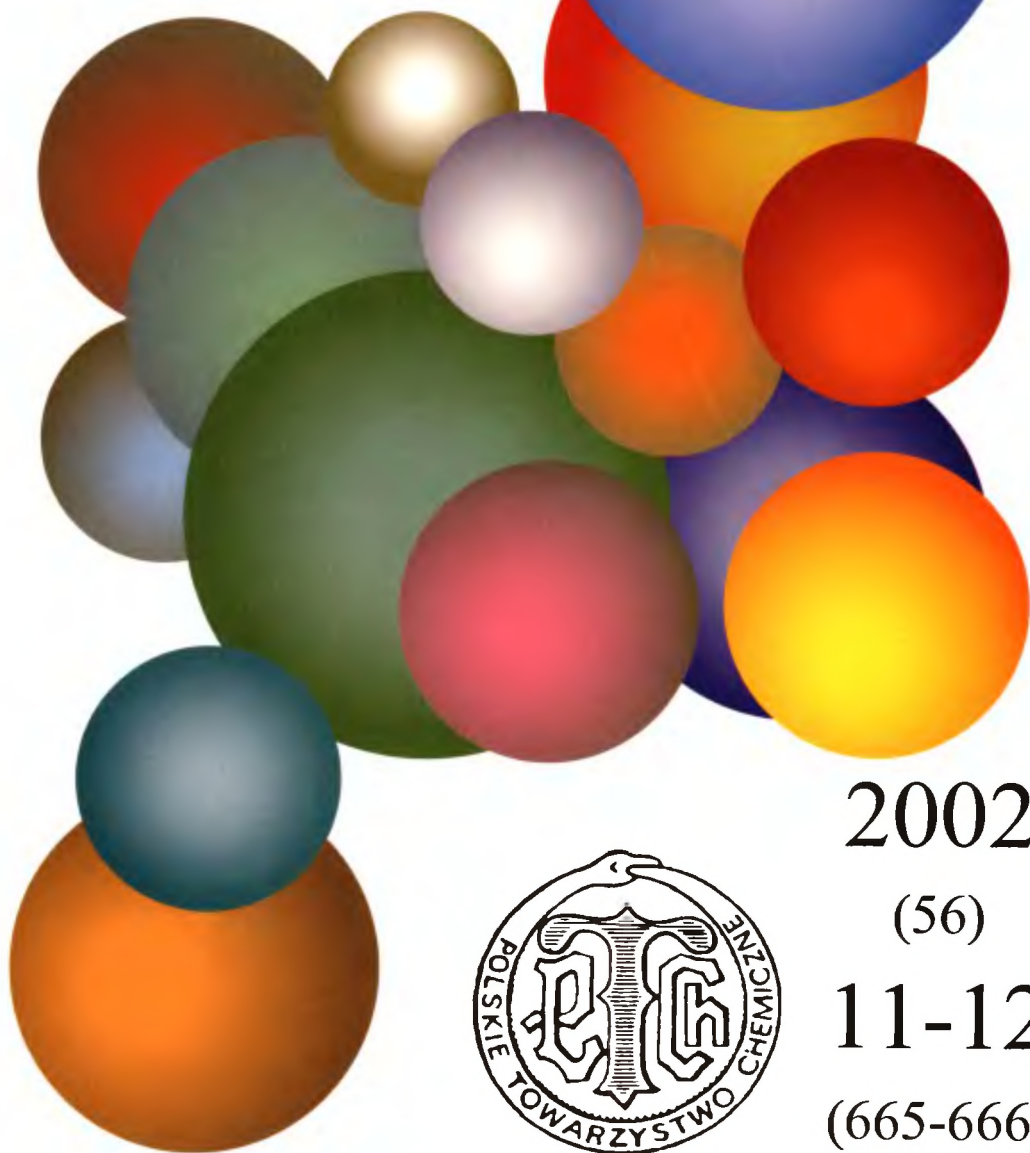


A 1263 II

DI. 3

WIADOMOŚCI *chemiczne*



2002

(56)

11-12

(665-666)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

**RYSZARD ADAMIAK, JERZY BŁAZEJOWSKI, RYSZARD BODALSKI,
JACEK GAWROŃSKI, ZBIGNIEW HUBICKI, JERZY KONARSKI,
TADEUSZ M. KRYGOWSKI, JANUSZ LIPKOWSKI, JACEK MŁOCHOWSKI,
PIOTR PANETH, STANISŁAW SŁOMKOWSKI, ZOFIA STASICKA**

Z REDAKCJĄ STAŁE WSPÓŁPRACUJĄ

**HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),
BENIAMIN LENARCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce),
BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź),
ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin),
ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)**

KOMITET REDAKCYJNY

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ADAM JEZERSKI, ADOLF KISZA,
LUDWIK KOMOROWSKI, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROŚLAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA**

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓLKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 375 73 89, tel./fax 322 14 06

INTERNET (English abstracts) <http://www.chem.uni.wroc.pl/wiadchem.htm>

© Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Wrocław 2002

ISSN 0043-5104

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w sierpniu 2002

Przygotowanie do druku i druk: Firma Wydawnicza K-2, ul. Konopnickiej 6,
00-491 Warszawa, tel./fax: (22) 628-97-66



**SONOELEKTROCHEMIA.
WPLYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PRZEBIEG
PROCESÓW ELEKTRODOWYCH ORAZ ICH
PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE
W ELEKTROCHEMII**

**SONOELECTROCHEMISTRY.
THE INFLUENCE OF ULTRASOUND ON
ELECTRODE PROCESSES AND ITS APPLICATION
IN ELECTROCHEMISTRY**

Krzysztof Winkler, Monika Wysocka

*Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku
ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok*

Abstract

Wstęp

1. Wpływ ultradźwięków na procesy transportu masy do powierzchni elektrody
2. Stan powierzchni elektrody poddawanej działaniu ultradźwięków
3. Sonoelektrochemiczne osadzanie metali oraz inne procesy elektrometalurgiczne
4. Elektrosynteza indukowana ultradźwiękami
5. Sonoelektrochemia w badaniu kinetyki i mechanizmów procesów elektrodowych
6. Zastosowanie sonoelektrochemii w elektroanalizie chemicznej
7. Inne przykłady zastosowania sonoelektrochemii

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. Krzysztof Winkler – po ukończeniu Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku w roku 1982, podjął pracę w Instytucie Chemii tegoż wydziału, gdzie pracuje do chwili obecnej. Stopnie naukowe doktora (1989) i doktora habilitowanego (2000) uzyskał na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Przebywał na stażach naukowych w Kanadzie oraz USA.

Jego zainteresowania naukowe obejmują badanie kinetyki szybkich procesów elektrodowych oraz badanie polimerów aktywnych elektrochemicznie. W ostatnim okresie współpracuje z laboratorium prof. Alana Balcha z Uniwersytetu w Kalifornii. Współpracę ta dotyczy badań elektrochemii stałych warstw z udziałem fullerenów. Jest autorem ponad 50 prac naukowych.

Mgr Monika Wysocka – ukończyła Wydział Biologiczno-Chemiczny Uniwersytetu w Białymstoku w 2001 r. W tym samym roku rozpoczęła pracę w Instytucie Chemii Uniwersytetu w Białymstoku na stanowisku asystenta.

Jej zainteresowania naukowe obejmują badanie elektrochemicznych właściwości polimerów z udziałem fullerenów oraz wpływ ultradźwięków na przebieg procesów chemicznych.

ABSTRACT

Sonoelectrochemistry is the field of the research dealing with the influence of power ultrasound on electrochemical processes. The dominant effect of the ultrasound in electrochemical systems is the enhancement of mass transport by macrostreaming due to the propagation of an acoustic wave and microstreaming related to the acoustic cavitation phenomena and microjetts formation on the electrode surface. These effects are responsible for large enhancement of the current and significant modification of voltammograms recorded at stationary electrodes. In the presence of power ultrasounds voltammograms show steady-state sigmoidal shape with an oscillatory behavior. A simple planar diffusion layer model may be employed to analyze the current data.

Ultrasound can also influence physical and chemical properties of electrode surface. Cavitation induced by ultrasound as well as shear forces can cause cleaning of the electrode surface and prevent adsorption and precipitation processes. Sonication can activate the electrode surface, too. High power ultrasound can also change the morphology of the electrode surface.

Ultrasounds are succesfully applied to a wide range of electrochemical technologies. There are frequently used in electrometallurgy for metal coating, electropolishing, electromachining, and electrochemical etching. The use of ultrasound allow eliminate highly toxic compounds from the electroplating procedures.

Ultrasound can significantly improve electrochemical synthesis processes. These improvements include enhancment diffusion and trefore increase of yields and current efficiency, suppressed electrode fouling and alteration of reaction mechanism, and product selectivity control. Polymer films formed at the electrode surface in sonicated solution show better morrphology and mechanic properties.

High rate of mass transfer under sonoelectrochemical conditions allows kinetic study of fast heterogeneous charge transfer processes and chemical steps coupled with electron transfer reaction.

The application of ultrasound to analytical procedure can provide numerous benefits of which enhanced mass transport and in situ cleaning of the electrode are the most important. Sonoelectrochemistry analytical methods exhibit high sensitivity and good reproducibility. There are also less time consuming procedures comparison to conventional electroanalytical methods prformed under silent conditions.

Ultrasound allows the formation of emmulsions in heterogeneous systems of immiscible organic and aqueous solvents without stabilizing agents simply by mechanical forces attributed to cavitation processes which arise at the liquid/liquid phase boundaries. Sonoelectrochemical is also used in nanotechnology for formation of nano-size metallic and non-metallic particles. The electrochemical study of electrode reactions of organic reagents in polar water solution can be carried out in these systems. Emulsions stabilized by ultrasound can be also used in quantitative analysis of water insoluble samples.

WSTĘP

Badania wpływu fali dźwiękowej na przebieg procesów chemicznych stały się w ostatnich czasach intensywnie rozwijającą się dziedziną wiedzy [1]. Człowiek słyszy dźwięki o częstościach od 16 Hz do 16 kHz. Fale o częstościach przewyższających górną granicę słyszalności, a więc powyżej 16 kHz, nazywa się ultradźwiękami. Ultradźwięki o częstościach 2–10 MHz są szeroko stosowane w biologii, diagnostyce medycznej oraz geologii. Fale dźwiękowe o niższych częstościach drgań, od 20 do 100 kHz wykorzystywane są natomiast w technologii materiałowej [2–5], przemyśle i inżynierii [6, 7]. Powszechnie stosuje się je do czyszczenia powierzchni faz stałych [8]. Ultradźwięki o niskiej częstości modyfikują również reaktywność chemiczną reagentów zarówno w układach homogennych [9–15] jak i heterogennych [16–19]. Wykorzystuje się je również w analizie chemicznej [20, 21] oraz do rozdziału substancji [22–24].

Wpływ ultradźwięków na przebieg reakcji chemicznych wynika ze zmiany warunków transportu masy w środowisku reakcji oraz efektu kawitacyjnego. Efekt ten jest wynikiem powstawania w strumieniu fali akustycznej pęcherzyków, a następnie ich gwałtownego zaniku. Dekompresja towarzysząca temu zanikowi pęcherzy może prowadzić do wzrostu temperatury, ciśnienia oraz znacznego przyspieszenia transportu masy [25]. Szczególnie ważne podkreślenia jest wykorzystanie ultradźwięków w katalizie heterogennej [26–29]. W tym przypadku oprócz efektu zmiany reaktywności reagentów dochodzi również czynnik wpływu ultradźwięków na stan energetyczny powierzchni katalizatora. Fala akustyczna o dużej energii ma zdolność oczyszczania powierzchni stałej fazy oraz zmiany jej struktury, podnosząc wydajność pracy katalizatora [30].

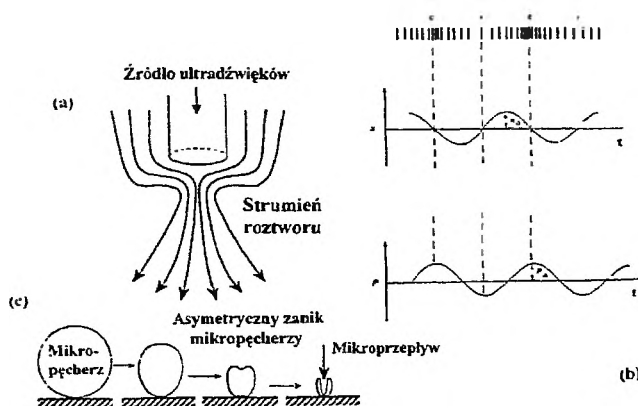
Stosowanie ultradźwięków w elektrochemii ma bogatą historię [31]. Podobnie jak w innych działach chemii, również tutaj wysokoenergetyczna fala akustyczna powoduje aktywację reagentów, wzrost szybkości transportu masy w układzie oraz wpływa na stan powierzchni elektrody. Prowadzi to do bardzo istotnych kinetycznych i termodynamicznych zmian w przebiegu reakcji elektrodowych. Przez długi czas badania koncentrowały się głównie na procesach elektrometalurgicznych przebiegających w obecności ultradźwięków [32–35]. W ostatnim okresie jednak rozszerzono znacznie zakres badań sonoelektrochemicznych [36]. Szczególne zainteresowanie budzi wykorzystanie ultradźwięków w procesach elektrosyntezy [36–41]. Połączenie sonochemii z technikami elektroanalitycznymi daje ogromne możliwości w oznaczeniach ilościowych substancji elektroaktywnych [42–45]. Sonoelektrochemia z powodzeniem może być stosowana w badaniach układów wymagających oczyszczenia powierzchni elektrody [46–48]. Wzrost szybkości transportu reagentów do powierzchni elektrod w warunkach sonoelektrochemicznych stwarza możliwości badania kinetyki szybkich procesów wymiany ładunku [49, 50] oraz mechanizmów reakcji elektrodowych [51]. Podejmowane są również próby ilościowego opisu procesów elektrodowych przebiegających w obecności ultradźwięków [52–54].

Prezentowana praca stanowi próbę podsumowania obecnego stanu wiedzy o sonoelektrochemii. Szczególny nacisk położony został na opis wyników badań uzyska-

nych w okresie ostatnich 10 lat. W niniejszej pracy omówiono wpływ ultradźwięków na transport masy oraz stan powierzchni elektrod. Przedstawiono również praktyczne zastosowanie ultradźwięków w wybranych działach elektrochemii, takich jak elektroanaliza, elektrosynteza, elektrometalurgia czy badania kinetyki i mechanizmów procesów elektrodowych.

1. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCESY TRANSPORTU MASY DO POWIERZCHNI ELEKTRODY

Opis procesów zachodzących na powierzchni elektrod poddawanych działaniu ultradźwięków wymaga przede wszystkim uwzględnienia wpływu fali akustycznej na procesy transportu masy. W heterogennym układzie elektrochemicznym ultradźwięki powodują: (i) konwekcję reagenta do powierzchni fazy stałej, (ii) tworzenie mikroprzepływów na powierzchni fazy stałej (efekt kawitacyjny), (iii) mechaniczny nacisk na powierzchnię fazy stałej. W przypadku heterogennych układów elektrochemicznych dominującą rolę odgrywają dwa pierwsze efekty, a więc przyspieszenie transportu masy do powierzchni elektrody pod wpływem strumienia akustycznego (efekt w skali *makro*) oraz transport spowodowany gwałtownym zapadaniem się pęcherzyków tworzonych w wyniku działania ciśnienia akustycznego (efekt w skali *mikro*). Procesy związane z transportem reagentów do powierzchni elektrody w warunkach poddawania układu działaniu ultradźwięków modelowo przedstawia Rys. 1.



Rys. 1. Procesy transportu masy wywołane falą akustyczną o dużej mocy w układzie heterogennym. (a) transport masy w otoczeniu źródła fali akustycznej, (b) wykresy zmian przemieszczenia masy oraz ciśnienia w zależności od czasu, (c) procesy kawitacji na powierzchni fazy stałej

Fala dźwiękowa o częstości drgań f powoduje przemieszczanie się cząsteczek fazy ciekłej (Rys. 1b) z szybkością opisaną równaniem:

$$v = \frac{dx}{dt} = v_0 \cos(2\pi f t) \quad (1)$$

W równaniu tym v_0 jest maksymalną szybkością przemieszczania się fazy ciekłej, związana z amplitudą przemieszczenia (x_0) następującą zależnością:

$$v_0 = 2\pi f x_0 \quad (2)$$

Przemieszczająca się faza ciekła wywiera ciśnienie opisane równaniem:

$$P_a = P_A \sin(2\pi f t) \quad (3)$$

w którym P_A jest amplitudą ciśnienia.

W cyklu kompresji odległości pomiędzy molekułami fazy ciekłej zmniejszają się. W cyklu dekompresji następuje oddalanie się cząsteczek cieczy od siebie. Przy dostatecznie dużym ciśnieniu spowodowanym przemieszczaniem się fali akustycznej następuje niszczenie struktury fazy ciekłej i powstawanie pęcherzyków kawitacyjnych. Krytyczne ciśnienie P_K wymagane do tworzenia pęcherzyków o promieniu R_c opisuje równanie:

$$P_K = P_h - P_A^{\text{kryt}} = -\frac{2}{3} \left\{ \frac{(2\sigma / R_c)^3}{3(P_h + 2\sigma / R_c)} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

w którym P_h jest ciśnieniem hydrostatycznym, a σ – napięciem powierzchniowym cieczy. Ujemna wartość ciśnienia wynika z faktu, że proces tworzenia pęcherzyka wymaga pokonania sił kohezji cieczy. W cyklu kompresji następuje wtłoczenie do wnętrza pęcherzyka cząsteczek rozpuszczalnika lub gazu rozpuszczonego w fazie ciekłej. Z tego względu można oczekiwać tworzenia kilku rodzajów takich pęcherzyków: (i) pęcherzyki puste, (ii) pęcherzyki wypełnione parami cieczy, (iii) pęcherzyki wypełnione gazem rozpuszczonym w fazie ciekłej, (iv) pęcherzyki wypełnione mieszaniną gazu i par fazy ciekłej. W momencie gdy ciśnienie akustyczne w cyklu kompresji osiąga wartość maksymalną następuje gwałtowne zapadanie się pęcherzyków. W roztworach homogennych zarówno tworzący się jak i zanikający pęcherzyk posiada symetrię sferyczną. W przypadku jednak procesu zachodzącego na powierzchni elektrody następuje utrata sferycznej symetrii zapadającego się pęcherzyka i tworzenie mikroprzepływów fazy ciekłej skierowanych prostopadle do powierzchni elektrody (Rys. 1c). Obecność takich struktur na powierzchni faz stałych potwierdzona została eksperymentalnie przez Benjamina i Ellisa [55]. Gwałtowna dekompresja towarzysząca procesowi zaniku pęcherzyków powoduje intensywny transport masy na powierzchni elektrody.

Symulacja numeryczna procesu tworzenia i zaniku pęcherzyków pozwala przewidzieć rozmiary przepływów tworzących się w warstwie roztworu przylegającego do powierzchni fazy stałej oraz szybkość ruchu cieczy w procesie zaniku pęcherzyków [56]. Obliczenia te wykazały, że prędkość przemieszczania się roztworu jest niezależna od rozmiarów pęcherzyków i wynosi:

$$v_j \cong 12,8 \left(\frac{\Delta P}{\rho} \right)^{1/2} \quad (5)$$

ΔP jest różnicą pomiędzy ciśnieniem zewnętrznym cieczy a ciśnieniem wewnętrznym par cieczy lub gazu w pęcherzu, ρ określa natomiast gęstość cieczy. W momencie gwałtownego zaniku pęcherzyków (w czasie około 0,1 μ s) ciecz wywiera ogromne ciśnienie na powierzchnię elektrody (*liquid hammer pressure*) określone wzorem:

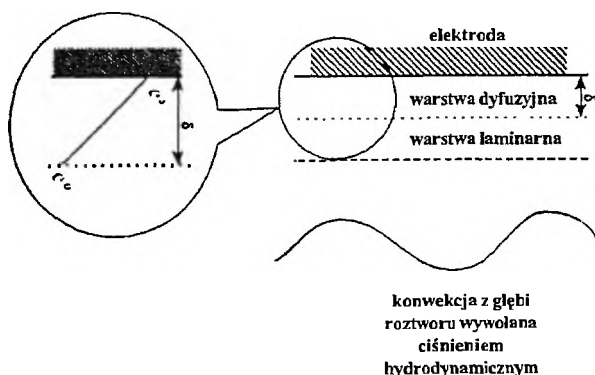
$$P_{LH} \cong \rho c v_j \quad (6)$$

gdzie c jest szybkością dźwięku w cieczy. Rozmiary tworzących się w warstwie powierzchniowej cieczy cylindrycznych mikroprzepływów określają następujące zależności:

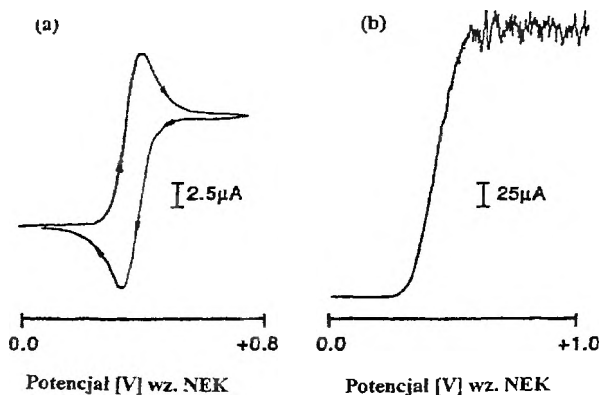
$$R_j \cong \frac{R_e}{10} \quad (7)$$

$$L_j \cong \frac{R_e}{2} \quad (8)$$

R_j i L_j są odpowiednio średnicą wewnętrzną oraz długością mikroprzepływów.



Rys. 2. Schematyczna budowa struktury granicy międzyfazowej elektroda/roztwór poddawana działaniu ultradźwięków. [54]



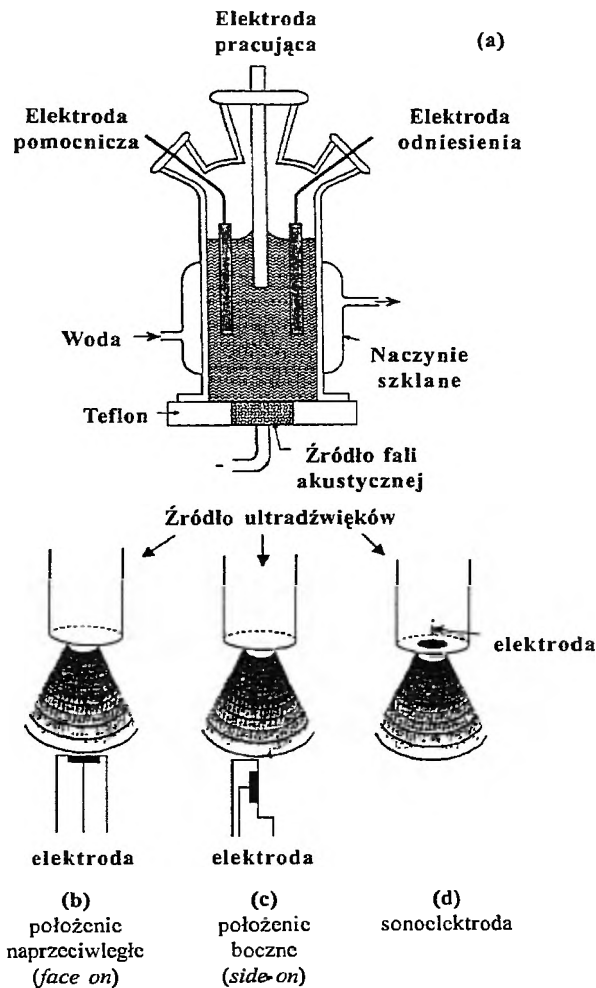
Rys. 3. Krzywe chronowoltamperometryczne utleniania 2 nM ferrocenu w roztworze acetonitrylu zawierającego 0,1 M $(t\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$, rejestrowane przy użyciu dyskowej elektrody platynowej o promieniu 1 mm, Pt (1 mm), przy szybkości polaryzacji 20 mV/s w roztworze nie poddanym (a) oraz poddanym (b) działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz i mocy 50 W/cm². Odległość pomiędzy źródłem dźwięku, a elektrodą przy geometrii układu *face on* wynosiła 40 mm [51]

Konwekcja reagenta do powierzchni elektrody spowodowana rozchodzeniem się fali akustycznej, a także efekt tworzenia i zaniku pęcherzyków muszą być uwzględnione w ilościowym opisie procesów sonoelektrochemicznych [52–54, 57–67]. Model granicy fazowej elektroda/roztwór poddanej działaniu ultradźwięków przedstawia Rys. 2. Fala ultradźwiękowa powoduje zmniejszenie grubości warstwy dyfuzyjnej i wzrost rejestrowanego sygnału prądowego. Przy dostatecznie wysokiej mocy źródła ultradźwięków osiągany jest stan stacjonarny, dla którego grubość warstwy dyfuzyjnej jest niezależna od czasu. W warunkach chronowoltamperometrycznych rozchodząca się fala ultradźwiękowa powoduje znaczny wzrost rejestrowanych prądów oraz zmianę kształtu krzywej prąd–potencjał (Rys. 3). Niezależny od potencjału prąd graniczny (i_{lim}) opisany jest równaniem [52, 53, 64]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{n F D A c^{\circ}}{\delta} \quad (9)$$

w którym n oznacza liczbę wymienianych elektronów, F – stałą Faradaya, D – współczynnik dyfuzji reagenta, c° – jego stężenie w głębi roztworu, a δ – grubość warstwy dyfuzyjnej. Wyniki ilościowe uzyskiwane dla elektrod poddawanych działaniu fali akustycznej zależą również bardzo istotnie od geometrii układu pomiarowego [53, 54]. Rys. 4 przedstawia rozwiązania geometrii reaktorów sonoelektrochemicznych. W najczęściej stosowanym układzie naprzeciwległym (*face on*) źródło ultradźwięków umieszczone jest naprzeciwko elektrody pracującej (Rys. 4b). Taka geometria układu zapewnia duży strumień masy przemieszczanej do elektrody oraz równomierny dostęp depolaryzatora do powierzchni elektrody. Numeryczna symulacja procesu transportu masy pokazuje [67], że hydrodynamiczne warunki dla procesu

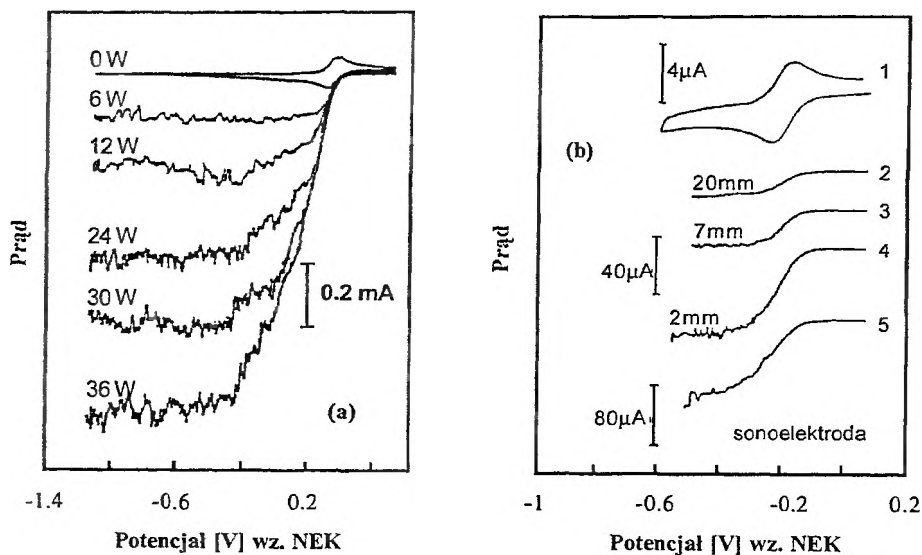
sonoelektrochemicznego w tym układzie oraz dla wirującej dyskowej elektrody są bardzo zbliżone. W obydwu przypadkach prądy graniczne są proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z szybkości transportu reagenta wzdłuż osi prostopadłej do powierzchni elektrody przechodzącej przez jej środek. W przypadku rozwiązania przedstawionego na Rys. 4c boczego położenia źródła ultradźwięków w stosunku do elektrody (*side on*) fala dźwiękowa przemieszcza się wzdłuż powierzchni elektrody. W związku z tym powierzchnia ta nie jest jednakowo dostępna dla cząsteczek reagenta. Transport masy może być więc opisany zgodnie z modelem przepływowym (*flow-over-a-plate*) [68]. Najnowszym rozwiązaniem układu do badań sonoelektrochemicznych jest wprowadzenie elektrody do wnętrza tytanowej końcówki źródła fali akustycznej (Rys. 4d) [69, 70].



Rys. 4. Przykładowa budowa układu do badań sonoelektrochemicznych (a) [63] oraz geometria rozmieszczenia elektrody i źródła dźwięków w takim układzie (b-d) [53]

Takie sonoelektrody zapewniają bardzo szybki transport masy reagenta w przestrzeni przyelektrodowej. Badania są jednak ograniczone do niezbyt wysokich mocy źródeł dźwięków, z reguły nie przekraczających 15 W/cm^2 . Ultradźwięki o wysokiej mocy powodują bowiem niszczenie elektrody.

Grubość warstwy dyfuzyjnej δ zależy od mocy źródła ultradźwięków oraz odległości pomiędzy źródłem fali akustycznej a powierzchnią elektrody. Wpływ tych czynników na procesy redukcji jonów $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ oraz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w roztworze wodnym przedstawia Rys. 5.



Rys. 5. (a) Wpływ mocy źródła fali akustycznej na krzywe chronowoltamperometrycznej redukcji $5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ w wodnym roztworze zawierającym $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ rejestrowane przy użyciu dyskowej elektrody z węgla szklistego GCE ($1,5 \text{ mm}$). Częstość drgań fali akustycznej wynosiła 500 kHz . [61]

(b) Wpływ odległości pomiędzy powierzchnią elektrody a źródłem fali akustycznej przy położeniu naprzeciwległym (*face on*) na krzywe chronowoltamperometryczne redukcji $1 \text{ mM } [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ w wodnym roztworze zawierającym $0,1 \text{ M KCl}$, rejestrowane przy użyciu Pt ($0,5 \text{ mm}$) i szybkości polaryzacji 20 mV/s . Częstość drgań fali akustycznej o mocy 0 (1), 33 (2–4) oraz 5 W/cm^2 (5) wynosiła 20 kHz . [53]

Wzrost mocy źródła ultradźwięków oraz przybliżenie go do powierzchni elektrody powoduje obniżenie parametru δ i w konsekwencji wzrost prądu granicznego. Grubość warstwy dyfuzyjnej, obliczona na podstawie równania (9) dla procesu redukcji jonów, zależy liniowo od odległości pomiędzy powierzchnią elektrody a źródłem ultradźwięków [53]. Na nachylenie tej liniowej zależności wpływa moc źródła fali akustycznej. Obniża się ono wraz ze wzrostem mocy ultradźwięków i dla bardzo wysokich mocy grubość warstwy dyfuzyjnej osiąga graniczną wartość δ_{lim} . W roztworach wodnych ta graniczna grubość warstwy dyfuzyjnej wynosi $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ [53]. Takie zachowanie wynika prawdopodobnie z właściwości rozpuszczalnika i jego ogra-

niczonoj możliwości transformacji energii akustycznej o dużej mocy w energię kinetyczną roztworu.

Na krzywych sonochronowoltamperometrycznych w zakresie potencjałów prądów granicznych obserwuje się występowanie oscylacji (Rys. 3b i 5). Efekt ten obniża dokładność pomiarów elektroanalitycznych. Jest on też źródłem ilościowych informacji o efektach kawitacyjnych w przypowierzchniowej warstwie roztworu [57, 62]. Analiza ładunków odpowiadająca oscylacjom w zakresie potencjałów prądów granicznych pozwala eksperymentalnie oszacować rozmiary pęcherzyków oraz mikroprzepływów tworzących się na powierzchni elektrody [57]. Amplituda oscylacji rośnie wraz ze wzrostem źródła mocy fali akustycznej oraz zmniejszeniem odległości źródła od powierzchni elektrody [62]. Szczególnie duże oscylacje obserwowane są w roztworach o małych lepkościach kinematycznych. Udział prądów oscylacji w rejestrowanych prądach granicznych zależy również od rozmiarów elektrod i jest szczególnie duży dla ultramikroelektrod [71]. Z tego względu ultramikroelektrody stają się szczególnie przydatne przy badaniu procesów kawitacyjnych w przypowierzchniowych warstwach roztworu [66, 72]. Ponadto umożliwiają one obserwacje i analizę procesu gwałtownego zaniku pojedynczego pęcherzyka w pobliżu powierzchni elektrody [66]. Badano też wpływ ciśnienia na przebieg procesów kawitacyjnych na granicy faz elektroda/roztwór [73]. Zgodnie z równaniem (4) podwyższenie ciśnienia hydrostatycznego powinno prowadzić do wzrostu ciśnienia krytycznego, P_K , wymaganego do tworzenia pęcherzyków. Efekt taki obserwowano, gdy gazem wywierającym ciśnienie na powierzchnię cieczy był argon. Zastąpienie go CO_2 prowadzi do drastycznych odchyłeń od zależności przewidzianych równaniem (4). W zakresie wysokich ciśnień obserwuje się nawet obniżenie P_K przy wzroście ciśnienia hydrostatycznego [73]. Zmiany składu roztworu i tworzenie ciekłej fazy dwutlenku węgla oraz zmiany napięcia powierzchniowego są prawdopodobnie odpowiedzialne za obserwowane anomalne zachowanie. Wyniki tych badań pokazują, że roztwory w warunkach bliskich punktu krytycznego mogą być bardzo użyteczne w pomiarach sonoelektrochemicznych.

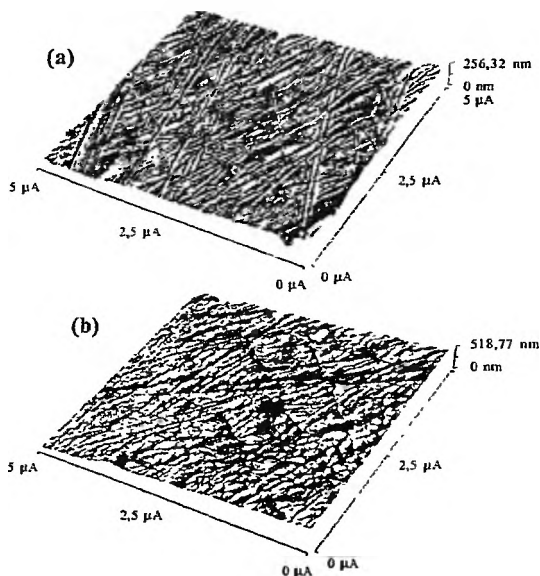
W przeważającej większości pomiary sonoelektrochemiczne prowadzone były w warunkach chronowoltamperometrycznych na elektrodach stacjonarnych o standardowych rozmiarach. Prowadzono również badania wpływu ultradźwięków na wyniki pomiarów chronoamperometrycznych [52] oraz na wyniki uzyskane metodą wirującej elektrody dyskowej [60] i dysku z pierścieniem [74]. Ponadto dokonano pomiarów impedancji faradajowskiej dla układu poddawanego działaniu ultradźwięków [52]. W badaniach wykorzystywano także ultramikroelektrody [66, 72, 75, 76].

2. STAN POWIERZCHNI ELEKTRODY PODDAWANEJ DZIAŁANIU ULTRADŹWIĘKÓW

Ultradźwięki powszechnie są stosowane w laboratoriach i przemyśle do czyszczenia powierzchni faz stałych [8]. W elektrochemii łącznie ultradźwiękowe używa się

w przygotowaniu elektrod stałych do pracy. Wykorzystując właściwości czyszczące fali akustycznej usuwa się z powierzchni elektrod ślady proszków polerujących (na przykład Al_2O_3). Dokładne oczyszczenie powierzchni z obecności tlenku glinu ma duże znaczenie dla badań kinetycznych [77] oraz procesów adsorpcji na powierzchni elektrod stałych [78]. Zagadnienia te są dokładniej omówione w dalszej części pracy. W badaniach bezpośredniego wpływu ultradźwięków na procesy elektrodowe stosuje się fale akustyczne o stosunkowo dużej mocy. W przypadku tych pomiarów należy oczekiwać następujących efektów:

- (i) zmiana struktury powierzchni elektrody,
- (ii) czyszczenie powierzchni elektrody,
- (iii) modyfikacja powierzchni elektrody.



Rys. 6. Wyniki badań techniką AFM powierzchni elektrody złotej przed (a) i po poddaniu jej działaniu ultradźwięków (b) o częstotliwości 500 kHz w czasie 30 min. Moc źródła fali akustycznej wynosiła $1,4 \text{ W/cm}^2$ [63]

Zmiana struktury powierzchni elektrody w strumieniu ultradźwięków jest efektem niekorzystnym. Problem zmian morfologii powierzchniowej elektrod w eksperymentach sonoelektrochemicznych był przedmiotem licznych prac [47, 48, 54, 60, 61, 63]. Skala zmian struktury powierzchni elektrody zależy od warunków eksperymentalnych (mocy źródła fali ultradźwiękowej i odległości pomiędzy powierzchnią elektrody a źródłem ultradźwięków) oraz od rodzaju materiału, z którego zbudowana jest elektroda. Metale twarde takie jak wolfram, pallad czy platyna są mało podatne na wpływ ultradźwięków [47, 48]. Fale akustyczne o dużej mocy powodują jednak niewielkie zmiany morfologiczne powierzchni tych metali [48, 54]. Znacznie bardziej podatne na wpływ ultradźwięków są elektrody zbudowane z metali miękkich, takich

jak złoto, srebro czy miedź lub elektrody z węgla szklanego [47, 48, 63]. Rys. 6 przedstawia zmiany morfologii powierzchni elektrody złotej na skutek działania fal akustycznych o stosunkowo małej mocy $1,4 \text{ W/cm}^2$ [63]. W przypadku materiałów o strukturze warstwowej oraz elektrod proszkowych należy oczekiwać ich łatwego niszczenia w strumieniu ultradźwięków. Ilościową miarą podatności elektrod na wpływ ultradźwięków może być moduł Younga określający sprężystość materiału [48].

Ultradźwięki wpływają na procesy wymiany ładunku sprzężone z adsorpcją reagentów lub produktów reakcji na powierzchni elektrody. Taka adsorpcja często inhibuje procesy przeniesienia ładunku. Poddanie elektrody działaniu ultradźwięków niejednokrotnie przeciwdziała tym niekorzystnym efektom. Obserwowano na przykład przesunięcie potencjału pasywacji elektrody niklowej, poddawanej działaniu fali akustycznej w roztworze alkalicznym, w stronę bardziej ujemnych wartości potencjałów [48]. Podobnie, w warunkach sonoelektrochemicznych obniżeniu ulega wpływ efektu pasywacyjnego towarzyszącego procesowi utleniania $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [48]. Obserwowano również wpływ ultradźwięków na indukowane elektrochemicznie procesy polimeryzacji [61].

Ultradźwięki mogą być również stosowane do modyfikowania powierzchni elektrod. Poddawanie elektrody złotej działaniu ultradźwięków w roztworze zawierającym nanocząstki metalicznego srebra lub miedzi prowadzi do wbudowania tych nanocząstek w warstwę powierzchniową elektrody [47, 79]. W podobny sposób modyfikowano elektrody z węgla szklanego nanocząstkami metalicznego srebra oraz tlenku glinu [47].

3. SONOELEKTROCHEMICZNE OSADZANIE METALI ORAZ INNE PROCESY ELEKTROMETALURGICZNE

Przebieg wielu technologicznie ważnych procesów elektrochemicznych może być modyfikowany ultradźwiękami. Do procesów tych należą między innymi:

- (i) procesy osadzania powłok metalicznych,
- (ii) polerowanie elektrochemiczne,
- (iii) elektrochemiczne powielanie,
- (iv) elektrochemiczne rozpuszczanie metali,
- (v) korozja elektrochemiczna,
- (vi) pasywacja.

Tematyka ta jest bardzo rozległa i ma bogatą literaturę. W tej części pracy ograniczymy się do najważniejszych aspektów badań wpływu ultradźwięków na wymienione procesy. Zainteresowanych tematyką odsyłamy do obszernych prac przeglądowych [36, 80].

Elektrometalurgiczne procesy osadzania powłok metalicznych były historycznie pierwszymi procesami elektrochemicznymi, których przebieg modyfikowany był ultradźwiękami. Ultradźwięki, zmieniając grubość warstwy dyfuzyjnej, wpływają przede wszystkim na szybkość procesu elektroosadzania. Zmniejszają one również gradient

stężenia reagenta na powierzchni elektrody redukując w ten sposób efekt oporu polaryzacji. W przypadku procesu osadzania miedzi [35] z roztworu kwasu siarkowego obserwowano prawie 50-krotny wzrost gęstości prądu granicznego w obecności ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz. Podobne efekty uzyskano dla procesów osadzania złota [35], cynku [81], chromu [82] oraz srebra [83]. Procesom osadzania metali z reguły towarzyszy wydzielanie gazowego wodoru. Proces ten jest niekorzystny ze względów ekonomicznych, gdyż obniża wydajność prądową redukcji jonów metalu. Wpływa on również negatywnie na strukturę osadzanego metalu. W warunkach sonoelektrochemicznych następuje natomiast istotny wzrost wydajności procesu osadzania metalu kosztem procesu wydzielania gazowego wodoru [84, 85]. Pod wpływem efektu kawitacyjnego następuje również szybkie usuwanie pęcherzyków gazu z powierzchni elektrody.

Ultradźwięki powodują zmiany fizykochemicznych właściwości osadów. Badając procesy osadzania szeregu metali (Zn, Sn, Ni [86, 87], Cu [88, 89], Cr [90]) wykazano, że poddanie układu działaniu ultradźwięków prowadzi do zwiększenia gładkości i twardości osadzanych warstw metalicznych. Wynika to z faktu, że w warunkach sonoelektrochemicznych tworzy się drobnoziarnista [32] i mniej porowata [33, 35, 88, 91–92] powłoka metalu.

Ultradźwięki powodują również zmianę składu osadzanych warstw. W otrzymanych elektrochemicznie powłokach stopem żelazowo-niklowym procentowy udział żelaza wynosi 3,5%. W obecności ultradźwięków o częstotliwości 38 kHz następuje podwyższenie udziału żelaza w tym stopie do około 19% [93, 94].

Procesy pokrywania powierzchni cienkimi warstwami metalu przebiegają niejednokrotnie w środowiskach zawierających związki organiczne lub jony nieorganiczne (CN^-), mogące adsorbować się na pokrywanych powierzchniach inhibując procesy tworzenia warstw metalu. Fale akustyczne z powodzeniem przeciwdziałają temu efektowi umożliwiając wydajną redukcję jonów metalu i tworzenie powłoki [95].

Inną bardzo ważną zaletą stosowania ultradźwięków w procesach elektrochemicznego tworzenia powłok metalicznych jest możliwość wyeliminowania z procesu technologicznego silnie toksycznych dla środowiska substancji. Mając to na uwadze opracowano sonoelektrochemiczną metodę osadzania cynku na powierzchniach stalowych bez udziału jonów cyjankowych [96]. Stosowanie ultradźwięków umożliwia też pokrywanie powierzchni cienkimi warstwami metali w wodnych roztworach, takich soli jak Na_3PO_4 , Na_2CO_3 lub Na_3BO_3 , eliminując silnie korozyjne kąpiele kwasowe [97].

Fale ultradźwiękowe znalazły również zastosowanie w procesach elektrochemicznej obróbki metali. Elektrochemiczne polerowanie polega na utlenianiu materiału prądem o dużej gęstości. Na niejednorodnej energetycznie powierzchni procesy utleniania zachodzą preferencyjnie na wystających częściach metalu, prowadząc do wygładzenia jego powierzchni. Procesy te ulegają istotnemu przyspieszeniu w obecności ultradźwięków [98].

Ultradźwięki modyfikują również przebieg procesów elektrochemicznego powielania. Proces ten polega na polaryzacji elektrochemicznej dwóch powierzchni metalicznych, umieszczonych naprzeciwko siebie w odległości kilku milimetrów, prądem o dużej gęstości, rzędu 5 MA/m^2 . Katoda stanowi matrycę, na której najczęściej zachodzi proces wydzielania wodoru. Druga z elektrod ulega anodowemu utlenianiu. Anoda utleniając się przyjmuje kształt matrycy. Tworzenie wodorotlenków jonów metalu powstających w procesie utleniania anody lub innych nierozpuszczalnych w wodzie połączeń kationów metalu z jonami bądź cząsteczkami znajdującymi się w roztworze zakłóca proces elektrochemicznego powielania. Ultradźwięki natomiast, powodując zmianę warunków transportu masy, mogą z powodzeniem usuwać te osady z przestrzeni reakcyjnej [99, 100].

Obserwowano również wpływ ultradźwięków na procesy rozpuszczania metali. Efekt ten zależy istotnie od mechanizmu procesu elektrodowego [101]. Etapem określającym szybkość utleniania żelaza w środowisku zawierającym jony Cl^- oraz SO_4^{2-} jest adsorpcja anionów na powierzchni metalu. W tym przypadku ultradźwięki obniżają szybkość procesu utleniania [101]. Podobne efekty obserwowano dla procesu rozpuszczania złota w roztworze zawierającym jony cyjankowe [102]. Procesy rozpuszczania miedzi i srebra, których prędkość jest kontrolowana szybkością transportu jonów od elektrody w głąb roztworu, ulegają natomiast przyspieszeniu w obecności ultradźwięków [101].

Stosowanie ultradźwięków w celu modyfikacji procesów technologicznych przebiegających na powierzchni elektrod może mieć również szereg niekorzystnych efektów. Gwałtowny zanik pęcherzyków przy powierzchni elektrody i związane z tym efekty cieplne oraz konwekcja roztworu narażają elektrodę na duży stres mechaniczny, erozję oraz ułatwiają przebieg procesów korozyjnych [103–106].

4. ELEKTROSYNTEZA INDUKOWANA ULTRADŹWIĘKAMI

Ultradźwięki są szeroko stosowane w procesach syntezy elektrochemicznej. Mogą one przyspieszać proces elektrosyntezy, umożliwiać selektywny przebieg procesu, zwiększać jego wydajność prądową bądź zmieniać wydajność tworzenia poszczególnych produktów. W Tabeli 1 zestawiono wybrane procesy elektrodowe, których przebieg modyfikowany był ultradźwiękami.

Najwięcej uwagi poświęcono badaniu wpływu ultradźwięków na procesy utleniania anionów karboksylowych (reakcja Kolbego) [37, 107–110]. Oprócz obserwowanego powszechnie procesu przyspieszenia elektrolizy odnotowano również zmianę mechanizmu reakcji [37, 107, 108]. W standardowych warunkach głównym produktem procesu jest dimer R–R. Poddanie elektrody działaniu ultradźwięków prowadzi natomiast do przesunięcia równowagi reakcji w kierunku procesu dwuelektronowego utleniania i tworzenia R–Nu. Tabela 2 podaje wydajności tworzenia poszczególnych produktów procesu utleniania anionu cykloheksanokarboksylowego w układzie poddawanych działaniu ultradźwięków jak również w ich nieobecności [37].

Tabela 1. Sonoelektrochemia wybranych procesów elektrodowych

Rodzaj reakcji	Schemat przebiegu procesu elektrodowego	Efekt ultradźwięków	Lit.
Reakcja Kolbego	$R-COO^- \xrightarrow{-e^-} R-COO^{\cdot-} \xrightarrow{-CO_2} R^{\cdot} \xrightarrow{-e^-} R^+$ $\begin{array}{l} \downarrow \\ R-R \\ \text{alken, alkan} \end{array} \quad \begin{array}{l} \downarrow \\ R-Nu \\ \text{ester, alken} \\ \text{ester, alkohol} \end{array}$	przyspieszają procesy elektrodowe, zwiększają wydajność prądową, zapobiegają osadzeniu produktów na powierzchni elektrody, zmieniają mechanizm reakcji w kierunku procesu dwuelektronowej redukcji	[37, 107–110]
Dimeryzacja chlorku 2-nitrobenzylowego		umożliwiają praktycznie 100% przemianę reagenta w 2,2-dinitrobenzyl, przyspieszają przebieg procesu elektrodowego	[111]
Elektrokatalityczny rozkład 1,2-cis-cyklopentadiolu		wzrost szybkości i wydajności prądowej procesu elektrodowego	[112]
Redukcja aldehydu benzylowego i jego pochodnych		wzrost selektywności procesu elektrodowego (wzrost wydajności procesu jednelektrodowego) oraz podwyższenie szybkości i wydajności prądowej reakcji	[29, 113–116]
Redukcyjne krzewowanie dihalogenków alkilowych		wzrost wydajności prądowej i selektywności procesu elektrodowego	[117]
Tworzenie selenków i tellurków dialkylowych	$2 Se \xrightarrow{+2e^-} Se^{2-} \xrightarrow{2 RX} RSeSeR + 2X^-$ $2 Te \xrightarrow{+2e^-} Te^{2-} \xrightarrow{2 RX} RTeR + 2X^-$ <p>R = $-CH_2-C_6H_5$ X = Cl</p>	ułatwiają redukcję nierozpuszczalnych w środowisku reakcji selenu oraz telluru i zwiększają wydajność prądową procesu	[118]

Mechanizm wpływu ultradźwięków, promujący przebieg procesu dwuelektronowego nie jest do końca wyjaśniony. Prawdopodobnie, w warunkach transportu masy wymuszonego falą akustyczną, rodniki R[•] nie mają możliwości ucieczki z przestrzeni przyelektrodowej i są utleniane do kationów R⁺. Wyników badań Waltona i wsp. [37, 107, 108] nie potwierdzają jednak prace innych zespołów [109, 110]. Fujiwara i wsp. [109] badając procesy utleniania anionów kwasu fenylooctowego oraz bursztynowego nie obserwowali wzrostu wydajności tworzenia dimeru w obecności ul-

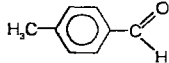
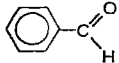
tradźwięków. Podobnie utlenianie kwasu heksanowego, heptanowego oraz laurowego w środowisku emulsyjnym przebiegało zgodnie z mechanizmem jednoelektronowym [110].

Tabela 2. Wpływ ultradźwięków na wydajności tworzenia produktów procesu elektrochemicznego utleniania anionu cykloheksanokarboksyłowego przy gęstości prądu 200 mA/cm² oraz czasu elektrolizy 200 min [37]

Produkt	Wydajność tworzenia [%]	
	bez ultradźwięków	w obecności ultradźwięków
Dicykloheksyl	49,0	7,7
Cykloheksan	1,5	2,6
Cykloheksan	4,5	32,4
Eter cykloheksylometylowy	2,1	34,3
Metylocykloheksanol	17,0	2,5
Cykloheksanol	24,9	6,8
Inne produkty	1,0	12,5

Proces elektroredukcji aldehydu benzoowego może również prowadzić, w zależności od ilości wymienianych elektronów, albo do dimeru albo do alkoholu benzyłowego (Tabela 3).

Tabela 3. Wpływ ultradźwięków na proces redukcji aldehydu benzoowego oraz *p*-metylobenzoowego [39]

Badany reaktant i warunki reakcji	Stosunek wydajności tworzenia dimeru do wydajności tworzenia alkoholu	Wydajność prądowa
 roztwór nie mieszany roztwór mieszany mechanicznie roztwór poddany działaniu ultradźwięków	 0,6 2,5 3,4	 36 63 65
 roztwór nie mieszany roztwór mieszany mechanicznie roztwór poddany działaniu ultradźwięków	 0,0 0,1 >100	 34 74 77

W roztworze nie mieszanym głównym produktem procesu elektronowego jest alkohol benzyłowy. Poddanie układu reakcyjnego działaniu ultradźwięków prowadzi natomiast do zmiany drogi tej reakcji [39]. Następuje podwyższenie wydajności tworzenia dimeru (Tabela 3), który jest końcowym produktem procesu jednoelektronowej redukcji. W wyniku działania ultradźwięków wzrasta także wydajność prądowa procesu elektrodowego. Podobny efekt uzyskuje się również w roztworze mieszanym mechanicznie (Tabela 3). Problem wpływu ultradźwięków na wydajność prądową procesów elektrodowych był szeroko przedyskutowany w pracy Duranta i wsp.

[114]. Wyniki badań sonoelektrochemicznych, szczególnie procesów o znaczeniu przemysłowym, powinny być porównywalne z wynikami uzyskanymi dla roztworów mieszanych mechanicznie. Niejednokrotnie bowiem podobne wydajności prądowe można uzyskać zastępując ultradźwięki mieszałem mechanicznym.

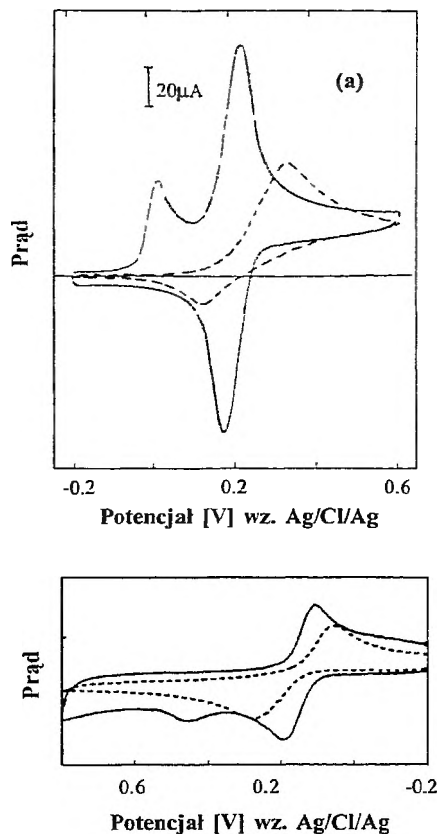
Oprócz procesów wymienionych w Tabeli 1 obserwowano również wpływ ultradźwięków na elektrośyntezę fenylselenenowych i fenylotellurowych pochodnych benzenowych [120, 121], pentaselenobis(pentadienyl)tytanu (II) [122], elektROUTLENIANIA ANIONÓW BUTYLOKSENTANOWYCH [123] oraz tworzenia karboksylowych soli miedzi (II) w procesie anodowego utleniania miedzi w obecności kwasów karboksylowych [124].

Ultradźwięki modyfikują również procesy elektropolimeryzacji [125–130]. Podanie układu działania ultradźwięków umożliwia prowadzenie procesu przy wyższych gęstościach prądu, powodując wzrost wydajności osadzania fazy stałej na powierzchni elektrody [125–130]. Otrzymane sonoelektrochemicznie polimery są morfologicznie bardziej jednorodne oraz posiadają lepsze właściwości mechaniczne [125–127]. W przypadku procesów elektrodowych prowadzących do tworzenia kopolimerów obserwowano wpływ ultradźwięków na skład warstw osadzanych na powierzchni elektrody [128–130].

5. SONOELEKTROCHEMIA W BADANIU KINETYKI I MECHANIZMÓW PROCESÓW ELEKTRODOWYCH

Sonoelektrochemiczne badania kinetyki procesów elektrodowych wymagają uwzględnienia dwóch aspektów: (i) wpływu ultradźwięków na stan powierzchni elektrod oraz (ii) wzrostu szybkości transportu masy. Pierwszy efekt może być wynikiem omawianych wcześniej zmian morfologii powierzchni oraz usuwania zaadsorbowanych zanieczyszczeń z powierzchni elektrody. Wiele uwagi poświęcono badaniom wpływu ultradźwięków na kinetykę procesów elektrodowych przebiegających na elektrodach z węgla szklanego [77, 78, 131–133]. Wyniki badań zespołu Kuwany [77, 131–133] wskazują na obniżenie katalitycznej aktywności tych elektrod w stosunku do procesów elektROUTLENIANIA szeregu związków organicznych (Rys. 7a). Efekt ten jest wynikiem usunięcia z powierzchni elektrod węglowych cząstek tlenku glinu stosowanego do polerowania powierzchni elektrod i wykazującego elektrokatalityczną aktywność. Coury Jr. i wsp. [78] zaobserwowali natomiast, że czyszczenie powierzchni elektrody przy użyciu fali akustycznej, zarówno z cząstek materiału polerującego jak i warstwy pyłu węglowego może prowadzić do znacznego podwyższenia szybkości wymiany ładunku w heterogennych układach redoks. Rys. 7b przedstawia chronowoltamperometryczne krzywe utleniania 4-metylokatecholu na elektrodzie z węgla szklanego oczyszczonej za pomocą ultradźwięków oraz na elektrodzie nie poddanej działaniu fali akustycznej. Bardzo istotny jest dobór środowiska, w którym elektroda poddawana jest działaniu ultradźwięków. Najlepsze wyniki uzyskano stosując jako rozpuszczalnik dioksan [78]. W środowisku tym fala dźwiękowa

bardzo efektywnie czyści powierzchnię elektrody nie powodując istotnych zmian morfologicznych.



Rys. 7. (a) Krzywe chronowoltamperometryczne utleniania mieszaniny zawierającej 1 mM katecholu i 1 mM kwasu askorbinowego w buforze fosforanowym o pH 7 rejestrowane przy użyciu elektrody z węgla szklanego o powierzchni $0,071 \text{ cm}^2$ poddanej (linia przerywana) oraz niepoddanej (linia ciągła) działaniu ultradźwięków. Szybkość zmian potencjału wynosiła $0,1 \text{ V/s}$. [77]

(b) Krzywe chronowoltamperometryczne utleniania 4-metylokatecholu w $0,5 \text{ M KCl}$ na elektrodzie węglowej o promieniu $1,5 \text{ mm}$ poddanej działaniu ultradźwięków w dioksanie (linia ciągła) oraz na świeżo polerowanej elektrodzie nie poddanej działaniu ultradźwięków (linia przerywana) [78]

Badania kinetyki procesów elektrodowych wymagają stosowania technik umożliwiających szybki transport reagenta do powierzchni elektrody. W takich warunkach kinetyka procesu elektrodowego limitowana jest szybkością wymiany ładunku oraz możliwe jest wyznaczenie parametrów kinetycznych (stałej szybkości i współczynnika przejścia procesu). W przypadku technik hydrodynamicznych, do których zaliczyć można sonoelektrochemię, wzrost szybkości transportu masy do powierzchni elektrody osiągany jest na drodze konwekcji. Równanie (9) opisuje prąd graniczny obserwowany w tych warunkach. W klasycznych technikach hydrodynamicznych, takich jak wirująca elektroda dyskowa, wirująca elektroda hemisferyczna, technika

stacjonarnej elektrody dyskowej umieszczonej w laminarnym przepływie, możliwe jest wyrażenie parametru δ za pomocą matematycznego równania [134]. Grubość warstwy dyfuzyjnej zależy od parametru kinetycznego danej metody hydrodynamicznej (na przykład kątovej szybkości wirowania elektrody ω w przypadku techniki wirującego dysku), a tym samym od szybkości transportu reagenta do powierzchni elektrody. W warunkach sonoelektrochemicznych na transport reagentów wpływa jednak wiele czynników (geometria układu pomiarowego, odległość źródła dźwięku od powierzchni elektrody) utrudniających matematyczny opis parametru δ . Wartości δ uzyskane na podstawie analizy prądów granicznych pozwalają na porównanie szybkości transportu reagenta w danych warunkach sonoelektrochemicznych z szybkościami odpowiadającymi innym technikom hydrodynamicznym [54, 60, 61, 77]. Przykładowe wyniki takiej analizy przedstawiono w Tabeli 4. Wartościom współczynnika transportu masy, obliczonego na podstawie analizy sonoelektrochemicznych prądów granicznych, odpowiadają hipotetyczne wartości wirowania elektrody dyskowej. Pokazują one, że w obecności ultradźwięków bardzo istotnie wzrasta szybkość transportu reagenta do powierzchni elektrody. Graniczna wartość parametru ω , przy której obserwowany jest laminarny ruch roztworu w pobliżu powierzchni elektrody dyskowej wynosi około 1000 obrotów na sekundę [135]. Stosowanie ultradźwięków pozwala zatem prowadzić badania przy znacznie wyższych szybkościach transportu reagenta. Warto również podkreślić, że podana w Tabeli 4 maksymalna wartość współczynnika transportu masy w warunkach sonoelektrochemicznych odpowiada współczynnikiowi transportu masy, jaki byłby obserwowany w voltamperometrycznych warunkach stacjonarnych dla dyskowej ultramikroelektrody o promieniu około 2 μm .

Tabela 4. Szybkości transportu masy (m_t) wyznaczone na podstawie analizy granicznych prądów rejestrowanych w warunkach sonoelektrochemicznych oraz odpowiadające im hipotetyczne wartości szybkości wirowania elektrody dyskowej (ω). Częstość drgań fali akustycznej wynosiła 500 kHz, a odległość pomiędzy elektrodą a umieszczonym naprzeciwko źródłem ultradźwięków 5 cm [61]

Moc źródła ultradźwięków [wat]	6	12	20	24	30	36
$m_t \cdot 10^2$ [cm s^{-1}]	0,47	0,95	1,63	1,87	2,46	3,15
ω [s^{-1}]	159	652	1919	2526	4372	7168

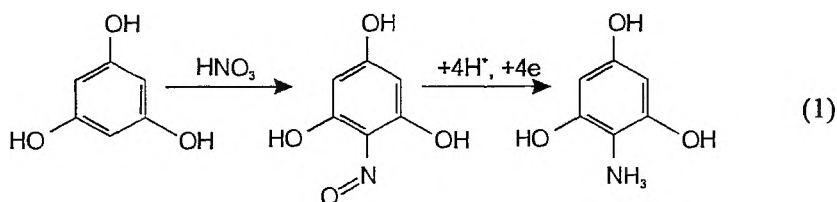
Technikę sonoelektrochemiczną stosowano przy badaniu kinetyki wymiany ładunku w układach ferrocen^{0/+} i Ru(NH₃)₆^{3+/2+} [136], IrCl₆^{2-/3-} i Fe^{3+/2+} [137, 138] oraz Fe(CN)₆^{2-/3-} [138]. Badania procesów wymiany ładunku w układach Fe^{3+/2+} i Fe(CN)₆^{2-/3-} pokazały [138], że w obecności ultradźwięków wzrasta szybkość reakcji elektrodowej. Efekt ten związany jest prawdopodobnie z lokalnym wzrostem temperatury przy powierzchni elektrody na skutek efektu kawitacyjnego.

Sonoelektrochemia stosowana była też w badaniu kinetyki reakcji chemicznych sprzężonych z procesem heterogennej wymiany ładunku [139]. Ultradźwięki mogą również generować rodniki biorące następnie udział w procesie elektrodowym. Compton i wsp. badali wpływ rodników hydroksylowych powstających przy udziale ultra-

dźwięków na procesy elektroredukcji $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ [140] oraz fluoresceiny [141]. Obserwowano również wpływ ultradźwięków na przebieg procesu redukcji chlorku bis(cyklopentadienylo)molibdenu [142]. W normalnych warunkach związek ten ulega 1-elektronowemu odwracalnemu utlenieniu. Ultradźwięki powodują natomiast rodnikową dysocjację produktu procesu elektrodowego i następują reakcją dysproporcjonowania.

6. ZASTOSOWANIE SONOELEKTROCHEMII W ELEKTROANALIZIE CHEMICZNEJ

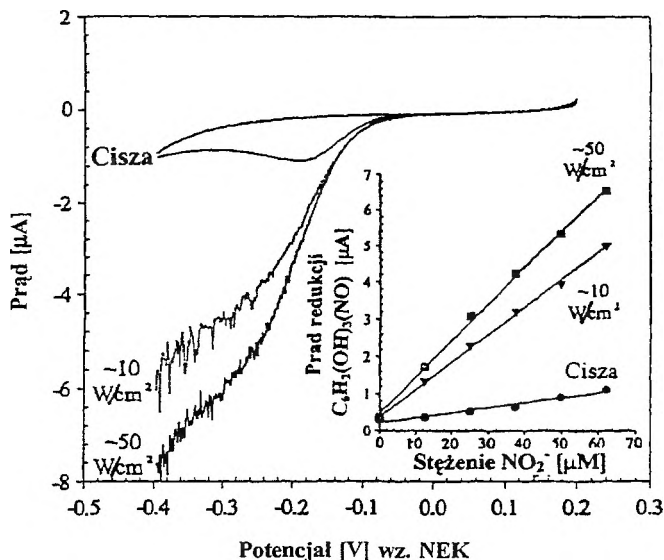
W ostatnim czasie obserwuje się wzrost zainteresowania sonoelektrochemicznymi badaniami o charakterze analitycznym [42]. Poddanie elektrody działaniu ultradźwięków może w korzystny sposób wpłynąć na oznaczanie ilościowe elektroaktywnych substancji. Wzrost prędkości transportu masy przyspiesza bowiem istotnie czas pomiaru w metodach wymagających długiego czasu zateżenia reagenta na powierzchni elektrody oraz podwyższa rejestrowane sygnały analityczne, zwiększając czułość metody. Efekty kawitacyjne mogą natomiast przeciwdziałać pasywacji elektrody i blokowaniu procesów wymiany ładunku, umożliwiając pomiary elektroanalityczne w naturalnych środowiskach. Na Rys. 8 przedstawiono wpływ ultradźwięków na oznaczanie jonów azotanowych (III) [143]. Elektrochemiczna metoda oznaczania tych jonów opiera się na następującym procesie:



Ultradźwięki powodują znaczący wzrost sygnału redukcji nitrozopochodnej 1,3,5-trihydroksybenzenu co prowadzi do bardzo istotnego podwyższenia czułości oznaczania.

W analitycznych pomiarach sonoelektrochemicznych szczególną rolę odgrywa odpowiedni dobór elektrody i przygotowanie jej do oznaczeń. Najmniej kłopotu sprawia stosowanie stałych elektrod stosunkowo odpornych na wpływ ultradźwięków. Wiele uwagi poświęcono jednak badaniom możliwości używania cienkowarstwowych elektrod rtęciowych. Duży stosunek powierzchni elektrody do jej objętości zwiększa czułość oraz rozdzielczość sygnałów oznaczania metali na drodze ich wstępnego zateżenia w warstwie rtęci. W warunkach sonoelektrochemicznych elektrody te wykazują jednak małą trwałość mechaniczną [144]. Pokazano jednak, że przy niezbyt wysokich mocach źródła ultradźwięków, z powodzeniem można używać za-

równie elektrod platynowych [145–147] jak i elektrod z węgla szklanego [148] pokrytych cienką warstwą rtęci. W celu podwyższenia trwałości warstw rtęciowych stosowano również elektrody o różnych podłożach (węgiel szklany, platyna, iryd) modyfikowanych polipirolelem lub jego pochodnymi [149] oraz nafionem [45, 150–154].

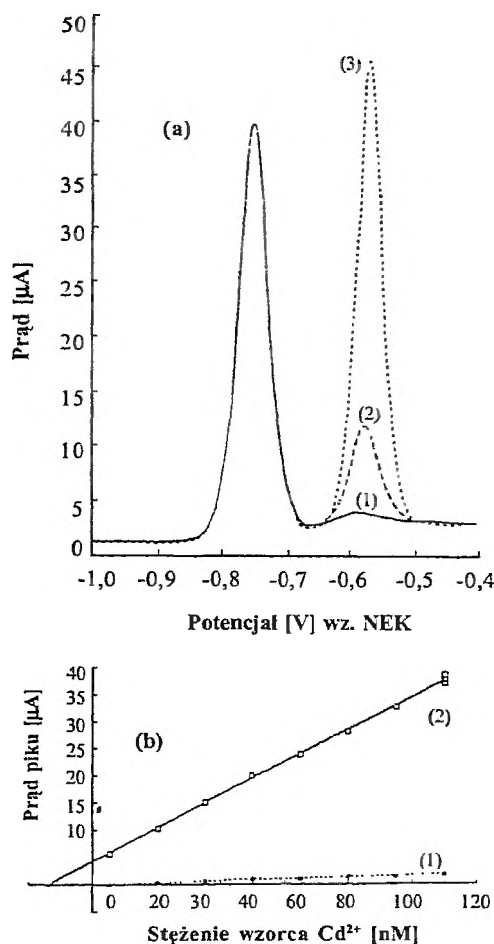


Rys. 8. Wpływ ultradźwięków na chronowoltamperometryczne krzywe redukcji 62 mM 1,3,5-trihydroksy-4-nitrozobenzenu tworzącego się w wyniku reakcji jonów azotanowych(III) z 1,3,5-trihydroksybenzenem w środowisku kwaśnym oraz krzywe zależności wysokości analitycznego sygnału prądowego od stężenia jonów azotanowych (III) [143]

Warstwa rtęci osadzona na takim podłożu wykazuje znacznie większą odporność na działanie efektów kawitacyjnych. Cienkowarstwowe elektrody rtęciowe o podłożach modyfikowanych polipirolelem lub nafionem stosowano do równoczesnego oznaczania kadmu i ołowiu metodą chronowoltamperometrii fali prostokątnej ze wstępnym załączeniem [45, 149, 150]. Podwyższenie trwałości warstwy rtęci w tym przypadku prowadzi do bardzo znacznego wzrostu czułości oznaczania (Rys. 9). Compton i wsp. [151, 152] zajmowali się teoretycznym opisem procesów utleniania załączonego metalu w cienkiej warstwie rtęci w warunkach hydrodynamicznych. Zaproponowany model poprawnie opisuje procesy utleniania przebiegające w warunkach sono-elektrochemicznych przy bardzo małych grubościach warstwy dyfuzyjnej [152]. Badania pokazują, że dominujący udział w zmniejszeniu grubości warstwy dyfuzyjnej ma efekt przyspieszenia konwekcji reagenta do powierzchni elektrody pod wpływem przemieszczającej się fali dźwiękowej.

W przypadku metod wykorzystujących procesy adsorpcji do załączenia reagenta konieczna jest wstępna modyfikacja powierzchni elektrody. Na wybranych przykładach oznaczania kationów metali oraz związków organicznych metodą adsorpcyjnej

stripingowej chronowoltamperometrii pokazano [155, 156], że odpowiedni dobór materiału elektrody oraz modyfikatora pozwala na prowadzenie analiz w warunkach sonoelektrochemicznych. Szczególną zaletą stosowania ultradźwięków w tych oznaczeniach jest skrócenie czasu akumulacji reagenta na powierzchni elektrody. W analizie sonoelektrochemicznej wykorzystywane mogą też być elektrody pokryte porowatymi warstwami metali [157].



Rys. 9. (a) Krzywe utleniania ołowiu i kadmu z warstwy rtęci osadzonej na elektrodzie z węgla szklanego modyfikowanej nafionem rejestrowane metodą chronowoltamperometrii fali prostokątnej w 0,1 M buforze octanowym o pH 4,60 zawierającym 110 nM Cd²⁺, 82 mM Hg²⁺ oraz (1) 8,7 nM, (2) 47,4 nM i 124,6 nM (3) Pb²⁺. Potencjał osadzania wynosił -1,25 V (względem NEK), a czas osadzania 30 s. Elektrode poddawano działaniu ultradźwięków o mocy 20 W/cm², a odległość pomiędzy źródłem ultradźwięków a powierzchnią elektrody była równa 10 mm. Amplituda pulsu potencjału wynosiła 25 mV, a częstotliwość 50 Hz [150]

(b) Zależność prądu pikowego od ilości dodanych jonów Cd²⁺ uzyskane dla cienkowarstwowej elektrody rtęciowej o podłożu z węgla szklanego (1) oraz o podłożu z węgla szklanego modyfikowanego nafionem (2) uzyskane dla 0,1 M buforu octanowego o pH 4,60 zawierającego 82 mM Hg²⁺.

Pozostałe parametry takie jak na rys. 9a [150]

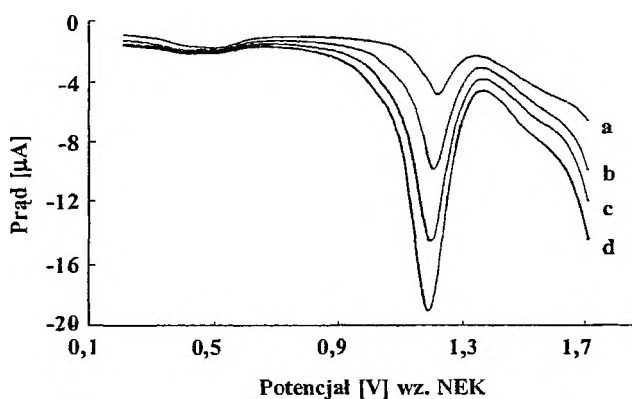
Szczególnie przydatna do badań sonoelektrochemicznych jest elektroda diamentowa domieszkowana borem [158–162]. Elektroda ta umożliwia prowadzenie badań w stosunkowo szerokim zakresie potencjałów (~3,5 V), charakteryzuje się niskim prądem tła i bardzo wysoką wytrzymałością mechaniczną. Wykorzystywano ją do sonoelektrochemicznego oznaczania srebra [158], ołowiu w osadach rzecznych [159], manganu w ekstrakcie z herbaty [160], składu stopów miedzi [161] oraz silnie trującego 4-chlorofenolu [162].

Tabela 5. Sonoelektrochemiczne metody oznaczeń w materiałach naturalnych

Oznaczana substancja materiał	Elektroda	Technika elektrochemiczna	Uwagi	Lit.
ołów w benzynie	cienkowarstwowa elektroda rtęciowa o podłożu platynowym	strippingowa anodowa chronowoltamperometria	ołów zateżany w materiale elektrody w postaci amalgamatu	[146]
ołów w winie	cienkowarstwowa elektroda rtęciowa o podłożu platynowym	strippingowa anodowa chronowoltamperometria	ołów zateżany w materiale elektrody w postaci amalgamatu	[147]
ołów w osadzie rzeczonym	elektroda diamentowa domieszkowana borem	strippingowa katodowa woltamperometria fali prostokątnej	ołów zateżany na powierzchni elektrody w postaci PbO ₂ granica detekcji: 3 μM zakres oznaczania: 3–100 μM	[159]
ołów w stopie Cu–Pb	elektroda diamentowa domieszkowana borem	strippingowa katodowa woltamperometria fali prostokątnej	ołów zateżany na powierzchni elektrody w postaci PbO ₂ granica detekcji: 1,6 nM	[149]
kadm w obecności związków powierzchniowo aktywnych	cienkowarstwowa elektroda rtęciowa o podłożu z węgla szklanego	strippingowa anodowa woltamperometria fali prostokątnej	liniowa zależność sygnału od stężenia Cd ²⁺ w zakresie 0,05–4 μM przy maksymalnym stężeniu Tritonu X-100 równym 10 μg/ml	[148]
mangan w ekstrakcie herbaty	elektroda diamentowa domieszkowana borem	strippingowa katodowa pulsowa woltamperometria fali prostokątnej	mangan zateżany na powierzchni elektrody w postaci MnO ₂ granica detekcji: 0,01 nM zakres oznaczania: 0,01 nM–0,30 μM	[160]
miedź we krwi	elektroda z węgla szklanego	strippingowa anodowa woltamperometria fali prostokątnej	miedź zateżana na powierzchni elektrody w postaci metalicznej	[163]
miedź i ołów w skrzelach ryby	elektroda z węgla szklanego	strippingowa anodowa woltamperometria fali prostokątnej	miedź i ołów zateżane na powierzchni elektrody w postaci metalicznej	[164]
miedź w piwie	elektroda z węgla szklanego	strippingowa anodowa woltamperometria fali prostokątnej	miedź zateżana na powierzchni elektrody w postaci metalicznej	[165]
kwask askorbinowy w napojach	elektroda platynowa	chronowoltamperometria	bezpośrednia redukcja analitu	[166, 167]

Efekty hydroakustyczne oraz kawitacyjne, towarzyszące rozchodzeniu się fali akustycznej w układzie heterogennym, pozwalają również na akumulację reagenta na drodze mechanicznego wbudowania cząstek fazy stałej obecnej w roztworze w warstwę powierzchniową elektrody. Zateżony w ten sposób analit może być następnie oznaczany elektrochemicznie. Technikę tę zastosowano do oznaczania cząstek miedzi rozproszonych w fazach ciekłych [79].

Jedną z najistotniejszych zalet sonoelektrochemii jest możliwość prowadzenia oznaczeń w naturalnych materiałach bez konieczności wydzielania oznaczanej substancji z analizowanego materiału. W Tabeli 5 zestawiono przykłady takich oznaczeń. Na uwagę zasługują metody oznaczania ołowiu w benzynie [146], winie [147] i osadzie rzeczonym [159], miedzi we krwi [163] i w piwie [165] oraz kwasu askorbinoowego w napojach [166, 167]. Pasywacja elektrod uniemożliwia stosowanie tradycyjnych technik do oznaczeń w tych środowiskach. Wymagane jest wstępne wydzielenie analitu bądź też usunięcie ze środowiska związków organicznych pasywujących elektrodę. Ultradźwięki, przeciwdziałając adsorpcji, pozwalają prowadzić bezpośrednie pomiary elektrochemiczne w tych środowiskach. W oznaczeniach tych stosowano zazwyczaj metodę dodatku wzorca. Przykładowe wyniki badania zawartości ołowiu w osadzie rzeczonym przedstawiono na Rys. 10 [159].



Rys. 10. Oznaczanie ołowiu w osadzie rzeczonym metodą strippingowej katodowej woltamperometrii fali prostokątnej. Badana analiza (a) oraz krzywe uzyskane po dodaniu 1 mM (b), 2 mM (c) i 3 mM (d) jonów Pb^{2+} . Ołów osadzony był na powierzchni elektrody diamentowej domieszkowanej borem w postaci PbO , przy potencjale $+5,0$ V przez 60 s. Częstość drgań ultradźwięków wynosiła 20 kHz, a ich moc 14 W/cm². Częstość fali prostokątnej równa była 50 Hz, a jej amplituda 100 mV [158]

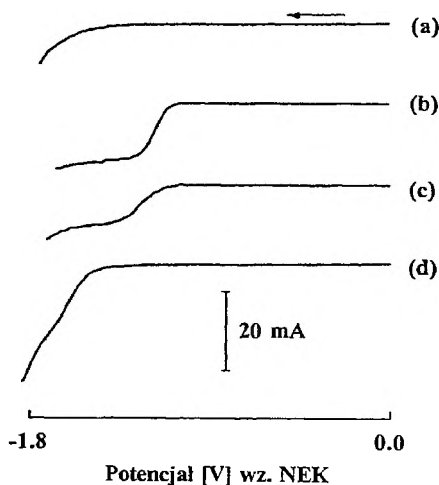
Podjęto również próby wykorzystania sonoelektrochemii do oznaczania związków aktywnych biologicznie [44, 166–170]. Opracowano bardzo czułe metody oznaczania kwasu 5-aminosalicylowego [168] oraz szeregu nukleozydów i nukleotydów [44, 170]. Obserwowano również, że aktywacja powierzchni elektrody ultradźwiękami wpływa korzystnie na oznaczanie kwasu askorbinoowego przy użyciu elektrody platynowej [166]. Napotkano jednak na poważne przeszkody w sonoelektrochemicznym badaniu metaloprotein [169]. Pomiary te wymagają stosowania elektrod mody-

fikowanych mono- lub poliwarstwami związków organicznych lub metaloorganicznych, które w warunkach sonoelektrochemicznych ulegają zniszczeniu.

Wykorzystanie sonoelektrochemii w analityce niesie ogromnie wiele korzyści i można oczekiwać dalszego istotnego postępu w tej dziedzinie badań.

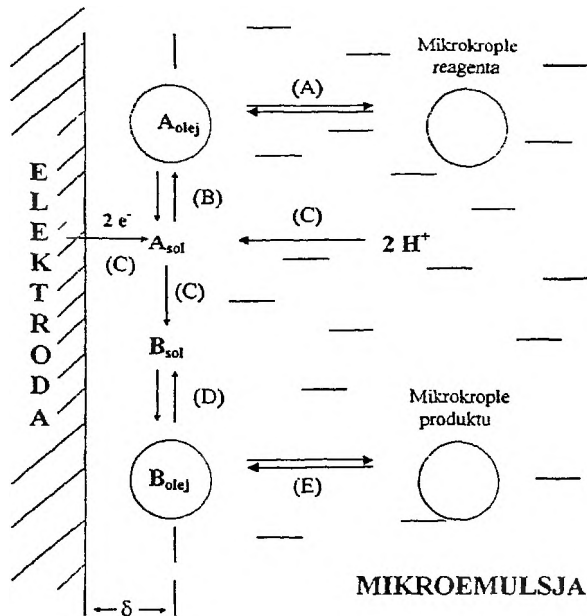
7. INNE PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA SONOELEKTROCHEMII

Spośród szeregu innych praktycznych zastosowań sonoelektrochemii należy przede wszystkim podkreślić wykorzystanie tej techniki w badaniach układów emulsyjnych. W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w badaniach właściwości elektrochemicznych układów dyspersyjnych [171, 172]. Klasyczne techniki elektrochemiczne pozwalają na badania trwałych układów dyspersyjnych. W przypadku emulsji wymagane jest stosowanie stabilizujących związków powierzchniowo aktywnych. Z reguły jednak związki takie adsorbują się na powierzchni elektrody modyfikując przebieg procesów wymiany ładunku. Użycie ultradźwięków umożliwia natomiast badanie dwufazowych układów woda/rozpuszczalnik organiczny bez konieczności stabilizacji emulsji związkami powierzchniowo czynnymi. Efekty kawitacyjne przebiegające na granicy faz rozdzielającej dwa ośrodki ciekłe powodują homogenizację mieszaniny. Faza organiczna tworzy mikrokrople rozproszone w fazie wodnej. W obecności ultradźwięków układ taki wykazuje stabilne właściwości fizykochemiczne. Fala akustyczna zapewnia również szybki transport mikrokropeli fazy organicznej do powierzchni elektrody.



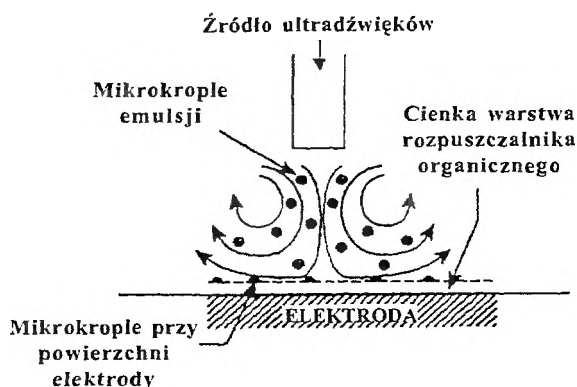
Rys. 11. Krzywe chronowoltamperometryczne rejestrowane w emulsjach generowanych ultradźwiękami przy użyciu elektrody z węgla szklanego o średnicy 3 mm i szybkości zmian potencjału 100 mV/s. Skład roztworów: (a) 20 ml 1 M $MgCl_2$ w wodzie oraz dodatkowo 10 ml fumaranu dimetylu (b), 10 ml malcjanu dietylu (c) i 10 ml cykloheksano-2-en-1-onu (d). Moc źródła dźwięków wynosiła 150 W/cm² [173]

Rys. 11 przedstawia wyniki badań redukcji emulsji szeregu estrów nienasyconych kwasów karboksylowych w warunkach sonoelektrochemicznych [173]. Mechanizm procesów elektrodowych przebiegających w tych układach przedstawiono schematycznie na Rys. 12. Powstające pod wpływem ultradźwięków mikrokrople organicznego reagenta są transportowane przy udziale fali akustycznej do warstwy dyfuzyjnej (A). W wyniku ustalającej się na powierzchni elektrody równowagi w warstwie reakcyjnej generowany jest depolaryzator (B) biorący udział w procesie wymiany ładunku. Z reguły procesy elektrodowe sprzężone są z reakcjami chemicznymi prowadzącymi do tworzenia końcowego produktu (C). Badane kwasy ulegały na przykład procesom elektrochemicznego uwodornienia [173].



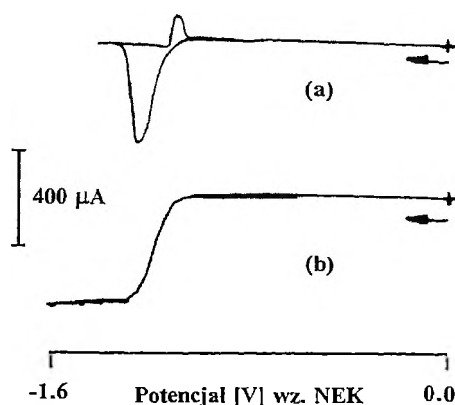
Rys. 12. Mechanizm procesów elektrodowych w generowanej ultradźwiękami mikroemulsji

Następnie produkty procesu elektrodowego ulegają agregacji (D) i w postaci mikrokropeli usuwane są z powierzchni elektrody (E). Badano również procesy utleniania kwasów karboksylowych (synteza Kolbego) w układach emulsyjnych generowanych ultradźwiękami [174]. Uzyskiwano wysoką wydajność tworzenia produktu. Obserwowano, że w przeciwieństwie do syntezy prowadzonej w konwencjonalnych warunkach, przebieg procesów elektrodowych w emulsji generowanej ultradźwiękami jest niezależny od materiału stosowanej elektrody. Mikroemulsje stabilizowane ultradźwiękami stosowano również przy elektrosyntezie związków nierozpuszczalnych w wodzie z rozpuszczalnych substratów [175, 176]. Produkt procesu elektrodowego, na przykład *leuco*-zieleń metylenowa powstająca w procesie redukcji zieleni metylenowej, jest ekstrahowany do fazy organicznej emulsji i nie powoduje pasywacji elektrody.



Rys. 13. Schematyczny obraz tworzenia warstwy rozpuszczalnika organicznego na powierzchni elektrody z mikrokropeł emulsji generowanej ultradźwiękami

W generowanych ultradźwiękami emulsjach na powierzchni elektrody tworzy się warstwa rozpuszczalnika organicznego (Rys. 13), mogąca ekstrahować reagenty z fazy wodnej. Na Rys. 14 porównano krzywe redukcji jonów kobaltocenianowych rejestrowane w warunkach sonoelektrochemicznych w fazie wodnej (a) oraz po ekstrakcji do warstwy rozpuszczalnika organicznego w układzie emulsyjnym woda/1-oktanol (b) [177]. W fazie wodnej tworzący się w procesie elektrodowym kobaltocen osadza się na powierzchni elektrody blokując procesy wymiany elektronu. W środowisku emulsyjnym obserwowana jest natomiast odwracalna wymiana ładunku w układzie $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^{+0}$. Pokazano również, że emulsje generowane ultradźwiękami mogą być wykorzystywane w analizie ilościowej układów nierozpuszczalnych w wodzie, na przykład przy ilościowym oznaczaniu ołowiu w benzynie [146] oraz siarczków [178].



Rys. 14. Cykliczne sonochronowoltamperometryczne krzywe redukcji 0,9 mM jonów kobaltocenianowych w wodnym 0,1 M KCl (a) i emulsji woda/1-oktanol zawierającej 0,1 M KCl (b) rejestrowane przy użyciu dyskowej elektrody z węgla szklatego o średnicy 3 mm i przy szybkości polaryzacji 100 mV/s. Moc źródła ultradźwięków wynosiła 280 W/cm² [175]

W ostatnich latach gwałtownie rozwija się nanotechnologia [179, 180]. Przedmiotem zainteresowania tej nowej dziedziny badań są układy cząstek o wymiarach nanometrów. Wiele uwagi poświęca się opracowaniu metod otrzymywania nanocząstek o określonych rozmiarach i właściwościach. Reisse i wsp. pokazali [181–183], że procesy elektroosadzania przebiegające w warunkach sonoelektrochemii pulsowej prowadzą do powstawania drobnoziarnistych, krystalicznych osadów na powierzchni elektrod. Opierając się na wynikach tych badań opracowano sonoelektrochemiczne metody tworzenia nanocząstek srebra [184, 185], CdSe [186] oraz PbSe [187]. Synchronizacja pulsu prądowego oraz ultradźwiękowego pozwala na natychmiastowe usunięcie z powierzchni elektrody załączków krystalizacji nowej fazy stałej. Obecne w roztworze substancje stabilizujące ulegają chemicznej adsorpcji na powierzchni nanocząstek przeciwdziałając ich agregacji. Odpowiedni dobór warunków reakcji pozwala na tworzenie nanocząstek o odpowiednich rozmiarach i kształtach. Rys. 15 przedstawia sferyczne nanocząstki srebra tworzone w wyniku pulsowej sonoelektrochemicznej redukcji roztworu azotanu srebra.



Rys. 15. Zdjęcie nanocząstek srebra otrzymanych w procesie sonoelektrochemicznej redukcji emulsji AgBr wykonane techniką transmisyjnej skaningowej mikroskopii elektronowej [185]

Ultradźwięki wpływają też na procesy indukowanej elektrochemicznie luminescencji [108, 188, 189]. W obecności ultradźwięków emisja promieniowania towarzysząca procesom utleniania chlorku tri-(2,2'-bipirydyna)rutenu(II), luminolu, 1-aminopyrenu oraz szeregu kwasów arylokarboksylowych ulega istotnemu wzmocnieniu. Redukcja efektu pasywacji elektrody powoduje, że procesy sonoelektroche-

moluminescencji cechuje duża stabilność i odtwarzalność. W warunkach sonoelektrochemicznych procesy luminescencji mogą przebiegać też przy niższych nadpotencjałach elektrod.

Pokazano również, że elektrody diamentowe modyfikowane tlenkami srebra [190] i ołowiu [191] wykazują katalityczne właściwości w warunkach sonoelektrochemicznych. Wykorzystywano je również przy badaniu procesów redukcji tlenu w warunkach gwałtownego transportu masy, prowadzącego do tworzenia H_2O_2 [192, 193]. Stosowano je również w sonoelektrochemicznych badaniach z udziałem makrocząsteczek o niskich wartościach współczynnika dyfuzji [194].

Zarówno procesy syntezy jak i podstawowe badania elektrochemiczne wymagają niejednokrotnie stosowania krytycznych warunków takich jak niskie temperatury, czy wysokie ciśnienia. Badając reakcje elektrodowe w środowiskach ciekłego amoniaku w niskich temperaturach pokazano [111, 195, 196], że przyspieszenie transportu masy w warunkach sonoelektrochemicznych wpływa korzystnie na szybkość i wydajność procesów elektrodowych w tych układach. Pomiarzy w wysokich ciśnieniach dostarczają natomiast informacji o procesach kawitacyjnych zachodzących na powierzchni elektrod [73]. Badania sonoelektrochemiczne możliwe są również w ośrodkach o dużych opornościach [71].

PODSUMOWANIE

Poddanie układu elektrochemicznego działaniu ultradźwięków stwarza niejednokrotnie bardzo korzystne warunki do badania przebiegu procesów elektrodowych. Ultradźwięki powodują przede wszystkim ogromny wzrost szybkości transportu masy do powierzchni elektrody. Efekt ten jest wynikiem rozchodzenia się fali akustycznej w środowisku ciekłym oraz procesów kawitacyjnych i powstawania mikroprzepływów na granicy dwóch faz. Efekty kawitacyjne są dodatkowo odpowiedzialne za oczyszczanie elektrody ze związków adsorbujących się na jej powierzchni i przeciwdziałaniu procesom pasywacji elektrody.

Znaczący postęp w sonoelektrochemii dokonał się w przeciągu ostatnich 10-ciu lat. Ultradźwięki znalazły zastosowanie w szeregu działach elektrochemii. Są one powszechnie stosowane w elektrometalurgii, elektrosyntezie, analizie elektrochemicznej. Wykorzystuje się je do badań kinetyki i mechanizmów procesów elektrodowych. Sonoelektrochemia jest również bardzo przydatna w pomiarach prowadzonych w niedogodnych dla klasycznych technik elektrochemicznych warunkach, takich jak środowiska emulsyjne, niskie temperatury, wysokie ciśnienia czy roztwory o dużych opornościach.

Mimo ogromnego postępu, jaki dokonał się w badaniach wpływu ultradźwięków na przebieg procesów elektrodowych i ich zastosowania w elektrochemii, szereg problemów wymaga ciągle głębszego poznania. Efekty sonoelektrochemiczne zależą od szeregu czynników, takich jak właściwości roztworu, geometria układu pomiarowego, moc i częstość drgań fali akustycznej. Uwzględnienie ich w opisie ilościowym

procesu elektrodowego jest bardzo trudne. Z tego względu analiza wyników pomiarów sonoelektrochemicznych oparta jest na półempirycznym modelu warstwy reakcyjnej.

Oprócz wspomnianych efektów przyspieszenia transportu masy do powierzchni elektrody można oczekiwać szeregu innych procesów modyfikujących przebieg procesów elektrodowych i utrudniających interpretacje oraz ilościowy opis wyników. Ultradźwięki o wysokiej mocy bardzo często powodują zmiany morfologii powierzchni elektrody. Mogą one też generować w układzie badanym rodniki, biorące następnie udział w reakcjach z substratami bądź produktami procesu elektrodowego. Efekty kawitacyjne prowadzą do lokalnego wzrostu temperatury przy powierzchni elektrody, co ma szczególne znaczenie przy analizie kinetyki procesów elektrodowych. Opisane efekty mogą być również przyczyną sprzecznych wyników i wniosków w przypadku niektórych badań sonoelektrochemicznych, jak na przykład opisanego dokładniej w tej pracy wpływu ultradźwięków na przebieg reakcji Kolbego.

Mimo tych niedogodności i trudności w dokładnym matematycznym opisie wpływu ultradźwięków na reakcje elektrodowe, korzyści jakie niesie zastosowanie sonoelektrochemii są tak duże, że można oczekiwać dalszego wzrostu zainteresowania i rozwoju tej techniki.

Praca została sfinansowana w ramach projektu badawczego KBN nr 3T09A 182 19

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Sonochemistry, Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood Ltd, New York 1988.
- [2] J. Luche, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 3, JAI Press Ltd., London 1993, 85.
- [3] O.V. Abramov, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 2, JAI Press Ltd., London 1991, 135.
- [4] P. Kruus, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 2, JAI Press Ltd., London 1991, 1.
- [5] L. Walker, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 2, JAI Press Ltd., London 1991, 125.
- [6] L. Senapati, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 2, JAI Press Ltd., London 1991, 187.
- [7] J.-F. Ding, J.-P. Xie, G.A. Attenborough, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 5, JAI Press Ltd., London 1999, 249.
- [8] P. Boudjouk, *Ultrasounds: Its Chemical, Physical and Biological Effects*, K.S. Suslick (ed.), VCH Weinheim 1988.
- [9] S. Folger, D. Barnes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1968, 7, 222.
- [10] D.S. Kristol, H. Klotz, R.C. Parker, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 2, 907.
- [11] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1980, 1135.
- [12] K. Makino, M.M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1369.
- [13] A. Hanglein, C.H. Fisher, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1984, 88, 1196.
- [14] K.S. Suslick, J.J. Gawlenowski, P.F. Schubert, H.H. Wang, *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 2299.
- [15] K.S. Suslick, J.W. Goodale, P.F. Schubert, H.H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5781.

- [16] J.-L. Luche, J.C. Damanio, *ibid.*, 1980, **103**, 7926.
- [17] J.D. Sprich, D.S. Lewandos, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **76**, 1241.
- [18] J.-L. Luche, C. Petrier, C. Dupuy, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 753.
- [19] L. Petrier, A.L. Gemal, J.-L. Luche, *ibid.*, 1982, **23**, 3361.
- [20] J. Emery, S. Gasse, *Acustica*, 1979, **43**, 206.
- [21] K.J. Skogerboe, E.S. Yeung, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2684.
- [22] J.M. Hutchison, R.S. Sayles, *Ultrasonics International 87 Conference Proceedings*, Butterworths, London 1987, 302.
- [23] J.E. Griffin, J.C. Touchstone, *Am. J. Phys. Med.*, 1972, **51**, 62.
- [24] T.N. Julian, G.M. Zentner, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1986, **38**, 871.
- [25] K.S. Suslick, *Science*, 1990, **247**, 1439.
- [26] P. Boudjouk, B.H. Han, *J. Catal.*, 1983, **79**, 489.
- [27] J. Ezquerro, J. Alvarez-Builla, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 54.
- [28] T. Ando, S. Sumi, T. Kawate, J. Ichihara, T. Hanafusa, *ibid.*, 1984, 439.
- [29] K.J. Mouton, S. Koritala, E.N. Frankel, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1983, **60**, 1257.
- [30] E.M. Mokry, V.L. Starchevsky, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 3, JAI Press Ltd., London 1993, 257.
- [31] E. Yeager, F. Hovorka, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1953, **25**, 443.
- [32] F. Muller, K. Huss, *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 217.
- [33] R. Walker, J.F. Clements, *Met. Finish.*, 1970, **16**, 100.
- [34] M.P. Drake, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 1980, **58**, 67.
- [35] Y. Aramaki, T. Yamashita, Y.T. Aramaki, *J. Surface Finish Soc. Jpn.*, 1989, **40**, 701.
- [36] D.J. Walton, S.S. Phull, *Advances in Sonochemistry*, T.J. Mason (ed.), Vol. 4, JAI Press Ltd., London 1996, 205
- [37] A. Chyla, J.P. Lorimer, G. Smith, D.J. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 603.
- [38] M. Bordeau, C. Biran, M.P. Leger-Lambert, J. Dunogues, *ibid.*, 1991, 1476.
- [39] K. Matsuda, M. Atobe, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, 1994, 1619.
- [40] A. Durant, J.-L. Delplancke, R. Winand, J. Reisse, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 403.
- [41] F. Marken, R.G. Compton, S.G. Davies, S.D. Bull, T.Thiemann, M.L. Sa e Melo, A.C. Neves, J. Castelo, C.G. Jung, A. Fontana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1997, 2055.
- [42] A.J. Saterlay, R.G. Compton, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **367**, 308.
- [43] H.A.O. Hill, Y. Nakagawa, F. Marken, R.G. Compton, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17395.
- [44] A.M.O. Brett, F.-M. Matysik, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 125.
- [45] F.-M. Matysik, S. Matysik, A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 1651.
- [46] R. Walker, *Plating Surf. Finish*, 1985, **72**, 63.
- [47] N.A. Madigan, C.R.S. Hagan, H. Zhang, L.A. Coury, Jr., *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, S239.
- [48] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, G.H.W. Sanders, J. Booth, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 12412.
- [49] C.G. Jung, F. Chapelle, A. Fontana, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 117.
- [50] N.A. Madigan, L.A. Coury, Jr., *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 5.
- [51] R.G. Compton, F. Marken, T.O. Rebbitt, *Chem. Commun.*, 1996, 1017.
- [52] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.J. Mason, D.J. Walton, *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**, 775.
- [53] F. Marken, R.P. Akkermans, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **415**, 55.
- [54] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, *Electrochim. Acta*, 1997, **19**, 2919.
- [55] T.B. Benjamin, A.T. Ellis, *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, 1966, **260**, 221.
- [56] M.S. Plesset, R.B. Chapman, *J. Fluid Mech.*, 1971, **47**, 283.

- [57] J. Klima, C. Bernard, C. Degrand, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **399**, 147.
- [58] R. Penn, E. Yeager, F. Havorka, *J. Acoust. Soc. Am.*, 1991, **31**, 708.
- [59] R.G. Hickman, *Plating*, 1965, **52**, 407.
- [60] J.P. Lorimer, B. Pollet, S.S. Phull, T.J. Mason, D.J. Walton, U. Geissler, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 2737.
- [61] A. Benahcene, C. Pertier, G. Reverdy, P. Labbe, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 989.
- [62] J.L. Hardcastle, J.C. Ball, Q. Hong, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Ultrason. Sonochem.*, 2000, **7**, 7.
- [63] F.J. Del Campo, B.A. Coles, F. Marken, R.G. Compton, E. Cordonmans, *ibid.*, 1999, **6**, 189.
- [64] C.R.S. Hagan, L.A. Coury Jr., *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 399.
- [65] S.A. Perusich, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 708.
- [66] P.R. Birkin, S. Silva-Martinez, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, **416**, 127.
- [67] I.C. Stefan, Y. Mo, C.I. Zanelli, D.A. Scherson, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 4384.
- [68] J.C. Eklund, F. Marken, D.N. Waller, R.G. Compton, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1541.
- [69] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, D.N. Waller, *ibid.*, 1996, **41**, 315.
- [70] J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A. Kirsch-de Mesmaeker, C. Maerschalk, J.-L. Delplancke, *ibid.*, 1994, **39**, 37.
- [71] F. Marken, D.L. Goldfarb, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 1998, **10**, 562.
- [72] P.R. Birkin, C.L. Deaplace, C.R. Bowen, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10885.
- [73] D.L. Goldfarb, H.R. Corti, F. Marken, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 8888.
- [74] G. Macfie, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **503**, 125.
- [75] P.R. Birkin, S. Silva-Martinez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1807.
- [76] P.R. Birkin, S. Silva-Martinez, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 121.
- [77] J. Zak, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5514.
- [78] H. Zhang, L. A. Coury, Jr., *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1552.
- [79] N.A. Madigan, T.J. Murphy, J.M. Fortune, C.R.S. Hagan, L.A. Coury, Jr., *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2781.
- [80] P.B.S.N.V. Prasad, R. Vasudevan, S.K. Seshadri, *Trans. Indian. Met.*, 1993, **46**, 247.
- [81] R. Walker, *Plating Surf. Finish*, 1985, **72**, 63.
- [82] D. Ciovica, *Cercetari Metalurgice*, 1979, **20**, 487.
- [83] T.Y. Wei, Y.Y. Wang, C.C. Wan, *Plating Surf. Finish*, 1979, **66**, 47.
- [84] R. Walker, S.J. Duncan, *Surface Technol.*, 1984, **23**, 301.
- [85] R. Walker, N.S. Holt, *Plating Surf. Finish*, 1981, **68**, 67.
- [86] P.B.S.N.V. Prasad, R. Vasudevan, S.K. Seshadri, *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 1994, **1**, 178.
- [87] D. Meyer, N. Novack, *Metalloberflache*, 1984, **38**, 524.
- [88] R. Walker, R.C. Benn, *Plating*, 1971, **58**, 476.
- [89] R. Walker, R.C. Benn, *Electrochim. Acta*, 1971, **16**, 1081.
- [90] E. Namgoong, J.S. Chun, *Thin Solid Films*, 1984, **120**, 153.
- [91] C.T. Walker, R. Walker, *Nature*, 1973, **244**, 141.
- [92] R. Walker, C.T. Walker, *ibid.*, 1974, **250**, 410.
- [93] R. Walker, S.A. Halagan, *Plating Surf. Finish*, 1985, **72**, 68.
- [94] R. Walker, S.A. Halagan, *ibid.*, 1985, **72**, 144.
- [95] Z. Ratajewicz, J. Sawa, C. Saneluta, *Przem. Chem.*, 1991, **70**, 480.
- [96] J.T. Kamat, P.S. Kinnerkar, D.L. Roy, *Trans. Indian Inst. Met.*, 1975, **28**, 173.
- [97] A. Fitch, *Met. Finish*, 1988, **86**, 69.
- [98] N. Iliuteanu, *Constr. Masini*, 1974, **26**, 74.
- [99] Y. Okudaira, *Japan Kokai*, JP, 1981, 7 626 184.
- [100] Y. Harada, *Japan Kokai*, JP, 1978, 772 781.

- [101] I.K. Marshakow, V.K. Altukhov, *Elektrokhimiya*, 1969, **5**, 658.
- [102] T.P. Pan, C.C. Wan, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1979, **29**, 427.
- [103] R.C. Alkire, S. Perusich, *Corr. Sci.*, 1983, **23**, 1121.
- [104] S.A. Perusich, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 700.
- [105] S.A. Perusich, R.C. Alkire, *ibid.*, 1991, **138**, 708.
- [106] R.C. Alkire, S. Perusich, *Corr. Sci.*, 1983, **23**, 1121.
- [107] D.J. Walton, A. Chyla, J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Synth. Commun.*, 1990, **20**, 1843.
- [108] D.J. Walton, S.S. Puhll, D. Colton, P. Richards, A. Chyla, T. Javed, L. Clarke, J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Ultrason. Sonochem.*, 1994, **1**, S23.
- [109] H. Fujiwara, M. Atobe, H. Kanetsuna, T. Nonaka, *J. Chin. Chem. Soc.*, 1998, **45**, 175.
- [110] J.D. Wathawan, F.J. Del Campo, R.G. Compton, J.S. Foord, F. Marken, S.D. Bull, S.G. Davies, D.J. Walton, S. Ryley, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **507**, 135.
- [111] F.J. Del Campo, E. Maisonhaute, R.G. Compton, F. Marken, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **506**, 170.
- [112] F. Marken, R.G. Compton, J.E.H. Buston, M.G. Moloney, *Electroanalysis*, 1998, **10**, 1188.
- [113] M. Atobe, T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **425**, 161.
- [114] A. Durant, H. Francois, J. Reisse, A.Kirsch-DeMesmaeker, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 277.
- [115] M. Atobe, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, 1995, 669.
- [116] M. Atobe, T. Nonaka, *ibid.*, 1997, 323.
- [117] A.J. Fry, J. Touster, N.U. Sirisoma, B. Ramundo, *Electroorganic Synthesis*, D.R. Little, N.L. Weinberg (eds.), Marcel Dekker, London 1991, 99.
- [118] B. Gautheron, G. Tainturier, C. Degrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 5579.
- [119] C. Degrand, R. Prest, M. Nour, *Phosphorus Sulfur*, 1988, **38**, 201.
- [120] C. Degrand, R. Prest, P. -L. Compadnon, *J. Org. Chem.*, 1987, **52**, 5229.
- [121] C. Degrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1113.
- [122] G. Tainturier B. Gautheron, C. Degrand, *Organomet.*, 1986, **5**, 942.
- [123] T.Tsonkov, M. Parlapanski, S. Djendova, *Oxid. Commun.*, 1994, **17**, 321.
- [124] M. Atobe, T. Nonaka, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 17.
- [125] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, *Synth. Met.*, 1987, **18**, 145.
- [126] S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, *J. Pol. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1992, **30**, 19.
- [127] S.P. Aybar, B. Hacıoglu, U. Akbulut, *J. Pol. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1991, **29**, 1971.
- [128] U. Akbulut, L. Toppare, B. Yurtass, *Brit. Pol. J.*, 1986, **18**, 273.
- [129] S. Eren, L. Toppare, U. Akbulut, *Poly. Commun.*, 1987, **28**, 36.
- [130] U. Akbulut, L. Toppare, B. Yurtass, *Polymer*, 1986, **27**, 803.
- [131] J.F. Evans, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 348.
- [132] S. Dong, T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 813.
- [133] B. Kazee, D.E. Weisshaar, T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 2736.
- [134] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, 1993, 93.
- [135] Z. Galus, *Fundamentals of Electroanalytical Analysis*, Ellis Horwood, New York 1994, 94.
- [136] P.R. Birkin, S.Silva-Martinez, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 2055.
- [137] C.G. Jung, F. Chapelle, A. Fontana, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 117.
- [138] N.A. Madigan, L.A. Coury, Jr., *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 5.
- [139] R.G. Compton, F. Marken, T.O. Rebbitt, *Chem. Commun.*, 1996, 1017.
- [140] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 4211.
- [141] J.C. Eklund, D.N. Waller, T.O. Rebbitt, F. Marken, R.G. Compton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1995, **2**, 1981.
- [142] R.G. Compton, J.C. Eklund, S.D. Page, T.O. Rebbitt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 389.
- [143] J. Davis, R.G. Compton, *Anal. Chim. Acta.*, 2000, **404**, 241.

- [144] J. Davis, F.J. Del Campo, F. Marken, R.G. Compton, E. Cordemans, *J. Appl. Electrochem.*, 2001, **31**, 475.
- [145] C.-W. Lee, R.G. Compton, J.C. Eklund, D.N. Waller, *Ultrason. Sonochem.*, 1995, **2**, S59.
- [146] A.N. Blythe, R.P. Akkermans, G.G. Compton, *Electroanalysis*, 2000, **12**, 16.
- [147] R.P. Akkermans, J.C. Ball, T.O. Rebbitt, F. Marken, R.G. Compton, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 3443.
- [148] Y. C. Tsai, J. Davis, R.G. Compton, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, **368**, 415.
- [149] T.C. Tsai, J. Davis, R.G. Compton, S. Ito, N. Ono, *Electroanalysis*, 2001, **13**, 7.
- [150] C. Agra-Gutierrez, M.F. Suarez, R.G. Compton, *ibid.*, 1999, **11**, 16.
- [151] J.C. Ball, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3967.
- [152] C. Agra-Gutierrez, J.C. Ball, R.G. Compton, *ibid.*, 1998, **102**, 7028.
- [153] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, F.-M. Matysik, S. Matysik, *Ultrason. Sonochem.*, 1997, **4**, 123.
- [154] M.E.R. Dam, K.N. Thomsen, P.G. Pickup, K.H. Schroder, *Electroanalysis*, 1995, **7**, 70.
- [155] C. Agra-Gutierrez, R.G. Compton, *ibid.*, 1998, **10**, 603.
- [156] C. Agra-Gutierrez, R.G. Compton, *ibid.*, 1998, **10**, 204.
- [157] J. Davis, M.J. Moorcroft, S.J. Wilkins, R.G. Compton, M.F. Cardosi, *ibid.*, 2000, **12**, 1363.
- [158] A.J. Saterlay, F. Marken, J. Foord, R.G. Compton, *Talanta*, 2000, **53**, 403.
- [159] A.J. Saterlay, C. Agra-Gutierrez, M.P. Taylor, F. Marken, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 1999, **11**, 1083.
- [160] A.J. Saterlay, J.S. Foord, R.G. Compton, *Analyst*, 1999, **124**, 1791.
- [161] A.J. Saterlay, D.F. Tibbetts, R.G. Compton, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 1055.
- [162] A.J. Saterlay, J.S. Foord, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 2001, **13**, 1065.
- [163] J.L. Hardcastle, G.G. Murcott, R.G. Compton, *ibid.*, 2000, **12**, 559.
- [164] J.L. Hardcastle, R.G. Compton, *ibid.*, 2001, **13**, 89.
- [165] C. Agra-Gutierrez, J.L. Hardcastle, J.C. Ball, R.G. Compton, *Analyst*, 1999, **124**, 1053.
- [166] R.P. Akkermans, M. Wu, C.D. Bain, M. Fidel-Suarez, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 1998, **10**, 613.
- [167] R.P. Akkermans, M. Wu, R.G. Compton, *Electroanalysis*, 1998, **10**, 814.
- [168] E.L. Beckett, N.S. Lawrence, R.G. Evans, J. Davis, R.G. Compton, *Talanta*, 2001, **54**, 871.
- [169] H.A.O. Hill, Y. Nakagawa, F. Marken, R.G. Compton, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17395.
- [170] A.M.O. Brett, F.-M. Matysik, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1997, **42**, 111.
- [171] J.F. Rusling, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 75.
- [172] J.F. Rusling, *Electroanalytical Chemistry*, A.J. Bard (ed.), Vol. 19, Marcel Dekker, New York 1994, 1.
- [173] F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Chem. Commun.*, 1997, 995.
- [174] J.D. Wadhawan, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *ibid.*, 2001, 87.
- [175] R.P. Akkermans, S.L. Roberts, R.G. Compton, *ibid.*, 1999, 1115.
- [176] R.P. Akkermans, S.L. Roberts, F. Marken, B.A. Coles, S.J. Wilkins, J.A. Cooper, K.E. Woodhouse, R.G. Compton, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 9987.
- [177] F. Marken, R.G. Compton, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 2157.
- [178] F. Marken, A. Blythe, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Chem. Commun.*, 1999, 1823.
- [179] J.H. Fendler (ed.), *Nanoparticles and Nanostructured Films, Preparation, Characterization and Applications*, VCH Weinheim 1998.
- [180] R.C. Martin, D.T. Mitchell, *Electroanal. Chem.*, 1999, **21**, 1.
- [181] J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, K.D. Mesmaeker, C. Maerschalk, J.L. Delplancke, *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 37.
- [182] J. Reisse, T. Caulier, C. Deckerkheer, O. Fabre, J. Vandercammen, J.L. Delplancke, R. Winand, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, **3**, S147.

- [183] A. Durant, J.L. Delplancke, R. Winand, J. Reisse, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 4257.
- [184] J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Langmuir*, 2000, **16**, 6396.
- [185] S. Liu, W. Huang, S. Chen, S. Avivi, A. Gedanken, *J. Non-Crystalline Solids*, 2001, **283**, 231.
- [186] Y. Mastai, R. Polsky, Y. Kolytyn, A. Gedanken, G. Hodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 10047.
- [187] J. Zhu, S.T. Aruna, Y. Kolytyn, A. Gedanken, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 143.
- [188] D.J. Walton, S.S. Phull, D.M. Bates, J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Ultrasonics*, 1992, **30**, 186.
- [189] D.J. Walton, S.S. Phull, D.M. Bates, J.P. Lorimer, T.J. Mason, *Electrochim. Acta*, 1993, **38**, 307.
- [190] A.J. Saterlay, S.J. Wilkins, C.H. Goeting, J.S. Foord, R.G. Compton, F. Marken, *J. Solid State Electrochem.*, 2000, **4**, 383.
- [191] A.J. Saterlay, S.J. Wilkins, K.B. Holt, J.S. Foord, R.G. Compton, F. Marken, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, E66.
- [192] R.G. Compton, F. Marken, C.H. Goeting, R.A.J. McKeown, J.S. Foord, G. Scarbrook, R.S. Susmann, A.J. Whitehead, *Chem. Commun.*, 1998, 1961.
- [193] C.H. Goeting, J.S. Foord, F. Marken, R.G. Compton, *Diamond Related Mat.*, 1999, **8**, 824.
- [194] K.B. Holt, J. Del Campo, J.S. Foord, R.G. Compton, F. Marken, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **513**, 94.
- [195] F.J. Del Campo, A. Neudeck, R.G. Compton, F. Marken, S.D. Bull, S.G. Davies, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **507**, 144.
- [196] F.J. Del Campo, A. Neudeck, R.G. Compton, F. Marken, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, **477**, 71.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 stycznia 2002

MINIATURYZACJA W WYSOKOSPRAWNEJ ELEKTROFOREZIE KAPILARNEJ

MINIATURIZATION IN HIGH PERFORMANCE CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Angelika Mrass, Edward Bald

*Zakład Chemii Środowiska, Katedra Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska,
Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163, 90 - 236 Łódź*

Abstract

Stosowane skróty

Wstęp

1. Elektroforeza w układach wielokapilarnych

1.1. Rozwiązania aparaturowe: 1.1.1. Aparaty dostępne na rynku,

1.1.2. Miniaturowe kapilary

1.2. Przygotowanie próbki i wprowadzanie: 1.2.1. Wprowadzanie próbki,

1.2.2. Nośniki

1.3. Detekcja

2. Elektroforeza w mikroczipach

2.1. Produkcja mikroczipów: 2.1.1. Format mikroczipów, 2.1.2. Długość
i geometria kanalików separacyjnych

2.2. Wprowadzanie próbki, derywatyzacja i zateżanie: 2.2.1. Wprowadza-
nie próbki, 2.2.2. Zateżanie próbki, 2.2.3. Derywatyzacja w układzie
pomiarowym

2.3. Detekcja: 2.3.1. Detekcja optyczna, 2.3.2. Spektrometria mas,

2.3.3. Detekcja elektrochemiczna, 2.3.4. Inne metody detekcji

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Angelika Mrass ukończyła studia na Uniwersytecie Łódzkim, na Wydziale Biologii i Nauk o Ziemi, na kierunku Ochrona Środowiska w 1998 r., uzyskując tytuł magistra. Jest słuchaczką dziennego studium doktoranckiego na Wydziale Fizyki i Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Wykonuje pracę doktorską w dziedzinie zastosowań technik elektromigracyjnych do oznaczania środowiskowo ważnych, zredukowanych związków siarki. Odbyła staż naukowy na Uniwersytecie Carla von Ossietzky'ego, Niemcy, w zakresie analizy skażeń wewnątrz pomieszczeń z zastosowaniem łączonych technik instrumentalnych.



Edward Bald – ukończył studia w Katedrze Technologii Chemicznej i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego w 1964 r. Po uzyskaniu stopnia doktora na tym samym Uniwersytecie w 1971 r. studiował przez dwa lata chemię organiczną na Uniwersytecie Tokijskim pod kierunkiem prof. Teruaki Mukaiyama. Od 1981 r. przez dwa lata przebywał na Uniwersytecie Ottawskim w Kanadzie, gdzie wykładał chemię ogólną oraz prowadził badania w dziedzinie chemii organicznej polimerów, współpracując z prof. Jeanem Frechtem. Stopień doktora habilitowanego uzyskał w 1987 r. Jest zatrudniony na stanowisku profesora nadzwyczajnego na Uniwersytecie Łódzkim, gdzie pełni funkcję kierownika Zakładu Chemii Środowiska. Jest autorem lub współautorem kilkudziesięciu oryginalnych prac naukowych. Jego aktualne zainteresowania naukowe dotyczą roli organicznych związków siarki w przemianach fizjologicznych i patologicznych w organizmie człowieka, analizy związków siarki w próbkach biologicznych oraz derywatywacji chemicznej w wysokosprawnej chromatografii cieczowej i wysokosprawnej elektroforezie kapilarnej.

ABSTRACT

During the last decade high performance capillary electrophoresis (HPCE) has developed into a powerful analytical method [1–4]. Despite the overwhelming advantages of this technique, it has not yet found widespread use in molecular biology labs in comparison with the slab gel electrophoresis [39]. The main reason for the low acceptance of this method is performing separation in a single capillary which is analogous to using only one lane on a slab gel; despite the high speed of the separation, the overall throughput is still low.

To comply with the current needs for fast and high throughput analysis, especially in the field of DNA sequencing, two approaches have been introduced: a multicapillary scheme called capillary array electrophoresis [6–17, 40–59] and a multi-channel system etched into the surface of microchips [5, 18–38, 60–99].

Capillary array electrophoresis (CAE) was first introduced in 1992 [9]. The search for a comprehensive instrument was achieved by several groups seeking an instrument capable of fast, automated, sensitive and most important of all, rugged operation [10–13]. In CAE electrokinetic injection is the most popular method for sample loading [47, 48]. However adopting this mode of injection for DNA sequencing requires a thorough sample clean-up [42–45]. To inject unpurified samples a so-called ‘base-stacking’ method has been described [46]. One of the major problem in CAE is detection as it has to meet plenty of demands, among which the most important are: high speed, high sensitivity and high spatial resolution. Numerous approaches have been developed to address these challenges using either scanning [53, 54] or imaging technologies [12, 13, 55–59].

Capillary electrophoresis (CE) on microchips is based upon microfabrication techniques developed in the semiconductor industry [65–69]. The design of microchips for CE has undergone significant development from simple single-channel structures to increasingly complex ones capable of proceeding various analytical steps [70–85]. Sensitive detection schemes are essential in microfabricated devices in CE due to extremely small size of the detection cell. Laser induced fluorescence (LIF) is so far the most popular for this purpose [86–89]. Other methods successfully coupled to microchips include mass spectrometry [92–95], electrochemical detection [96, 97], Raman spectroscopy [98] and holographic refractive index detection [99].

STOSOWANE SKRÓTY

CAE	- elektroforeza w układach wielokapilarnych, (ang. <i>capillary array electrophoresis</i>)
CCD	- przyrząd o sprzężeniu ładunkowym, (ang. <i>charge-coupled device</i>)
CE	- elektroforeza kapilarna (ang. <i>capillary electrophoresis</i>)
CGE	- kapilarna elektroforeza żelowa, (ang. <i>capillary gel electrophoresis</i>)
CZE	- kapilarna elektroforeza strefowa, (ang. <i>capillary zone electrophoresis</i>)
DNA	- kwas dezoksyrybonukleinowy
EOF	- przepływ elektroosmotyczny, (ang. <i>electroosmotic flow</i>)
ESI/MS	- spektrometria mas z wykorzystaniem jonizacji strumieniem elektronów, (ang. <i>mass spectrometry with electrospray ionization</i>)
HEC	- hydroksyetyloceluloza, (ang. <i>hydroxyethyl cellulose</i>)
HPCE	- wysokosprawna elektroforeza kapilarna, (ang. <i>high performance capillary electrophoresis</i>)
HPLC	- wysokosprawna chromatografia cieczowa, (ang. <i>high performance liquid chromatography</i>)
LIF	- laserowo indukowana fluorescencja, (ang. <i>laser induced fluorescence</i>)
LLD	- dolny limit detekcji, (ang. <i>low limit of detection</i>)
LPA	- liniowy poliakrylamid, (ang. <i>linear polyacrylamide</i>)
MEKC	- micelarna elektrokinetyczna chromatografia, (ang. <i>micellar electrokinetic chromatography</i>)
MS	- spektrometria mas, (ang. <i>mass spectrometry</i>)
OPA	- aldehyd ortoftalowy
PCR	- reakcja łańcuchowej polimerazy, (ang. <i>polymerase chain reaction</i>)
PDMA	- poli(dimetyloakrylamid), (ang. <i>polydimethylacrylamide</i>)
PEO	- poli(tlenek etylenu), (ang. <i>poly(ethylene oxide)</i>)
PMT	- fotopowielacz, (ang. <i>photomultiplier</i>)
PVP	- poli(winylopirolidon), (ang. <i>poly(vinylpyrrolidone)</i>)
RNA	- kwas rybonukleinowy
μTAS	- mikrosystem do całkowitej analizy (ang. <i>micro total analysis system</i>)
UV-Vis	- promieniowanie z zakresu ultrafioletu i światła widzialnego

WSTĘP

W ostatnim dziesięcioleciu elektroforeza kapilarna rozwinęła się w wysokorozdzielczą technikę analityczną, konkurencyjną względem innych, do tej pory powszechnie stosowanych technik separacyjnych. Wysokosprawna elektroforeza kapilarna [1–4] (HPCE) posiada wiele zalet w stosunku do innych technik. Separacja na drodze elektroforezy zachodzi w kapilarach lub rurkach o wąskim przekroju wewnętrznym, co zapobiega konwekcji oraz dyfuzji. Wysoki opór elektryczny kapilary umożliwia wytworzenie bardzo wysokiego pola elektrycznego z wydzieleniem tylko niewielkich ilości ciepła Joule'a. Ponadto duży stosunek powierzchni kapilary do jej objętości przyczynia się do rozpraszania generowanego ciepła. Analiza z wykorzystaniem techniki HPCE pozwala na uzyskanie krótkich czasów separacji oraz wysokiej sprawności rozdzielania. Poza tym HPCE jest kompatybilna z większością metod detekcji, stosowanych dotychczas w HPLC, do których można zaliczyć: metody absorpcyjne, laserowo indukowaną fluorescencję (LIF), spektrometrię mas (MS), chemiluminescencję, voltamperometrię i inne.

Pomimo tak wielu zalet technika wysokosprawnej elektroforezy kapilarnej (HPCE) do tej pory nie znalazła szerokiego zastosowania w laboratoriach biologii molekularnej czy diagnostyce biomedycznej. W badaniach tych najbardziej powszechnym formatem elektroforezy jest elektroforeza prowadzona na płytkach żelu. Główną przyczyną takiego stanu rzeczy jest to, że elektroforeza na płytkach żelu umożliwia prowadzenie dziesiątek analiz równocześnie, co jest niemożliwe z wykorzystaniem aparatów HPCE z jedną kapilarą.

Skutkiem zapotrzebowania na metody analityczne o dużej przepustowości i krótkim czasie trwania analizy w przypadku elektroforezy było wprowadzenie dwóch nowych rozwiązań. Jednym z nich jest konstrukcja aparatów w układach wielokapilarych, które umożliwiają jednoczesną analizę wielu próbek. Drugim, to budowa mikrosystemów z wykorzystaniem technologii mikroobróbki, tzw. mikroczipów. Ta mikrofluidalna technologia umożliwia przeprowadzenie kompletnej analizy (μ TAS), tj. wprowadzenie próbki, przygotowanie próbki (np. derywatywacja), oraz rozdzielanie i detekcję [5].

Obecnie elektroforeza w układach wielokapilarnych (CAE) wykorzystywana jest głównie w oznaczeniach sekwencyjnych RNA oraz DNA [6–17], co ma szczególne znaczenie w diagnostyce klinicznej. Sekwencjonowanie wirusowego RNA lub bakteryjnego DNA wykorzystywane jest w diagnozowaniu wielu chorób zakaźnych. Rozpoznawanie i lokalizacja dziedzicznych bądź spowodowanych czynnikami środowiskowymi mutacji w ludzkim DNA ma duże znaczenie w badaniach prenatalnych, diagnostyce chorób a nawet monitorowaniu rozwoju niektórych chorób.

Elektroforeza w mikroczipach umożliwia wykonanie bardzo szerokiego spektrum oznaczeń, od prostej separacji analitów po złożoną diagnostykę genetyczną. Do tej pory elektroforezę w mikroczipach wykorzystano do separacji barwników fluorescencyjnych [18, 19], fluorescencyjnych pochodnych aminokwasów [20–22], krótkich oligonukleotydów [23], fragmentów restrykcyjnych DNA [24–26] oraz pro-

duktów reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR) [24, 27]. Obecnie elektroforeza w mikroczipach jest głównie wykorzystywana w analizach genetycznych [28–30] oraz sekwencjonowania DNA [31–33]. Zastosowano ją także do oznaczeń białek i peptydów [34–36], a także w analizach immunologicznych [37, 38].

1. ELEKTROFOREZA W UKŁADACH WIELOKAPILARNYCH

Obecnie w rutynowych badaniach klinicznych wykorzystuje się różnorodne techniki analityczne, z których najpopularniejsze to: chromatografia cieczowa, chromatografia gazowa, spektrometria mas oraz elektroforeza. Elektroforeza znalazła szerokie zastosowanie w separacji białek oraz fragmentów DNA.

Dla sekwencyjnego rozdzielenia fragmentów DNA opracowano zautomatyzowane sekwenatory [39], umożliwiające w jednym eksperymencie odczytanie sekwencji fragmentu DNA o długości 600–700 nukleotydów. Jednak ze względu na niskie pole elektryczne, które musi być stosowane podczas analizy na płytce żelu, analiza taka trwa ok. 10 godzin. Natomiast kapilarna elektroforeza żelowa (z zastosowaniem jednej kapilary) z wymienialnym roztworem polimeru umożliwi oznaczenie sekwencji fragmentu DNA o długości 1000 nukleotydów w czasie mniejszym niż 1 godzina. Jednak sekwencjonowanie fragmentów DNA z wykorzystaniem pojedynczej kapilary przypomina korzystanie tylko z jednej ścieżki na płytce żelu. Pomimo krótkiego czasu analizy, całkowita przepustowość jest bardzo niska. Oczywiście rozwiązaniem tego problemu było opracowanie i skonstruowanie aparatu do elektroforezy w układach wielokapilarnych.

1.1. ROZWIĄZANIA APARATUROWE

Na początku lat 90. praca wielu zespołów naukowych była skupiona nad opracowaniem wielokapilarnych systemów, które zwiększyłyby przepustowość analiz sekwencyjnych DNA. Pierwszy aparat do elektroforezy w układach wielokapilarnych (CAE) skonstruował Mathies ze wsp. w 1992 [9].

1.1.1. Aparaty dostępne na rynku

Obecnie na rynku dostępne są trzy wersje zautomatyzowanych aparatów CAE. Aparat firmy Molecular Dynamics o nazwie MegaBACE® 1000 został oparty na systemach opisanych przez Mathies ze wsp. oraz Bashkin ze wsp. [10]. Firma PE Biosystems wprowadziła na rynek aparat ABI PRISM® 3700 oparty na pracach Kambara i Takahashi [11] oraz Dovichi [12]. Natomiast prototypem aparatu SCE® 9600 wyprodukowanego przez SpectruMedix był system opisany przez Yeung i Ueno [13].

1.1.2. Miniaturowe kapilary

Krótkie kapilary. Dla przeprowadzenia ultraszybkiej separacji DNA zbadano możliwość wykorzystania krótkich kapilar [40]. W celu uzyskania takiej separacji warunki elektroforetyczne należy tak zoptymalizować, aby uzyskać jak najmniejszą akceptowalną rozdzielczość. Ważne jest także, aby wszelkie czynniki prowadzące do poszerzenia piku zostały wyeliminowane. Poszerzenie piku powstaje głównie wskutek zaburzeń podczas wprowadzania próbki, dyfuzji oraz ciepła Joule'a. W celu zmniejszenia wpływu tych czynników próbkę DNA odsolono, natomiast podczas wprowadzania próbki zastosowano napięcie pulsujące (20 ms). Szybką separację DNA (3 min) uzyskano w kapilarach o długości 7 cm z zastosowaniem pola elektrycznego 600 V/cm [40].

Kapilary o bardzo wąskich średnicach wewnętrznych. Przeprowadzono badania nad zastosowaniem kapilar o bardzo wąskich średnicach wewnętrznych (2–10 μm) [41]. Kapilary o tak wąskich średnicach wewnętrznych mają dużą przewagę nad dotychczas stosowanymi w sekwencjonowaniu DNA (75–100 μm) ze względu na to, że mogą być ciaśniej upakowane. Ponadto kapilary o średnicy 2 i 10 μm mają około 8-krotnie dłuższy czas życia niż kapilary o średnicy 50 μm . Kapilary o średnicy 10 μm zastosowano do sekwencjonowania DNA o długości 190 nukleotydów. Kapilary o średnicy 2 μm nie mogły zostać użyte do sekwencjonowania DNA, gdyż ich średnica jest zbyt mała dla uzyskania wystarczającego sygnału analitycznego.

1.2. PRZYGOTOWANIE PRÓBK I WPROWADZANIE

Reakcje syntezy DNA przeprowadzane są w buforach o wysokim stężeniu. Wysokie stężenie soli jest jednak niekorzystne w przypadku elektrokinetycznego wprowadzania próbki, metody wykorzystywanej w kapilarnej elektroforezie żelowej (CGE). Szczególne problemy w analizie powodują małe jony o dużej ruchliwości, takie jak chlor oraz dideoksynukleotydy obecne w roztworze reakcyjnym [42, 43]. Konieczne jest zatem stosowanie efektywnych metod usuwania tych jonów oraz matrycy DNA [44, 45]. W celu wprowadzenia do kapilary nieoczyszczonej próbki opracowano metodę [46] umożliwiającą zateżanie próbki DNA na roztworze polimeru wypełniającym kapilarę, tzw. „spiętrzanie zasad”.

1.2.1. Wprowadzanie próbki

W elektroforezie w układach wielokapilarnych (CAE) najczęściej wykorzystuje się elektrokinetyczne wprowadzanie próbki. Szczególnie w metodzie kapilarnej elektroforezy żelowej (CGE) hydrodynamiczne wprowadzanie próbki jest trudne, ponieważ kapilara wypełniona jest żelem.

W CAE podczas elektrokinetycznego wprowadzania próbki napięcie przykładane jest zazwyczaj w klasyczny sposób [47], do oddzielnych elektrod umieszczonych blisko końca kapilar. W tym przypadku objętość próbki nie może być mniejsza niż 5–10 μL , jest to bowiem najmniejsza ilość roztworu potrzebna do wytworzenia elektrycznego kontaktu pomiędzy elektrodą a kapilarą. Najmniejsze komercyjnie dostępne naczynka na próbki mają pojemność 10 μL , opracowywane są jednak naczynka o jeszcze mniejszej pojemności (poniżej 1 μL). Aby wprowadzić próbkę z tak małego zbiornika elektroda powinna stanowić integralną część kapilary lub zostać umieszczona na dnie naczynka.

Ostatnio opracowana metoda [48] wprowadzania próbki wykorzystuje kapilary pokryte srebrem. Technika ta umożliwiła zmniejszenie wymaganej do wprowadzenia objętości próbki. Pozwoliła także na równoczesne wprowadzenie próbek do 8 kapilar.

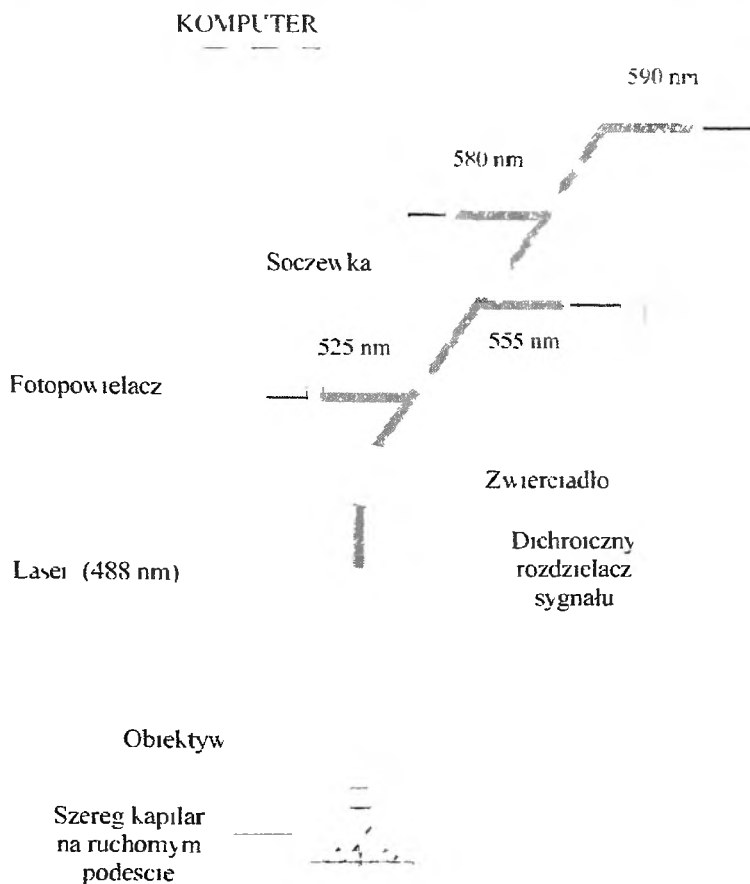
1.2.2. Nośniki

Początkowo [49] w kapilarnej elektroforezie żelowej do oznaczania sekwencji DNA wykorzystywano usieciowane żele poliakrylamidowe. Separacja na żelu zależy od wielkości porów, co uwarunkowane jest masą cząsteczkową i stężeniem monomeru oraz czynnika sieciującego. Niestety niepowtarzalność polimeryzacji, niestabilność oraz ograniczony czas życia powstałego nośnika utrudniały zastosowanie elektroforezy kapilarnej w sekwencjonowaniu DNA.

Potrzeba automatyzacji analiz sekwencji DNA z wykorzystaniem elektroforezy w układach wielokapilarnych (CAE) oraz wydłużenia czasu życia kapilar wymagało opracowania wymieniających i regenerowalnych nośników. Ponadto nośniki takie powinny charakteryzować się niską lepkością oraz wysoką sprawnością rozdzielania. Dodatkowo wiele analiz DNA wymaga powlekaných kapilar w celu zredukowania przepływu elektroosmotycznego (EOF). Wiele żeli znalazło zastosowanie w CAE w analizach sekwencji DNA, należą do nich: liniowy poliakrylamid (LPA) [45], poli(dimetyloakrylamid) (PDMA) [46] poli(tlenek etylenu) (PEO) [47], hydroksyetyloceluloza (HEC) [48], poli(winylopirolidon) (PVP) [49]. Obszerny przegląd nośników dla kapilarnej elektroforezy żelowej (CGE) można znaleźć w pracach przeglądowych poświęconych tej problematyce [50–53].

1.3. DETEKcja

Aparaty do elektroforezy w układach wielokapilarnych (CAE) muszą być zaopatrzone w system detekcji charakteryzujący się dużą czułością. Dlatego większość detektorów zaadoptowanych do formatu CAE to detektory z laserowo wzbudzoną fluorescencją (LIF). Opracowano systemy detekcyjne wykorzystujące technologie skanowania lub obrazowania.



Rys. 1 Schemat współniskowego skanera fluorescencyjnego umożliwiającego rejestrowanie 4 różnych długości fali (modyfikacja rysunku zawartego w pozycji 9 piśmiennictwa)

W systemach skaningowych (Rys. 1) kapilary oraz system detekcji muszą być ruchome równoległe do osi skanu. Jednym z urządzeń spełniającym ten warunek jest współniskowy, planarny skaner umożliwiający rejestrowanie 4 różnych długości fali [53]. Szereg kapilar jest umieszczony na ruchomym podestce, który porusza się z prędkością 1 cm/s w kierunku prostopadłym do przebiegu elektroforezy. W celu detekcji wiązka promieniowania emitowanego jest dzielona między cztery kanały przez dichroiczny rozdzielacz sygnału oraz filtry środkowo-przepustowe, a następnie ogniskowana na szczelinie fotopowielacza. Zastosowanie skanera w połączeniu z układem 96 kapilar [54] pozwoliło na oznaczenie sekwencji DNA o długości ponad 5000 nukleotydów w czasie 2 godzin.

Alternatywnym rozwiązaniem do skanerów są systemy detekcji wykorzystujące zjawisko sprzężenia ładunkowego (technikę obrazowania). Systemy te stosują następujące rozwiązania: wielokanałową osłonę przepływu (ang. *multiple-sheath*

flow) [12, 55], bezpośrednio wzbudzenie w kapilarze [13, 56] oraz wzbudzenie przy pomocy szeregu światłowodów (ang. *fiber-optic array illumination*) [57, 58].

W aparatach z wielokanałową osłoną przepływu [12] celka detekcyjna złożona jest z trzech elementów: szeregu wypełnionych żelą kapilar, celki optycznej nie zawierającej żelu i otwartych kapilar nie wypełnionych żelą. Fragmenty DNA z kapilar separacyjnych są eluowane w obszar osłony przepływu, a następnie wymywane przez otwarte kapilary. Wzbudzenie dokonywane jest wzdłuż osi celki przepływowej. Sygnały fluorescencyjne ze wszystkich kapilar w obszarze osłony przepływu są kierowane na przyrząd o sprzężeniu ładunkowym (CCD). W systemie tym rozproszenie oraz tło fluorescencji jest bardzo niskie, ponieważ próbka jest wzbudzana w celce optycznej nie zawierającej żelu. Dzięki nowej konstrukcji [55], przyrząd o sprzężeniu ładunkowym (CCD) pozbawiony jest ruchomych części i pozwala na ciągłe rejestrowanie sygnału fluorescencji. Ponadto zaaranżowanie systemu w dwóch wymiarach pozwoliło na jego rozbudowę do 576 kapilar. Uzyskano oznaczenie sekwencji fragmentu DNA o długości 500 nukleotydów w ciągu 2 godzin.

W systemie bezpośredniego wzbudzenia w kapilarze [13] wiązka lasera kierowana jest pod kątem 45° na szereg kapilar. Fluorescencja zbierana jest pod kątem 90° i dalej rejestrowana przez CCD. Technikę tę wykorzystano do separacji i detekcji 11 fragmentów DNA w szeregu 100 kapilar, a także do sekwencjonowania łańcucha DNA o długości 500 nukleotydów z dokładnością 98,1% w szeregu 12 kapilar [56]. Limit detekcji w tym systemie jest zależny od pozycji kapilary w wiązce, co wynika z gaussowskiego rozkładu intensywności promieniowania wzdłuż linii zogniskowanego światła lasera.

W systemie wykorzystującym światłowody [57] substancje wykazujące fluorescencję ulegają wzbudzeniu w szeregu składającym się z ośmiu kapilar. Promieniowanie emitowane zbierane jest przez system ośmiu światłowodów. Uzyskane tym sposobem sygnały rejestrowane są przez spektrograf, który umożliwia jednoczesne zbieranie widm fluorescencyjnych pochodzących z ośmiu równoległych kapilar. System ten pozwolił na uzyskanie granicy detekcji rzędu pikomoli, jednak aby zastosować go do większego szeregu kapilar, konieczne jest opracowanie bardziej dogodnego połączenia kapilara-światłowód. W nowszym rozwiązaniu włókna światłowodowe zostały zastąpione cylindrycznymi kapilarami [58]. Zjawisko refrakcji powoduje, że zogniskowany promień lasera przechodzi przez 12 kolejnych kapilar ułożonych w płaski, równoległy szereg. Aparat ten pozwala na bardzo efektywne wzbudzenie szeregu 12 kapilar z wykorzystaniem względnie małej mocy lasera. Wprowadzenie tych innowacji umożliwia sekwencjonowanie fragmentów DNA o długości 400–500 nukleotydów w ciągu 2,5 godziny z dokładnością 96%.

W niedawno opracowanym obrotowym, współogniskowym skanerze [59] obiektów oraz zespół zwierciadeł obracają się wewnątrz kręgu kapilar, wzbudzając a następnie zbierając fluorescencję z każdej kapilary. Sygnały pochodzące z każdej kapilary przedstawiane są w postaci czterech przylegających do siebie linii w czterech różnych kolorach. Przy czym każdy kolor odpowiada innej zasadzie w łańcuchu DNA.

Rozwiązanie to zastosowano do detekcji na 128 kapilarach. Dalsze badania mają na celu rozbudowę tego systemu do 1000 kapilar.

2. ELEKTROFOREZA W MIKROCHIPACH

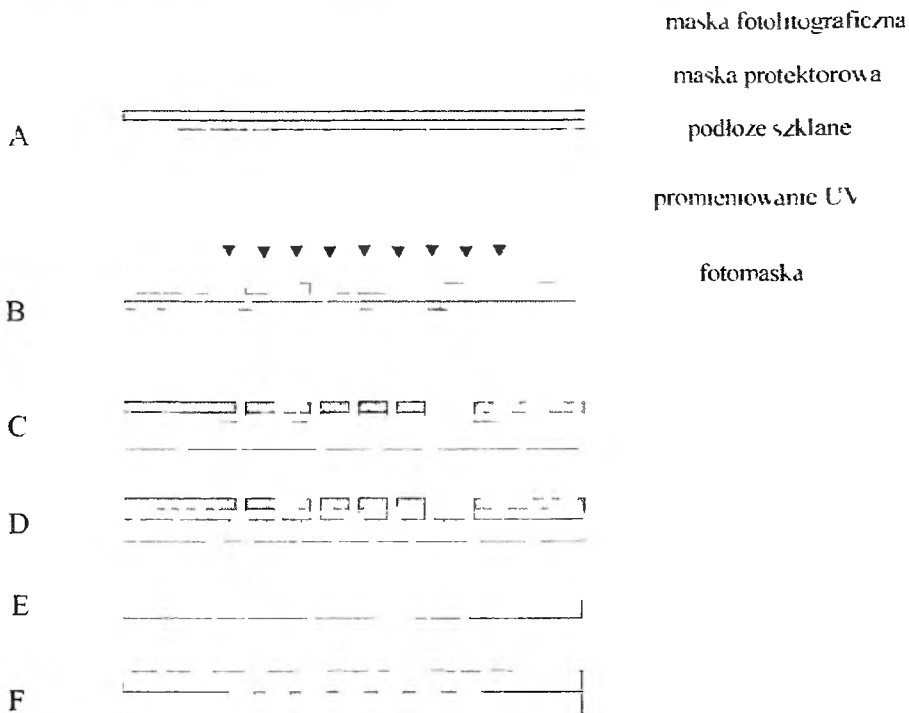
Elektroforeza prowadzona w mikrochipach jest nową, szybko rozwijającą się techniką analityczną, która może zrewolucjonizować chemię analityczną i diagnostykę medyczną. Możliwość prowadzenia analizy wielu próbek jednocześnie oraz krótkie czasy separacji pozwolą na uzyskanie ogromnej przepustowości systemów analitycznych. Dużą zaletą elektroforezy prowadzonej w mikrochipach jest także to, że wymaga ona niewielkiej objętości próbki, rzędu pikolitrow. Te wszystkie cechy stanowią o jej dużej przewadze nad innymi technikami analitycznymi.

Pierwszą elektroforezę kapilarną w chipach wprowadzono w 1992 roku [60]. Obecnie największym wyzwaniem w dziedzinie technologii mikrochipów jest zintegrowanie wszystkich operacji analitycznych w jednym systemie. Największym osiągnięciem w zakresie zintegrowania operacji analitycznych było wyprodukowanie chipu, który umożliwia kompleksowe przygotowanie próbki DNA, separację fragmentów DNA oraz detekcję [61, 62]. Ostatnio zaprezentowano także pierwsze komercyjne „laboratorium na chipie” [63].

2.1. PRODUKCJA MIKROCHIPÓW

Substratem do budowy chipów dla elektroforezy kapilarnej (CE) są różne rodzaje szkła począwszy od niedrogiego szkła wapniowego po wysokiej jakości kwarc. Podłoża szklane są najbardziej popularne ze względu na ich dobre właściwości optyczne, dobrze poznaną charakterystykę powierzchni, oraz dobrze rozwinięte metody mikroprodukcji, mające swoje źródło w przemyśle mikroelektronicznym. Struktury na podłożu szklanym są zazwyczaj wytwarzane z użyciem standardowych metod fotolitograficznych [22, 24, 65], co przedstawiono na rysunku 2.

Ostatnio w produkcji mikrochipów dla CE wykorzystano także polimery. Chipy wykonane z polimerów cieszą się rosnącym zainteresowaniem, ze względu na niski koszt ich produkcji. W produkcji chipów z tworzyw sztucznych wykorzystuje się następujące metody: ablację laserową [66], formowanie wtryskowe [67], odlew [68], wytłaczanie na gorąco [69].



Rys 2 Fotolitograficzna metoda produkcji mikroczipów

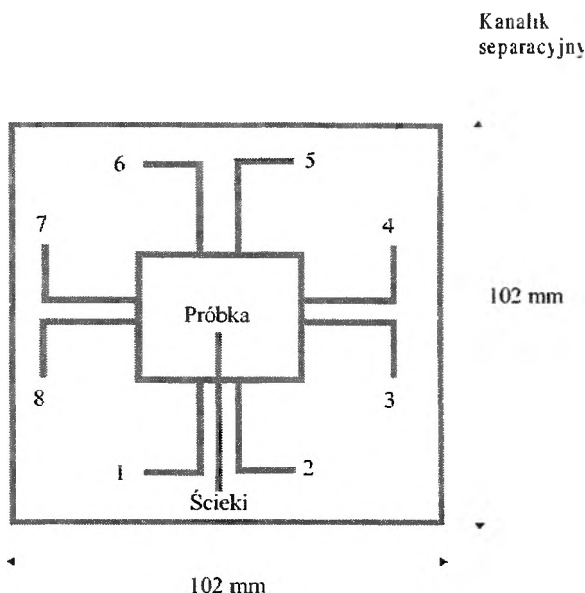
- (A) podłoże szklane pokryte warstwą maski protektorowej i fotolitograficznej,
 (B) warstwa maski protektorowej wystawiona na działanie promieniowania UV,
 (C) usunięcie maski protektorowej oraz fotolitograficznej w obszarach zdefiniowanych wzorem fotomaski,
 (D) chemiczne wytrawienie odsłoniętych obszarów podłoża szklanego,
 (E) usunięcie maski protektorowej i fotolitograficznej,
 (F) zespolenie dwóch podłoży w celu otrzymania mikroczipu

2.1.1. Format mikroczipów

W formatowaniu mikroczipów w ostatnich latach dokonał się znaczący rozwój; od prostych jednokanałowych czipów po bardzo złożone, wielokanałowe struktury. Zasady budowy struktur wielokanałowych oraz kanałków separacyjnych są ciągle rozwijane, a narzędzia niezbędne do projektowania wspomaganego komputerowo stają się komercyjnie dostępne. Obecnie dostępne czipy dla CE pozwalają na prowadzenie w nich reakcji chemicznych a także na jednoczesną, równoległą separację.

Pierwsze czipy dla CE posiadały pojedyncze mikrokanały [18] wytworzone na stosunkowo dużej płytce ($14,8 \times 3,9$ cm). Kilka lat później pojawiły się zmminiaturyzowane czipy posiadające dwa skrzyżowane kanałki [25], z których jeden łączy zbiorniki na próbkę i ścieki, a drugi zbiorniki na elektrolit katodowy i anodowy. W celu zwiększenia długości drogi migracji kanałki ukształtowano na wzór serpen-

tyny [19]. W celu dalszego wydłużenia kanalików zaprojektowano cykliczne, zsynchronizowane czipy [70], w których kanalik tworzy pętlę z dwoma parami połączonych elektrod (Rys. 3). Przełączanie napięcia między parami elektrod umożliwia rozdzielanie substancjom migrować cyklicznie w pętli przez co wydłuża się droga migracji.



Rys. 3. Schemat cyklicznego, zsynchronizowanego mikroczipu; 1-8, zbiorniki na bufor

Równoczesna analiza dużej liczby próbek stała się możliwa dzięki czipom z szeregiem kanalików [26, 71, 72]. Istnieje wiele ograniczeń, które limitują budowę wielokanałowego mikroczipu. Parametrami decydującymi o specyficznej budowie mikroczipów są: wielkość podłoża, struktura kanalików oraz metoda detekcji. Poza tym otwory wlotowe i wylotowe na próbkę i ścieki zajmują dużo miejsca i zazwyczaj muszą być skonstruowane tak, aby pasowały do urządzenia wprowadzającego. Wszystkie kanałki muszą mieć podobną geometrię oraz równe odległości między elektrodami oraz od punktu wprowadzenia próbki do detekcji. Jednym z rozwiązań okazał się mikroczip [72], w którego budowie wykorzystano 48 równoległych kanałków separacyjnych umożliwiających analizę 96 próbek w ciągu 8 minut. Innym rozwiązaniem jest mikroczip z promienistym układem kanałków [73].

2.1.2. Długość i geometria kanałków separacyjnych

Zmiana formatu elektroforezy kapilarnej (CE) z długich kapilar do krótkich kanałków na mikroczipach przyniosła wiele nowych możliwości, ale także wiele ogra-

niczeń i wyzwań. Miniaturyzacja oprzyrządowania, możliwość wprowadzania mniejszej objętości próbki oraz krótsze drogi separacji umożliwiają szybsze rozdzielanie składników bez znacznego poszerzenia strefy analitu spowodowanego dyfuzją. Jednak krótsze kanaliki separacyjne mikroczipów sprawiają, że długość strefy jaką próbka zajmuje w kanaliku jest wartością krytyczną [74].

Długością strefy próbki można manipulować stosując różne techniki zatężania [75], takie jak: izotachoforeza, spiętrzanie oraz zmiatanie w MEKC. Jeśli jednak zabiegi te okażą się niewystarczające można zastosować mikroczipy z dłuższymi kanalikami. Długość kanalików może zostać zwiększona np. przez wytrawienie ich na kształt serpentyny [19]. Początkowe badania wykazały, że w kanalikach o długości 8,5 mm z dwoma przegięciami nie zaobserwowano znaczącej dyspersji stref. Na czipie o powierzchni 1 cm² udało się wytrawić kanalik o całkowitej długości 165 mm [19]. Jednak w skutek różnicy w migracji strefy przy wewnętrznym oraz zewnętrznym obwodzie zakrętu następuje dyspersja stref rozdzielanych składników [76].

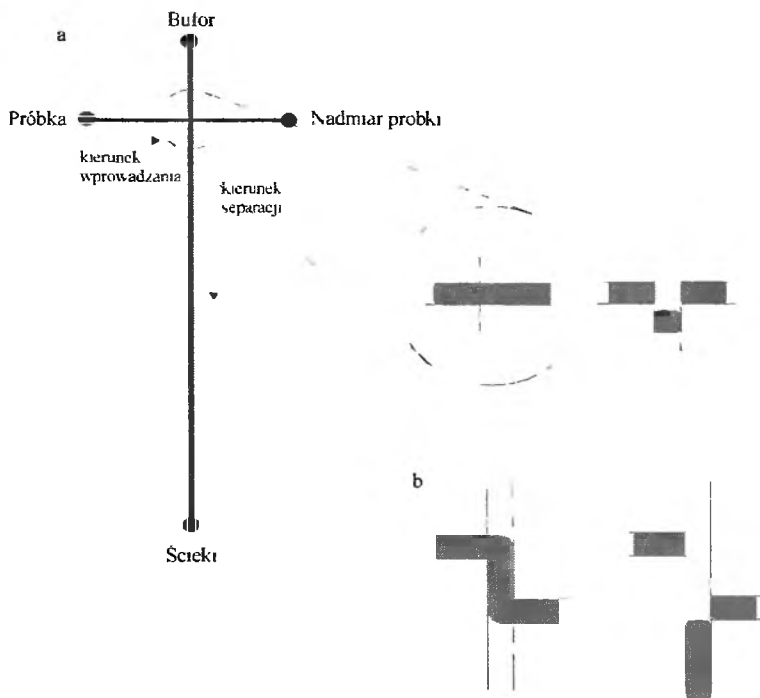
Kanaliki mikroczipów dla CE zazwyczaj mają głębokość od 15–40 μm oraz szerokość 60–200 μm [25, 77]. Wyprodukowano także czipy o głębokości kanalików mniejszej niż 10 μm [20, 78]. Mały przekrój poprzeczny kanalików oraz duża pojemność cieplna umożliwia bardzo efektywne odprowadzenie ciepła Joule'a. Umożliwia to zastosowanie bardzo wysokiego pola elektrycznego (ponad 2 kV/cm) [79]. W specjalnie zaprojektowanych kanalikach, w celu uzyskania czasu separacji poniżej milisekundy, stosowano nawet napięcie 53 kV/cm [78].

2.2. WPROWADZANIE PRÓBKII, DERYWATYZACJA I ZATĘŻANIE

Procesy takie jak wprowadzanie i zatężanie próbki, przedseparacyjna lub poseparacyjna derywatywacja mogą być prowadzone w układzie pomiarowym z mikroczipem.

2.2.1. Wprowadzanie próbki

Elektroforeza w mikroczipach wymaga wprowadzenia bardzo małej objętości próbki, rzędu pikolitrow. W tym celu próbkę do kanalików wprowadza się zazwyczaj z wykorzystaniem zintegrowanych dozowników metodą elektrokinetyczną. Zintegrowane dozowniki mają zazwyczaj postać krzyżową (ang. *cross-channel*) [19, 80] lub podwójnego T (ang. *double-T*) [21, 81, 82] (Rys. 4). Dozownik krzyżowy tworzony jest przez prostopadłe przecięcie kanalika separacyjnego z kanalikiem łączącym zbiorniczki na próbkę i ścieki. W dozowniku w kształcie podwójnego T ramiona kanalika łączącego próbkę ze ściekami są przesunięte dzięki czemu do kanalika separacyjnego można wprowadzić nieco większą objętość próbki.



Rys. 4. Typy dozowników próbek w elektroforezie w mikroczipach: a) dozownik krzyżowy; b) dozownik w kształcie podwójnego T

W dozownikach krzyżowych próbkę można wprowadzać dwoma metodami: przepływową (ang. *gate*) [19, 80] lub zaciskową (ang. *pinch*) [19, 22, 78]. Przy wprowadzaniu przepływowym napięcie zostaje przyłożone do końców kanalika łączącego zbiornik na próbkę ze zbiornikiem na ścieki. Po przyłożeniu napięcia anality migrują ze zbiornika na próbkę w kierunku zbiornika na ścieki. Wadą tej metody jest to, że w obszarze przecięcia kanalików anality ulegają dyfuzji do kanalika separacyjnego, co prowadzi do poszerzenia pasma i gorszej powtarzalności wyników. Po przyłożeniu napięcia do końców kanalika separacyjnego następuje rozdzielenie wprowadzonej do niego mieszaniny analitów. W metodzie przepływowej uzyskano powtarzalność powierzchni pików równą 97,3% (RSD = 2,7%) [19].

We wprowadzaniu zaciskowym napięcie zostaje przyłożone do końców kanalika łączącego zbiornik na próbkę ze zbiornikiem na ścieki oraz kanalika separacyjnego. Dzięki temu anality migrują w obszar przecięcia kanalików, gdzie zostają ograniczone polem elektrycznym wytworzonym w kanalicie separacyjnym przez co nie ulegają dyfuzji. Zaletą metody zaciskowej jest to, że jest ona bardziej powtarzalna niż metoda przepływowa (RSD = 1,7%) [19].

2.2.2. Zateżanie próbki

W celu obniżenia granicy detekcji w elektroforezie można zastosować szereg technik zateżania w kapilarze [75]. W elektroforezie w mikroczipach zastosowano z powodzeniem zateżanie przez spiętrzanie próbki [83] oraz zmiatanie w micelarnej elektrokinezyjnej chromatografii (MEKC) [84].

W badaniach z zastosowaniem zateżania przez spiętrzanie [83] wykorzystano anionowe dansylowe pochodne aminokwasów: lizyny, izoleucyny oraz cystyny. Najpierw do kolumny separacyjnej wprowadzono próbkę przygotowaną w buforze o mniejszym przewodnictwie z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody przepływowej, a następnie bufor podstawowy o większym stężeniu. Po przyłożeniu napięcia do końców kanalika separacyjnego, anality spiętrzają się na granicy stref próbki i buforu. Największe wzmocnienie sygnału detektora, 31, uzyskano dla pochodnej lizyny. Z zastosowaniem kanalika separacyjnego o długości 67 mm, pola elektrycznego rzędu 1100 V/cm, rozdzielenie analitów uzyskano w czasie 15 s, otrzymano powtarzalność 97,9% (RSD = 2,1%).

W badaniach z wykorzystaniem zateżania przez zmiatanie w MEKC [84] zoptymalizowano odległość między punktem wprowadzania próbki a detekcji, czas wprowadzania próbki, a także matrycę, w której rozcieńczono próbkę. Metodę zastosowano do zateżania i separacji rodaminy B, sulforodaminy B oraz krezolu. Największe wzmocnienie sygnału detektora, 1500, uzyskano dla krezolu.

2.2.3. Derywatywacja w układzie pomiarowym

Wiele substancji nie posiada właściwości strukturalnych, które umożliwiłyby ich identyfikację za pomocą najpopularniejszej detekcji w mikroczipach, czyli laserowo indukowanej fluorescencji (LIF). Dlatego w procedurze analitycznej często wymagany jest etap derywatywacji, podczas którego do analizowanej cząsteczki wprowadzone zostaje ugrupowanie fluoroforowe. W elektroforezie w mikroczipach zrealizowano zarówno derywatywację przedseparacyjną [22], jak i poseparacyjną [80].

W celu przeprowadzenia derywatywacji przedseparacyjnej [22] skonstruowano mikroczip z wbudowanym mikroreaktorem o pojemności 1 nL. Mikroreaktor połączono z jednej strony z kanalikami doprowadzającymi próbkę oraz odczynnik, a z drugiej z kanalikiem separacyjnym. Tak więc w przypadku aminokwasów główne etapy analizy w mikroczipie to: derywatywacja aldehydem ortoftalowym (OPA) w mikroreaktorze, wprowadzenie próbki do kanalika separacyjnego metodą przepływową, separacja i detekcja pochodnych z wykorzystaniem laserowo wzbudzonej fluorescencji (LIF). Uzyskano limity detekcji 0,55 fmola dla argininy i 0,83 dla glicyny oraz 98,2% powtarzalność powierzchni pików (RSD = 1,8%).

Inne rozwiązanie budowy mikroczipu pozwoliło na przeprowadzenie derywatywacji poseparacyjnej [80]. W tym celu wyjście kanalika separacyjnego połączono (za pomocą teownika) z kanalikiem doprowadzającym odczynnik derywatywujący

oraz kanalikiem reakcyjnym (10,8 mm). Po wprowadzeniu do kanalika separacyjnego próbki metodą przepływową zachodzi separacja analitów. Następnie w teowniku rozdzielone anality mieszają się z odczynnikiem derywatyzującym. Reakcja derywatyzacji zachodzi w kanaliku reakcyjnym i dalej następuje detekcja fluoryzujących pochodnych analitów. Metodę tę zastosowano w analizie aminokwasów: argininy, glicyny i treoniny, jako odczynnika derywatyzującego użyto OPA. W innej konstrukcji [85] tego mikroczipu wykorzystano dozownik w postaci podwójnego T. W badaniach zoptymalizowano rozmiar i budowę rozwidlenia, w którym następuje mieszanie reagentów, a także dopasowano pH i moc jonową roztworów. Pozwoliło to na znaczne polepszenie sprawności rozdzielania i powtarzalności.

2.3. DETEKCJA

Ze względu na bardzo małe rozmiary celki detekcyjnej w elektroforezie na mikroczipach istnieje konieczność zastosowania czułych metod detekcji. Obecnie najbardziej powszechną metodą detekcji wykorzystywaną w elektroforezie w mikroczipach jest laserowo indukowana fluorescencja (LIF), a także detekcja masowa (MS) oraz elektrochemiczna.

2.3.1. Detekcja optyczna

Laserowo indukowana fluorescencja [22, 70, 80, 86], jak do tej pory najpopularniejsza metoda detekcji w mikroczipach, wykorzystuje współogniskowy system detekcji. Laser emituje spójną i równoległą wiązkę promieniowania, która zostaje odbita przez dichroiczny rozdzielacz sygnału w kierunku szczeliny obiektywu. Obiektyw ogniskuje promień lasera w przewężeniu wewnątrz mikrokanalu i wzbudza aktywną fluorescencyjnie pochodną analitu. Światło emitowane przez wzbudzoną pochodną analitu jest zbierane, kolimowane w obiektywie po czym ponownie kierowane na dichroiczny rozdzielacz sygnału. Achromatyczna soczewka ogniskuje światło na wejściu filtra, który jest współogniskowy z obiektywem mikroskopu, tzn. tylko światło emitowane z elementu ogniskującego w mikroczipie przechodzi przez szczelinę, co nie następuje w przypadku światła rozproszonego na powierzchni mikroczipu oraz światła pochodzącego spoza kanalika. Światło wzbudzające filtr jest kierowane do jednego lub kilku detektorów, fotonowielacza (PMT) lub przyrządu o sprzężeniu ładunkowym (CCD). Sygnał wychodzący z PMT lub CCD jest wzmacniany i rejestrowany przez komputer.

O ile względnie proste było dostosowanie detekcji laserowo indukowanej fluorescencji (LIF) do jednokanałowego czipu, o tyle opracowanie detektora LIF dla mikroczipów z szeregiem mikrokanalików, bez jednoczesnego pogorszenia czułości detekcji, było dużym wyzwaniem. Jedną z opracowanych metod [87] wykorzystuje galwanoskaner, który umożliwia przenikanie promienia lasera przez mikropłytkę

zawierającą 48 kanalików separacyjnych. Dla mikroczipów z promieniście ułożonymi kanalikami opracowano obrotowy, współosiowy skaner [88] połączony z czterema współosiowymi detektorami, które umożliwiają rejestrowanie czterech różnych długości fali. Nowatorskim podejściem było opracowanie detektora LIF [89], który w swojej budowie nie zawiera ruchomych części, a jednocześnie umożliwia przemieszczanie promienia lasera. Metoda ta wykorzystuje ugięcie promienia lasera w kryształach akustooptycznym przez zależne od częstotliwości fale akustyczne. Zaletą tej konstrukcji jest także to, że laser może być z ogromną prędkością (nanosekund) precyzyjnie kierowany z jednego kanalika na drugi.

Detektory absorpcyjne [90] mogą również być użyte do detekcji w mikroczipach, jednak ze względu na ograniczoną drogę optyczną mikrokanalów czułość detekcji jest bardzo niska. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie celki „U” [91]. Wykorzystanie celki „U” w detektorze UV-Vis wymagało wprowadzenia dwóch dodatkowych kanałów po obu stronach celki, aby umożliwić przejście wiązki światła przez celkę do fotodetektora.

2.3.2. Spektrometria mas

Ze względu na możliwości jakie stwarza, spektrometria mas (MS) znalazła szerokie zastosowanie w chemii analitycznej. MS z powodzeniem udało się połączyć z elektroforezą w mikroczipach wykorzystując różne urządzenia do elektrorozpylania. Ostatnio udało się połączyć elektroforezę w mikroczipach z detekcją MS wykorzystującą jonizację strumieniem elektronów (ESI/MS) [92–94]. Wprowadzono także pneumatyczny nebulizator [95] w celu generowania stabilnego przepływu próbek dla potrzeb elektrorozpylania. Uprościło to budowę mikroczipu i umożliwiło wyprodukowanie mikrosystemu w pojedynczym etapie procesu wytwarzania. Skonstruowano także zintegrowane mikrocieczowe systemy [92, 93] do analizy protein z wykorzystaniem MS, w których przepływ próbki i rejestrowanie danych analitycznych odbywa się za pomocą komputera.

2.3.3. Detekcja elektrochemiczna

Detekcja elektrochemiczna jest konkurencyjną metodą w stosunku do detekcji laserowo indukowanej fluorescencji (LIF). Istnieje możliwość jej miniaturyzacji co umożliwia detekcję w mikroczipach z szeregiem kanalików. W tym celu skonstruowano szereg 100 platynowych mikroelektrod, które rozstawiono co 5 μm i umieszczono na mikroczipie u wyjścia kanalików [96]. Zaletą elektrod wyprodukowanych wg technologii mikroobróbki jest to, że charakteryzują się wysoką czułością oraz szybkim czasem odpowiedzi. W celu analizy DNA zbudowano zintegrowany detektor elektrochemiczny umożliwiający detekcję poza kapilarą [97].

2.3.4. Inne metody detekcji

W detekcji w elektroforezie w mikroczipach wykorzystano także spektroskopię Ramana [98] oraz holograficzną detekcję refraktometryczną [99]. Detekcję z wykorzystaniem spektroskopii Ramana zastosowano przy izotachoforetycznym rozdzielaniu pestycydów. Widma Ramana były generowane wiązką lasera i zbierane przy rozdzielczości 8 cm^{-1} ; dane były gromadzone przy szybkości 2–5 widm/s. Holograficzna detekcja refraktometryczna została wykorzystana do oznaczania sacharydów w stężeniu 33 mM. Metoda jest mało czuła ale posiada walor uniwersalności.

PODSUMOWANIE

Postęp jaki dokonał się w kapilarnej elektroforezie w zminiaturyzowanych formatach, tj. w układach wielokapilarnych i mikroczipach, w okresie ostatnich kilkunastu lat rokuje nadzieje na dalszy burzliwy rozwój tych technik analitycznych w niedalekiej przyszłości. Oczekuje się, że te miniaturowe systemy o wielkiej przepustowości będą mogły rozwiązywać skomplikowane problemy analityczne w sposób kompleksowy przy niskiej cenie jednostkowej analizy i minimalnym udziale operatora. Pełne spełnienie tych oczekiwań postawi je jednak przed szeregiem wyzwań. Związane to będzie z koniecznością usprawnienia połączeń między mikroświatem czipu, który oprócz separacji będzie często miejscem przygotowania próbki, np. derywatyzacji czy zateżania, a oprzyrządowaniem zewnętrznym już nie tak bardzo zminiaturyzowanym, jak detektor. Opracowane muszą być mikroczipy ze szkła wytrzymujące wielokrotne użycie, oraz tanie mikroczipy z tworzywa sztucznego jednokrotnego użycia. Jeżeli te i inne wyzwania, jak podniesienie czułości stężeniowej, będą pokonane to kapilarna elektroforeza w mikroczipach stanie się główną i pierwszą szeroko rozpowszechnioną analityczną techniką stosującą nowe mikrofluidalne i mikrofabrykowane technologie. W niedalekiej przyszłości mikroczipowe technologie mogą zrewolucjonizować wiele zastosowań elektroforezy włączając w to poszukiwania leków, polimorficzną analizę pojedynczych nukleotydów, sekwencjonowanie do celów farmakogenetyki, genomikę, proteomikę i diagnostykę lekarską.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.N. Heigher, *High Performance Capillary Electrophoresis*, Hewlett Packard GmbH, Waldbronn, 1992.
- [2] S.F.Y. Li, *Capillary electrophoresis*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [3] R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*, Academic Press, Inc, San Diego, 1993.
- [4] Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [5] G.H.W. Sanders, A. Manz, *Trends Anal. Chem.*, 2000, 19, 6.

- [6] D. Froim, C.E. Hopkins, A. Belenkey, A.S. Cohen, *Nucl. Acids Res.* 25, 1997, **25**, 4219.
- [7] K. Kleparnik, J. Berka, F. Foret, J. Doskar, J. Kailerova, S. Rosypal, P. Boček, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 695.
- [8] M.A. Marino, J.M. Devaney, J.K. Smith, J.E. Girard, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 108.
- [9] X.C. Huang, M.A. Quesada, R.A. Mathies, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 967.
- [10] J. Bashkin, N. Solomon, N. Erndt, *Microb. Comp. Genomics*, 1997, **2**, 178A.
- [11] H. Kambra, S. Takahashi, *Nature*, 1993, **361**, 565.
- [12] N.J. Dovichi, *Electrophoresis*, 1997, **18**, 2393.
- [13] K. Ueno, E.S. Yeung, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1424.
- [14] M.C. Ruiz-Martinez, J. Berka, A. Belenkii, F. Foret, A.W. Miller, B.L. Karger, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2851.
- [15] R.S. Madabhushi, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 224.
- [16] J. Bashkin, M. Marsh, D. Barker, R. Johnston, *Appl. and Theor. Electrophor.*, 1996, **6**, 23.
- [17] Q. Gao, E.S. Yeung, *Anal. Chem.*, **70**, 1998, 1382.
- [18] D.J. Harrison, A. Manz, Z. Fan, H. Ludi, H.M. Widmer, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 1926.
- [19] S.C. Jacobson, R. Hergenroeder, L.B. Koutny, R.J. Warmack, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1107.
- [20] D.J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C.S. Effenhauser, A. Manz, *Science*, 1993, **261**, 895.
- [21] C.S. Effenhauser, A. Manz, H.M. Widmer, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2637.
- [22] S.C. Jacobson, R. Hergenroeder, A.W. Moore, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 4127.
- [23] C.S. Effenhauser, A. Paulus, A. Manz, H.M. Widmer, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 2949.
- [24] A.T. Woolley, R.A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1994, **91**, 11348.
- [25] S.C. Jacobson, R. Hergenroeder, L.B. Koutny, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1114.
- [26] A.T. Woolley, G.F. Sensabaugh, R.A. Mathies, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 2181.
- [27] L.C. Waters, S.C. Jacobson, N. Kroutchinina, J. Khandurina, R.S. Foote, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.* 1998, **70**, 5172.
- [28] M. Ueda, Y. Kiba, H. Abe, H. Kuyama, A. Arai, H. Nakanishi, Y. Baba, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 657.
- [29] M. Ueda, Y. Kiba, H. Abe, A. Arai, H. Nakanishi, Y. Baba, *Electrophoresis*, 2000, **21**, 176.
- [30] W.C. Dunn, S.C. Jacobson, L.C. Waters, N. Kroutchinina, J. Khandurina, R.S. Foote, M.J. Justice i inni, *Anal. Biochem.*, 2000, **277**, 157.
- [31] D. Schmalzing, A. Adourian, L. Koutny, L. Ziaugra, P. Matsudaira, D. Ehrlich, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 2303.
- [32] S. Liu, Y. Shi, W.W. Ja, R.A. Mathies, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 566.
- [33] C. Backhouse, M. Caamano, F. Oaks, E. Nordman, A. Carrillo, B. Johnson, S. Bay, *Electrophoresis*, 2000, **21**, 150.
- [34] B.P. Paegel, C.A. Emrich, G.J. Wedemayer, J.R. Scherer, R.A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 2002, **99**, 574.
- [35] O. Hofmann, D.P. Che, K.A. Cruickshank, U.R. Muller, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 678.
- [36] Q. Mao, J. Pawliszyn, *Analyst*, 1999, **124**, 637.
- [37] D. Schmalzing, S. Buonocore, C. Piggee, *Electrophoresis*, 2000, **21**, 3919.
- [38] K. Sato, M. Yamanaka, H. Takahashi, M. Tokeshi, H. Kimura, T. Kitamori, *Electrophoresis*, 2002, **23**, 734.
- [39] F. Collins, A. Patrinos, E. Jordan, A. Chakravarti, R. Gesteland, L. Walters, *Science*, 1998, **282**, 682.
- [40] O. Mueller, M. Minarik, F. Foret, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 1436
- [41] P. Linberg, M. Stjernstroem, J. Roeraade, *Electrophoresis*, 1997, **18**, 1973.
- [42] H. Swerdlow, K.E. Dew-Jager, K. Brady, R. Grey, N.J. Dovichi, R. Gesteland, *Electrophoresis*, 1992, **13**, 475.

- [43] O. Salas-Solano, M.C. Ruiz-Martinez, E. Carrilho, L. Kotler, B.L. Karger, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 1528.
- [44] H. Swerdlow, K.E. Dew-Jager, R. Gesteland, *Biotechniques*, 1994, **16**, 684.
- [45] M.C. Ruiz-Martinez, O. Salas-Solano, E. Carrilho, L. Kotler, B.L. Karger, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 1516.
- [46] Y. Xiong, S.R. Park, H. Swerdlow, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3605.
- [47] S. Behr, M. Maetzing, A. Levin, H. Eickhoff, C. Heller, *Electrophoresis*, 1999, **20**, 1492.
- [48] T. Kaneta, H. Jeong, E.S. Yeung, *J. High Res. Chromatogr.*, 1998, **21**, 287.
- [49] A.S. Cohen, D.R. Najarian, B.L. Karger, *J. Chromatogr.*, 1990, **516**, 49.
- [50] G.W. Slater, T.B.L. Kist, H. Ren, G. Drouin, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 1525.
- [51] W.M. Sunada, H.W. Blanch, *Electrophoresis*, 1997, **18**, 2243.
- [52] M. Chiari, A. Melis, *Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 623.
- [53] I. Kheterpal, J.R. Scherer, S.M. Clark, A. Radhakrishnan, J. Ju, C.L. Ginther, G.F. Sensabaugh, R.A. Mathies, *Electrophoresis*, 1996, **17**, 1852.
- [54] R.A. Mathies, K. Peck, L. Stryer, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1786.
- [55] S. Takahashi, K. Murakami, T. Anazawa, H. Kambra, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 1021.
- [56] E. Carrilho, A. Miller, M.C. Ruiz-Martinez, L. Kotler, J. Kesilman, B.L. Karger, *SPIE*, 1997, **2985**, 4.
- [57] M.A. Quesada, S. Zahng, *Electrophoresis*, 1996, **17**, 1841.
- [58] M.A. Quesada, H. Dhadwal, D. Fisk, F.W. Studier, *Electrophoresis*, 1998, **19**, 1415.
- [59] J.R. Scherer, I. Kheterpal, A. Radhakrishnan, W.W. Ja, R.A. Mathies, *Electrophoresis*, 1999, **20**, 1508.
- [60] A. Manz, D.J. Harrison, E.M.J. Verpoorte, J.C. Fettinger, A. Paulus, H. Ludi, H.M. Widmer, *J. Chromatogr.*, 1992, **593**, 253.
- [61] M.A. Burns, B.N. Johnson, S.N. Brahmamandra, K. Handique, J.R. Webster, M. Krishnan, T.S. Sammarco, P.M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C.H. Mastrangelo, D.T. Burke, *Science*, 1998, **282**, 484.
- [62] E.T. Lagally, P.C. Simpson, R.A. Mathies, *Sens. Actuator B*, 2000, **63**, 138.
- [63] O. Mueller, K. Hahnenberger, M. Dittman, H. Yee, R. Dubrow, R. Nagle, D. Ilsey, *Electrophoresis*, 2000, **21**, 128.
- [64] Z. Fan, D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 177.
- [65] M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 2035.
- [66] R.M. McCormick, R.J. Nelson, M.G. Alonso-Amigo, J. Benvegnu, H.H. Hooper, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 2626.
- [67] C.S. Effenhauser, G.J.M. Briun, A. Paulus, M. Ehrat, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 3451.
- [68] L. Martynova, L.E. Locascio, M. Gaitan, G.W. Kramer, R.G. Christensen, W.A. MacCrehan, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 4783.
- [69] N. Burggraf, A. Manz, C.S. Effenhauser, E. Verpoorte, N.F. Derooij, H.M. Widmer, *J. High Res. Chromatogr.*, 1993, **16**, 594.
- [70] A. Paulus, *Amer. Lab.*, 1998, **30**, 59.
- [71] P.C. Simpson, D. Roach, A.T. Woolley, T. Thorsen, R. Johnston, G.F. Sensabaugh, R.A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1998, **95**, 2256.
- [72] Y.N. Shi, P.C. Simpson, J.R. Scherer, D. Wexler, C. Skibola, M.T. Smith, R.A. Mathies, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 5354.
- [73] A.J.P. Martin, F. Everaerts, *Proc. Roy. Soc., London*, 1970, **316**, 493.
- [74] A. Mrass, E. Bald, *Wiad. Chem.*, 2001, **55**, 933.
- [75] C.T. Culbertson, S.C. Jacobson, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3781.
- [76] Y.M. Liu, J.V. Sweedler, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2471.

- [78] S.C. Jacobson, C.T. Culbertson, J.E. Daler, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3476.
- [79] K. Seiler, D.J. Harrison, A. Manz, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 1481.
- [80] S.C. Jacobson, L.B. Koutny, R. Hergenroeder, A.W. Moor, J.M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 3472.
- [81] L.B. Koutny, D. Schmalzing, T.A. Taylor, M. Fuchs, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 18.
- [82] C.S. Effenhauser, A. Manz, H.M. Widmer, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2284.
- [83] S.C. Jacobson, J.M. Ramsey, *Electrophoresis*, 1995, **16**, 481.
- [84] Y. Sera, N. Matsubara, K. Otsuka, S. Terabe, *Electrophoresis*, 2001, **22**, 3509.
- [85] K. Fluri, G. Fitzpatrick, N. Chiem, D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 4285.
- [86] R.A. Mathies, X.C. Huang, *Nature*, 1992, **359**, 167.
- [87] P.C. Simpson, D. Roach, A.T. Woolley, T. Thorsen, R. Johnston, G.F. Sensabaugh, R.A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1998, **95**, 2256.
- [88] Y. Shi, P.C. Simpson, J.R. Scherer, D. Wexler, C. Skibola, M.T. Smith, R.A. Mathies, *Anal. Chem.* 1999, **71**, 5354.
- [89] Z. Huang, N.M. Muro, J.P. Landers, *Anal. Chem.* 1999, **71**, 5309.
- [90] G.J.M. Bruin, G. Stegman, A.C. van Asten, X. Xu, J.C. Kraak, H. Poppe, *J. Chromatogr.*, 1991, **559**, 163.
- [91] Z. Liang, N. Chiem, G. Ocvirk, T. Tang, K. Fluri, D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1040.
- [92] D. Figeys, Y.B. Ning, R. Aebersold, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 3153.
- [93] D. Figeys, R. Aebersold, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3721.
- [94] N.X. Xu, Y.H. Lin, S.A. Hofstadler, D. Matson, C.J. Call, R.D. Smith, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3553.
- [95] F. Foret, H. Liu, B. Zhang, C. Felten, B.L. Karger [w:] D.J. Harrison, A. van den Berg (Eds.), *Micro, Total Analysis Systems '98*, Kluwer Academic Publisher, Boston, MA 1998, pp 35–38.
- [96] P.F. Gavin, A.G. Ewing, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 3838.
- [97] A.T. Woolley, K.Q. Lao, A.N. Glazer, R.A. Mathies, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 684.
- [98] P.A. Walker, M.D. Morris, M.A. Burns, B.N. Johnson, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 3766.
- [99] N. Burggraf, B. Krattiger, A.J. deMello, N.F. deRooji, A. Manz, *Analyst*, 1998, **123**, 1443.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 marca 2002

**SILILENOWE KOMPLEKSY METALI
PRZEJŚCIOWYCH**
SILYLENE TRANSITION METAL COMPLEXES

Hieronim Maciejewski

*Zakład Chemii Metaloorganicznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

Wstęp

Typy kompleksów sililenowych

Metody syntezy kompleksów sililenowych

Przykłady sililenowych kompleksów metali przejściowych

Zastosowanie w katalizie

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Hieronim Maciejewski – ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Poznańskiej w 1986 r. Po ukończeniu studiów rozpoczął pracę w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę doktorską dotyczącą reakcji hydrosililowania i dehydrogenującego silylowania olefin w obecności kompleksów niklu(II) i niklu(0) obronił w 1995 r. W latach 1997–98 odbył staż naukowy w University of Sussex w grupie profesora M.F. Lapperta, gdzie rozpoczął badania nad syntezą i właściwościami silylenowych kompleksów metali przejściowych.

Przedmiotem jego działalności naukowo-badawczej jest chemia metaloorganiczna – synteza i reaktywność kompleksów metali przejściowych oraz kataliza molekularna przy ich zastosowaniu, a także chemia krzemorganiczna – technologie syntezy i zastosowanie związków krzemorganicznych. Jest współautorem 29 publikacji, 15 patentów oraz 18 technologii.

ABSTRACT

Major advance in organometallic chemistry in the last 15 years has been achieved in the area of silicometallics chemistry, based on silicon to metal multiple bonding and silicon with low coordination numbers. Research in this area has led to a discovery of fundamentally new classes of compounds, such as silylene, silene, silaimine, disilene or silacarbyne complexes. Many of these systems had been unknown prior to their synthesis, even as reactive intermediates.

This paper provides a comprehensive review of the silylene transition metal complexes. The majority of metal – silylene complexes synthesised so far have required donor stabilisation via the addition of a Lewis base. The use of thermally stable bis(amino)silylenes as ligands has led to a synthesis of base-free, stable silylene metal complexes. The chemistry of these compounds is discussed under headings: types of silylene complexes, methods of their synthesis, structure and properties of transition metal silylene complexes and also their application to catalysis.

Despite the fact that the stable silylene transition metal complexes have been known for less than a decade, the chemistry of these compounds has been comprehensively recognised.

WSTĘP

Jednym z ważniejszych osiągnięć chemii metaloorganicznej w ciągu ostatnich lat, było zbadanie i rozwinięcie chemii kompleksów metali ze związkami krzemu zawierających wiązania wielokrotne a także związków krzemu o niskiej liczbie koordynacyjnej.

Jeszcze do niedawna uważano, że niemożliwe jest otrzymanie związków krzemu zawierających wiązania wielokrotne a obecnie wbrew tym przekonaniom znane są różnorodne kompleksy sililenowe, silenowe, silaiminowe, disilenowe, silakarbynowe metali.

Występowanie takiej różnorodności związków w chemii krzemometalicznej – „silicometallics” [1] jako działu chemii metaloorganicznej „inorganometallics” [2] wskazuje, że związki koordynacyjne z ligandami zawierającymi krzem na niskim stopniu utlenienia występują często odgrywając ważną rolę w wielu reakcjach w tym również jako katalizatory procesów przemysłowych.

Kompleksy sililenowe metali przejściowych stanowią przykład tej nowej, liczącej niespełna 15 lat, dziedziny wiedzy [3–6]. Spośród pierwiastków 14 grupy jedynie dla krzemu nie były znane związki o niskiej liczbie koordynacyjnej. Karbeny, germyleny, stannyleny czy plumbyleny znane są już od dość dawna [7]. Większość otrzymanych i wyizolowanych sililenowych kompleksów metali jest nietrwała i ulega rozkładowi (zwłaszcza w roztworze) w krótkim czasie. Przełomu w syntezie tychże kompleksów dokonano otrzymując termicznie stabilny sililen, który mógł zostać zastosowany jako ligand. Nastąpiło to po wyizolowaniu przez Arduengo w 1991 roku pierwszego stabilnego karbenu [8]:



Struktura tego związku posłużyła jako wzorec do syntezy stabilnego sililenu. W 1994 roku Denk i West otrzymali krzemowy odpowiednik powyższego karbenu [9]. Zainicjowało to gwałtowny rozwój chemii sililenów co pozwoliło na ich zastosowanie (jako ligandów) w syntezie kompleksów metali jako potencjalnych katalizatorów różnorodnych procesów. Istnienie sililenowych kompleksów metali, jako aktywnych związków pośrednich w różnych procesach katalitycznych, było postulowane od dawna, jednakże brak wyizolowanego, stabilnego kompleksu nie pozwalał jednoznacznie tego udowodnić. Obecnie, ze względu na możliwość syntezy i izolacji powyższych związków istnieje taka możliwość i pojawiają się pierwsze doniesienia potwierdzające ich rolę w katalizie.

W niniejszym artykule przedstawione zostały niektóre aspekty syntetyczne, strukturalne i katalityczne sililenowych kompleksów metali przejściowych, w nadziei, że poszerzą naszą wiedzę w tej bardzo młodej i fascynującej zarazem dziedzinie nauki.

TYPY KOMPLEKSÓW SILILENOWYCH

Można stosować różne kryteria podziału; zarówno względem budowy kompleksów, ich właściwości elektronowych a także ich trwałości. Pod względem budowy można wyróżnić cztery rodzaje sililenowych kompleksów metali [10]:

a) stabilizowane donorem zewnętrznym



b) kationowe, stabilizowane donorem zewnętrznym



c) niestabilizowane donorem



d) stabilizowane donorem wewnętrznym



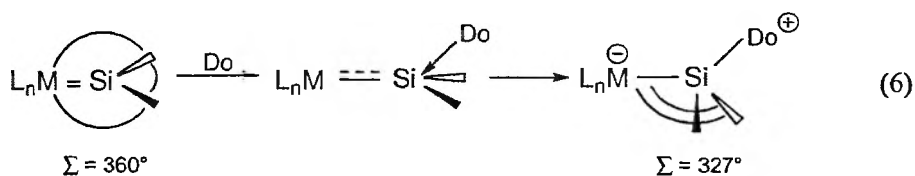
Do = donor

Do stabilizacji powyższych związków wykorzystywane są różnorodne związki donorowe, będące zasadami Lewisa, dlatego w materiałach źródłowych kompleksy sililenowe stabilizowane donorem są nazywane zamiennie jako związki stabilizowane zasadą Lewisa lub donorowe kompleksy sililenowe.

Do syntezy kompleksów sililenowych zastosowano szeroką gamę podstawników związanych zarówno z atomem metalu jak i krzemu. Kompleksy te są w większości elektrofilowe i z tego powodu są porównywalne do karbenowych kompleksów typu Fischera [11, 12].

Większość opisanych kompleksów sililenowych cechuje czterokoordynacyjny atom krzemu z powodu koordynacji cząsteczki rozpuszczalnika do atomu krzemu.

W zależności od elektronowej nienasyconości atomu krzemu, wprowadzona cząsteczka rozpuszczalnika jest silniej lub słabiej związana z krzemem. W rzeczywistości, można zaobserwować różne formy tworzenia się adduktu pomiędzy rozpuszczalnikiem a kompleksem sililenowym. Długość wiązania metal–krzem jak również geometria koordynacyjna atomu krzemu odzwierciedla zależność pomiędzy efektami sterycznymi i elektronowymi. Szczególnie suma kątów pomiędzy wiązaniami trzech kowalencyjnie związanych podstawników przy krzemie, może być wskaźnikiem stopnia tworzenia się adduktu donor → krzem. Suma ta zmienia się od 360° dla rzeczywiście trójkoordynacyjnego atomu krzemu (gdzie nie występuje koordynacja rozpuszczalnika) do 327° dla kompleksu, w którym występuje wiązanie kowalencyjne Si–Do, np. dla hydroksylsililometallanu z czysto kowalencyjnym wiązaniem krzem–tlen [13].

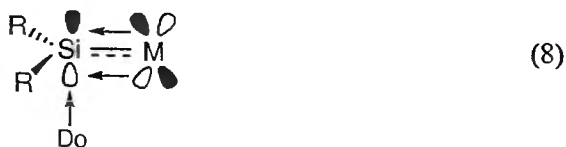


Wiązanie metal–krzem we wszystkich znanych kompleksach sililenowych jest krótsze niż typowe pojedyncze wiązanie M–Si co może wskazywać, że wiązanie wielokrotne w pewnym stopniu tworzy się, pomijając obecność stabilizującej zasady Lewisa.

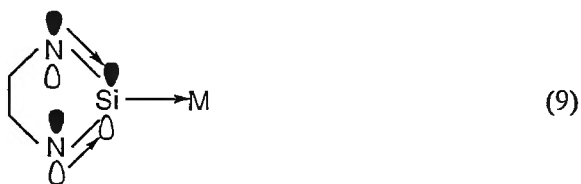
Wiązanie metal–sililen jest przedstawiane jako wiązanie podwójne (7),



jednakże stopień udziału wiązania zwrotnego (metal → puste orbitale *p* krzemu) zależy w dużym stopniu od otoczenia atomu krzemu oraz od obecności rozpuszczalników donorowych. Większość zsyntezowanych dotąd kompleksów sililenowych metali wymaga stabilizacji donorem poprzez addycję zasady Lewisa [14]. Takie kompleksy wykazują właściwości strukturalne i spektroskopowe bardziej zbliżone do kompleksów sililowych metali niż sililenowych dlatego bardziej zasadne byłoby przedstawienie takich kompleksów jako tych, które zawierają atom krzemu z hybrydacją *sp*³ (8) [15].



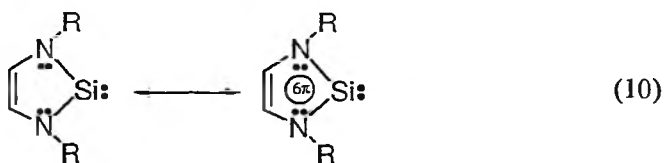
Tilley i współpracownicy zsyntezowali liczne niedonorowe kompleksy sililene, poprzez wykorzystanie metali o dużej liczbie elektronów walencyjnych i/lub poprzez wprowadzenie π -stabilizującego podstawnika (np. tiolanu lub grup alkoksyloowych) do niewysyczonego elektronowo ligandu silileneowego sp^2 [16, 17]. Przełomem w syntezie stabilnych niedonorowych kompleksów silileneowych było otrzymanie stabilnego aminosililenu (9), który mógł zostać użyty jako surowiec wyjściowy do syntezy.



Podobnie jak π -stabilizowane ligandy sililene, *N*-heterocykliczne silileny stabilizowane są poprzez przeniesienie wolnej pary elektronów, pochodzącej od atomu azotu do pustych orbitali *p* krzemu [18]. Ma to odzwierciedlenie w znacznym zmniejszeniu elektrofilowości tak otrzymanych sililenów. W rzeczywistości zachowują się one jak zasady Lewisa, co w konsekwencji pozwala otrzymać trwałe niedonorowe kompleksy metali przejściowych z małym udziałem wiązania zwrotnego metal–krzem.

Stabilne silileny wykazują właściwości elektronowe podobne do obserwowanych dla triarylofosfin R_3P : [19]. Dowodem potwierdzającym fakt, że stabilne silileny w kompleksach metali są ligandami σ -donorowymi, są drgania rozciągające w widmie IR oraz przesunięcie chemiczne w widmie ^{13}C NMR dla grupy CO zarejestrowane dla kompleksu $[Ni\{Si(^iBuNCH_2CHN^iBu)_2(CO)_2\}]$, które są prawie identyczne z odpowiednimi wartościami uzyskanymi dla kompleksu fosfinowego $[Ni(PPh_3)_2(CO)_2]$.

Trwałość bis(amino)sililenów wynika z ich wewnętrznej stabilizacji; poprzez zwiększenie gęstości elektronowej na pustych orbitalach typu π krzemu przez wolne pary elektronowe azotu. Ta niezwykła stabilność aminosililenów jest wynikiem rezonansu aromatycznego 6 elektronów π w 5-członowym heterocyklicznym pierścieniu (10). Tak opisana struktura elektronowa stabilnych sililenów sugeruje, że mogą one oddziaływać z metalami jako 6-elektronowe η^5 -wiążące ligandy [18].



Kompleksy sililenowe metali stabilizowane zasadą Lewisa mogą oddziaływać zarówno z czynnikami nukleofilowymi jak i elektrofilowymi czyli w zależności od struktury kompleksy te mają charakter ambifilowy [20].

METODY SYNTEZY KOMPLEKSÓW SILILENOWYCH

Metale przejściowe mogą być użyte do stabilizacji wielu różnych typów reaktywnych „intermediates”. Dwie metody są głównie wykorzystywane do preparatyki takich związków: wyłapywanie reaktywnych indywiduów przez metal w roztworze lub modyfikowanie stabilnych ligandów już związanych z metalem.

Niektóre pochodne metali przejściowych z reaktywnymi indywiduami krzemowymi zostały otrzymane, jednakże jest znacznie trudniej zastosować powyższe dwie metody do związków krzemu niż do cząsteczek organicznych. Próby generowania i wyłapywania sililenów metalami przejściowymi bezpośrednio w roztworze zakończyły się niepowodzeniem, za wyjątkiem bardzo stabilnych sililenów.

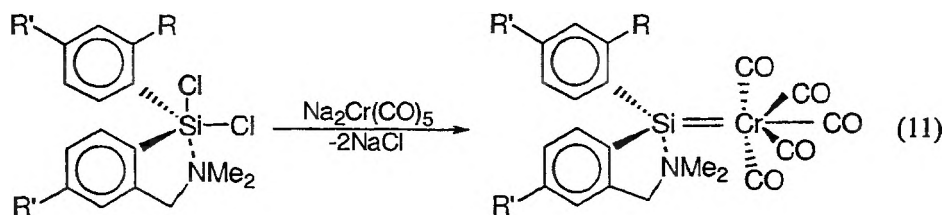
Wytwarzanie reaktywnych „intermediates” poprzez chemiczną modyfikację ligandów związanych z metalem jest utrudnione poprzez niedostępność odpowiednich ligandów krzemowych $:\text{Si}=\text{O}$, $:\text{Si}=\text{NR}$ itp.

Jednakże pojawiły się sposoby syntezy, które przewyciężyły te problemy [3–5, 21]. Kompleksy sililenowe metali, w których atom krzemu jest mostkiem pomiędzy dwoma różnymi atomami metalu są dobrze znane [22–24]. Metody ich otrzymywania są podobne do tych opisanych dla kompleksów siliolowych $\text{M}-\text{Si}$. Te czterokoordinacyjne związki są formalnie sililenami lecz nie otrzymuje się ich tak trudno jak trójkoordinacyjne odpowiedniki $\text{R}_2\text{Si}=\text{M}$.

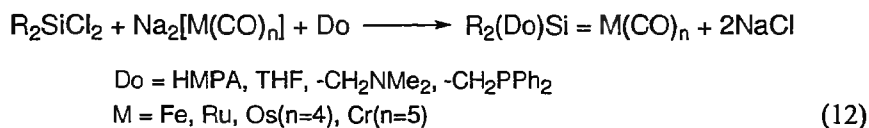
Pomimo podobieństwa tej grupy związków do kompleksów karbenowych, nie możliwe było zaadoptowanie powszechnie stosowanych procedur w syntezie kompleksów karbenowych [11] do wytworzenia krzemowych odpowiedników, ze względu na brak analogicznych reagentów. W ciągu ostatnich 10 lat opracowano kilka metod syntezy sililenowych kompleksów metali.

- Eliminacja soli

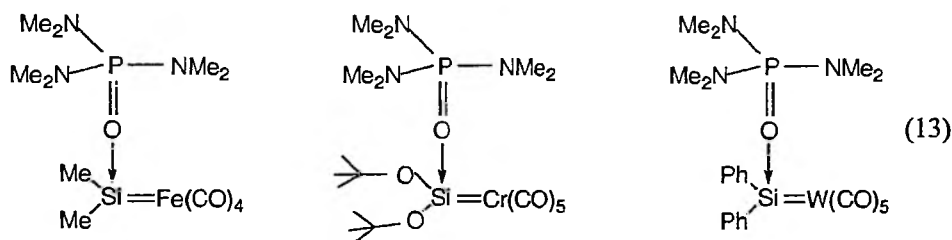
Najbardziej efektywnym sposobem uzyskania podwójnego wiązania $\text{M}=\text{Si}$, jest jednoetapowa reakcja pomiędzy anionową solą metalu a halosilanami, np.:



W zależności od rodzaju anionu, niezbędne jest użycie rozpuszczalnika mniej lub bardziej donorowego np. HMPA (heksametylofosfortriamid), THF [25–26].



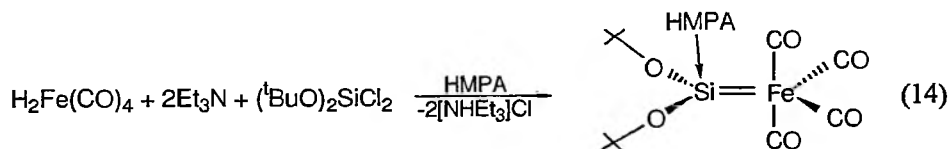
Dla wielu takich układów np.:



wymagana jest zasada (donor) do stabilizacji uzyskanego wiązania $\text{M}=\text{Si}$ [14, 27–31]. W tych związkach odległość Si –heteroatom (Si –zasada) jest znacznie większa niż długość normalnego σ -wiązania Si –heteroatom, i zbliżona do długości wiązań obserwowanych w „gołym” silenie.

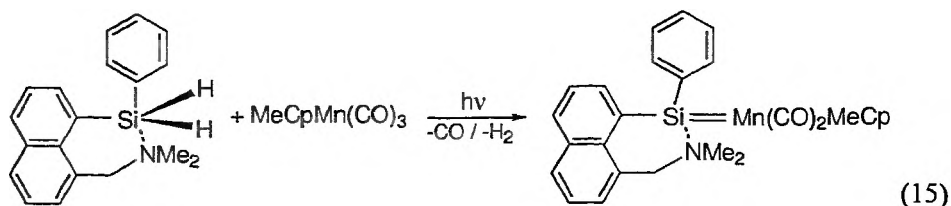
- Deprotonacja *in situ*.

Odmianą powyższej metody jest wytworzenie *in situ* metallanu poprzez deprotonację prekursora, np.:



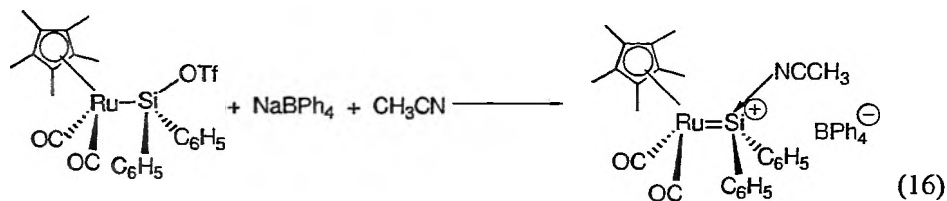
• Insercja $16\bar{e}$ kompleksów metali do wiązania Si-H połączona z eliminacją wodoru.

Insercja $16\bar{e}$ kompleksów metali do wiązania Si-H była od dawna stosowaną metodą syntezy wodorkowych kompleksów sililowych metali [32], jednakże dalsza eliminacja wodoru z tak uzyskanego kompleksu została opracowana niedawno [33]. Często syntezę tą wykonuje się metodami fotochemicznymi, np.:

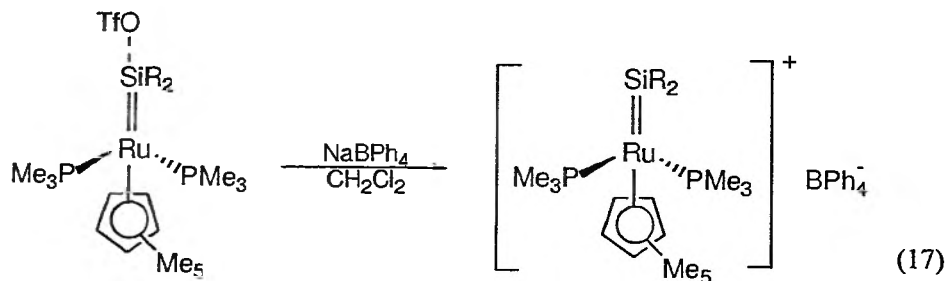


• Wymiana podstawników przy krzemie – sposób syntezy kompleksów kationowych.

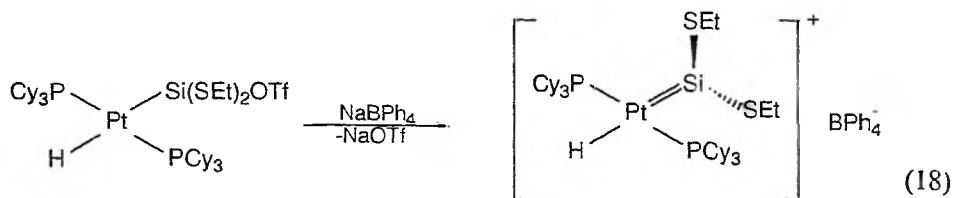
Reakcja wymiany anionowych podstawników przy krzemie na obojętne cząsteczki rozpuszczalnika pozwala uzyskać kationowe kompleksy sililowe metali stabilizowane rozpuszczalnikiem [34], np.:



Jednakże reakcję wymiany ligandów można także zastosować do syntezy niedonorowych kompleksów sililowych, np. dla rutenu [35–36]

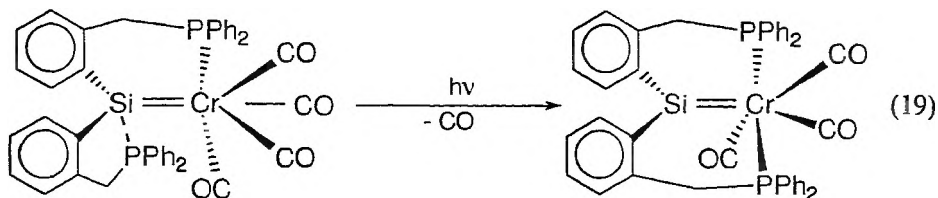


lub platyny [37–38].



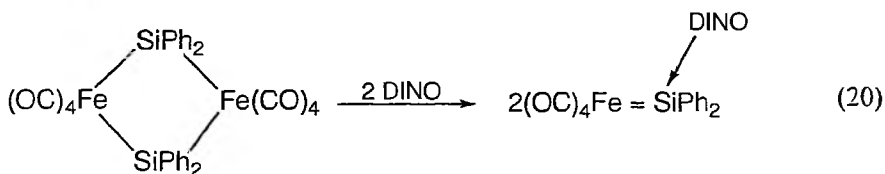
- Odłączenie zasady (donora)

Odłączenie donora od stabilizowanego kompleksu sililenowego pozwala uzyskać niestabilizowany donorowo kompleks sililenowy, np. zgodnie z (19) w wyniku eliminacji cząsteczki CO następuje przeniesienie wolnej pary elektronowej fosforu z krzemu na chrom, co powoduje wytworzenie niestabilizowanego kompleksu sililenowego chromu [39].

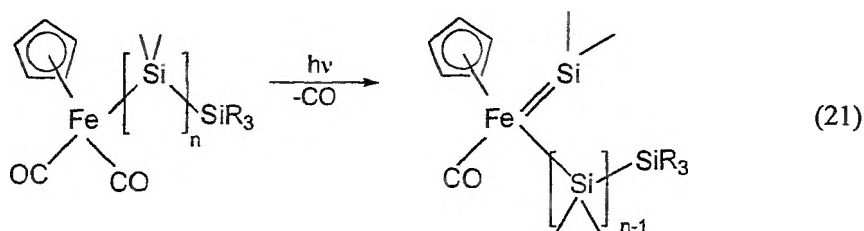


- Rozerwanie dimerycznego kompleksu

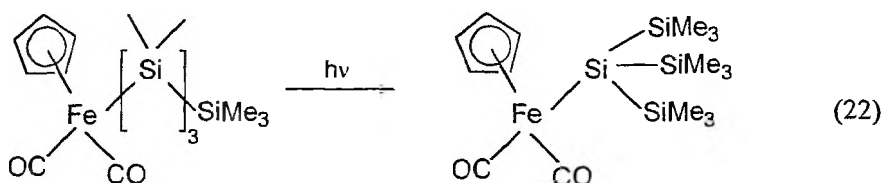
Reakcje rozerwania kompleksu dimerycznego za pomocą rozpuszczalnika donorowego są powszechnie wykorzystywane w syntezie kompleksów stannylenyowych lub germylenyowych a ostatnio wykorzystano tę metodę także do syntezy monomerycznych kompleksów sililenowych przy użyciu takich rozpuszczalników jak THF, HMPA, CH_3CN [40] lub DINO (dimetyloimidazolidinon) [41], np.:



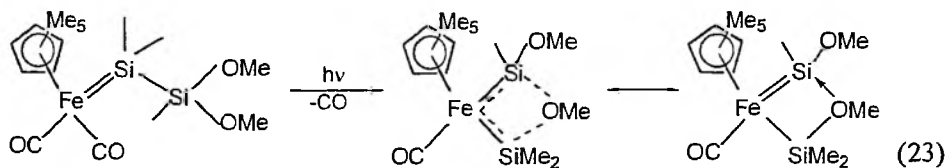
Wiązania Si-Si są fotochemicznie labilne. Ten fakt został wykorzystany do preparatyki kompleksów sililenowych. Fotoliza oligosilanów związanych z żelazem powoduje przeniesienie -1,2 przy krzemie czego efektem jest wytworzenie kompleksu sililenowego [42-43].



Ta migracja jest pierwszym etapem kaskadowej reakcji, która prowadzi do znacznych przeobrażeń oligosilanów [44–45], np.:



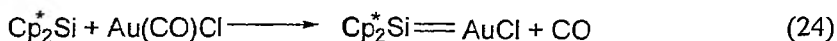
Gdy podstawniki znajdujące się przy krzemie są zasadami Lewisa to bis(sililenny) kompleks, stabilizowany przez obecność tych podstawników może być bezpośrednio izolowany. Struktura takiej cząsteczki jest rozpatrywana jako para dwóch struktur rezonansowych (23), zawierających kompleks sililowy i sililenowy [46].



Zsyntezowano także analogiczny kompleks żelaza [47] i rutenu [48] z mostkiem aminowym.

- Koordynacja stabilnych sililenów do metalu.

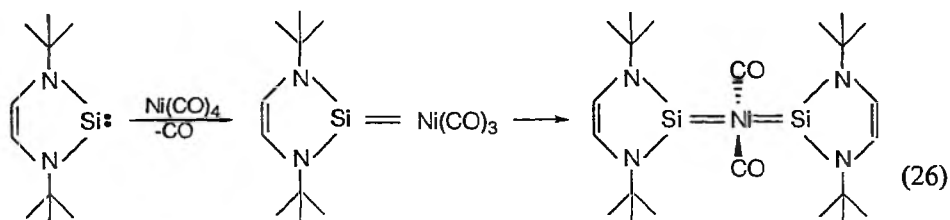
Koordynacja stabilnych dwuwartościowych indywiduów z grupy 14 do metalu jest bardzo popularną metodą stosowaną w chemii stannylenów, germylenów czy plumbilenów. Stabilne silileny zostały otrzymane niedawno, jednakże obserwuje się coraz więcej doniesień o ich zastosowaniu jako ligandów, do syntezy sililenowych kompleksów. Pierwszy kompleks przy wykorzystaniu tej metody otrzymano w reakcji dekametylosilikocenu z chlorkiem złota [35].



Termicznie stabilne silileny takie jak bis(amino)sililen (25):



dokonały przełomu w syntezie sililenowych kompleksów i pozwoliły otrzymać trwałe połączenie z różnymi metalami, np. chromem [49] lub niklem (26) dając kompleks sililenowy [9, 50].



Metoda ta jest obecnie jedną z najczęściej wykorzystywanych do syntezy sililenowych kompleksów metali.

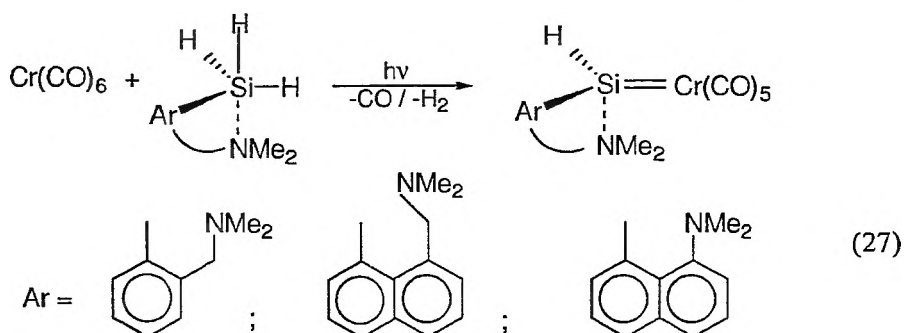
PRZYKŁADY SILILENOWYCH KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

Większość znanych sililenowych kompleksów metali przejściowych zostało otrzymanych dla pierwiastków (bogatych w elektrony), począwszy od pierwiastków 6 grupy. Najbardziej efektywnym sposobem syntezy sililenowych kompleksów chromu okazała się metoda poprzez eliminację soli (12) [39, 51–53].

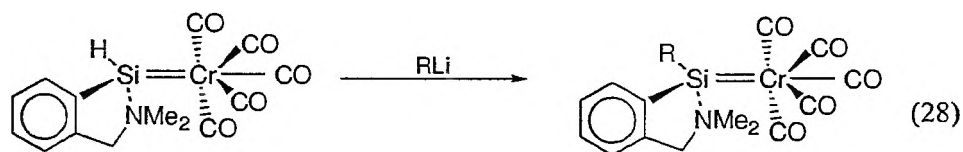
Tabela 1. Przykładowe kompleksy sililenowe chromu o określonej strukturze krystalicznej

Kompleks	M=Si(Å)	²⁹ Si NMR	Lit.
(CO) ₅ Cr=Si(<i>o</i> -Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄) ₂	2,408(1)	124,9(58°C)	[51]
(CO) ₅ Cr=Si(<i>o</i> -Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄)(C ₆ H ₅)	2,409(1)	121,2(22°C)	[52]
(CO) ₅ Cr=Si(Bu ^t) ₂ ·NaOTf·2THF	2,475(1)	150,7	[39]
(CO) ₅ Cr=Si(Bu ^t) ₂ (HMPA)	2,527(1)	133,1	[39]
(CO) ₅ Cr=SiMe ₂ (HMPA)	2,410(1)	101,4	[53]
(CO) ₅ Cr=Si(HMPA)Cl ₂	2,342(1)	55,0	[53]

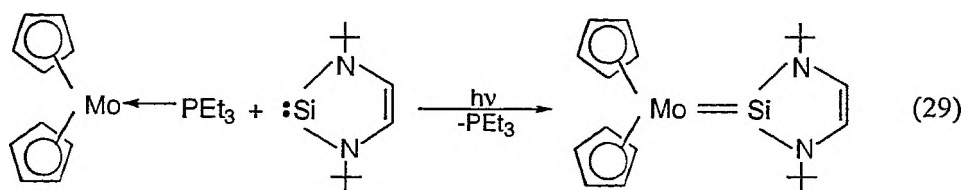
Wszystkie wyizolowane kompleksy sililenowe chromu zawierają ligandy karbonylkowe związane do metalu, ponieważ zostały otrzymane z kompleksu anionowego chromu $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (np. 11). W tabeli 1 zestawiono przykładowe kompleksy sililenowe chromu o określonej strukturze krystalicznej. W zależności od podstawników przy krzemie i metalu obserwuje się różną długość wiązania metal–krzem, tym niemniej jest ona zgodna z zakresem odpowiadającym wiązaniu podwójnemu $\text{M}=\text{Si}$. Ponadto zakres sygnałów rejestrowanych dla tych kompleksów w widmie ^{29}Si NMR jest zgodny z zakresem dla sililenowych kompleksów metali przejściowych. Znanych jest kilka dalszych kompleksów sililenowych chromu, dla których nie określono struktury krystalograficznej. Alternatywną metodą syntezy jest fotolityczna reakcja 18e kompleksu $\text{Cr}(\text{CO})_6$ z triwodorosilanem 2- $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SiH}_3$ (27), w wyniku której powstają następujące kompleksy [29, 41].



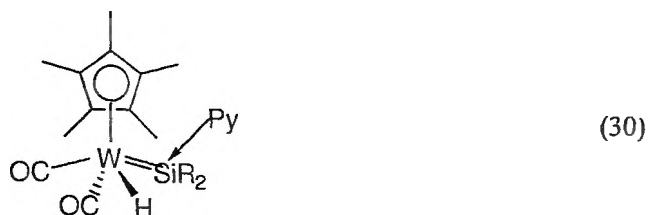
Dla tego typu związków zauważono niezwykłą reaktywność z alkiolitem, w wyniku której można otrzymać alkiłowy kompleks zamiast produktu ataku nukleofilowego na ligand CO [29].



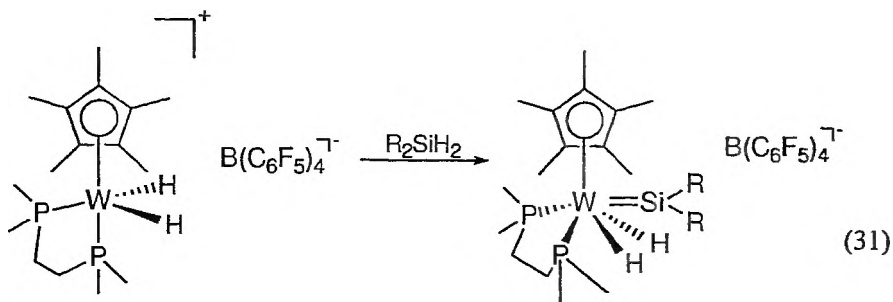
Jedynym znanym przykładem sililenowego kompleksu molibdenu jest związek otrzymany w fotolitycznej reakcji molibdenocenu ze stabilnym sililenem [54].



Długość wiązania Mo=Si wynosi 2,412 Å i jest znacznie mniejsza od długości wiązań w typowych kompleksach siliłowych (2,538 Å). Analogiczne zmniejszenie długości wiązania M–Si można zaobserwować w kompleksach wolframu.



Dla kompleksu stabilizowanego zasadą (30) wynosi ona 2,445(2) Å [55] natomiast dla kompleksu kationowego (31) otrzymanego poprzez podwójną aktywację wiązania Si–H i równoczesną α -eliminację:



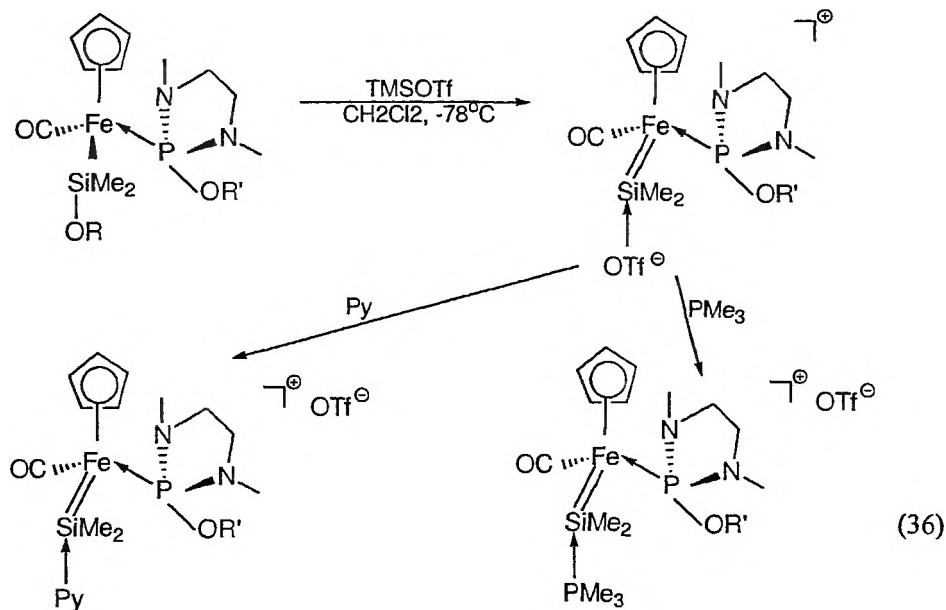
długość wiązania M=Si jest jeszcze mniejsza i wynosi 2,354(3) Å [56].

Pierwszy donorowo stabilizowany kompleks manganu został otrzymany w reakcji fotolitycznej dekarbonylacji $(\text{CO})_5\text{Mn}(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{OMe})$ połączonej z przeniesieniem 1,2 silanu a następnie cyklizacji (stabilizacji) poprzez atom tlenu, analogicznie do (23) w wyniku czego otrzymano $[(\text{CO})_4\text{MnSiMe}_2(\mu\text{-OMe})\text{SiMe}_2]$ [43].

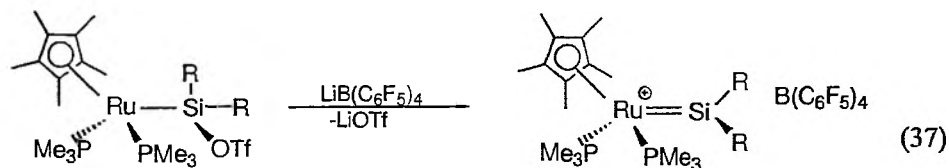
Otrzymano także analogiczne do kompleksów chromu, sililenowe kompleksy manganu typu $\text{Ar}(\text{L})\text{Si}(\text{H})=\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})$ (gdzie $\text{L}=\text{H}$, $\text{R}=\text{H}$, Me [29]; $\text{L}=\text{Ar}$, $\text{R}=\text{H}$, Me [30]), wykorzystując reakcję 16e kompleksów z triwodorosilanem (zgodnie z 27). Kationowy, niedonorowy kompleks renu $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{SiMe}_2)]^+ \text{X}^-$ (gdzie $\text{X}=\text{AlCl}_4^-$, Al_2Cl_7^-), który otrzymano pozostaje w równowadze z pochodną siliłową $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{SiMe}_2\text{Cl})]\text{AlCl}_3$ [45].

Metale 8 grupy układu okresowego zwłaszcza Fe i Ru były często wykorzystywane do syntezy kompleksów sililenowych. Stabilizowane zasadą Lewisa sililenowe kompleksy żelaza zostały otrzymane metodami analogicznymi do tych jakie stosowano przy syntezie kompleksów metali grupy 6 i 7, poprzez eliminację soli (12) lub oddziałując 16e kompleksami żelaza na triwodorosilan (27) [29, 30, 31, 53, 59].

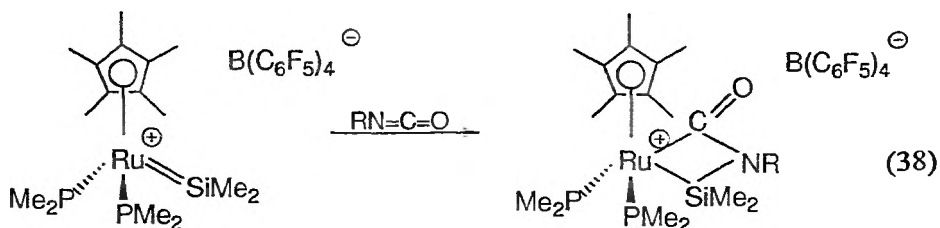
W trakcie badań reakcji alkoksylowych kompleksów żelaza z kwasami Lewisa, np. $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ (TMSOTf) otrzymano kompleks silienowy na skutek oderwania grupy alkoksylowej związanej z atomem krzemu (36) [17].



Pierwszy niedonorowy silienowy kompleks rutenu został otrzymany w reakcji wymiany podstawników przy krzemie (analogicznie do 17) przez Tilleya [17]:

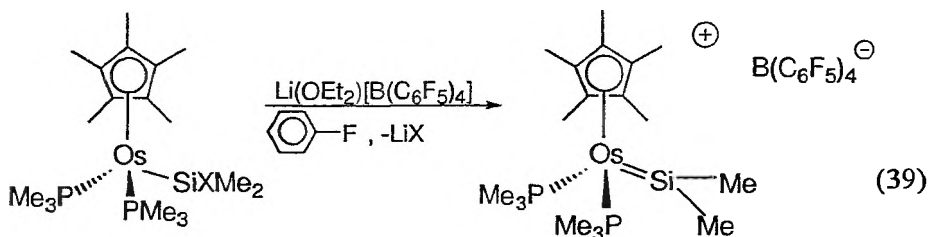


Większość niedonorowych kompleksów silienowych jest nietrwała i w roztworach ulega rozkładowi. Tego typu kompleksy są bardzo reaktywne. Przeprowadzone badania reakcji kompleksów silienowych rutenu ze związkami nienasyconymi wykazały, że kompleksy te nie reagują z niepolarnymi pochodnymi związków nienasyconych, w przeciwieństwie do związków polarnych. Przykładem jest reakcja z izocyjanianami (38) [63]:

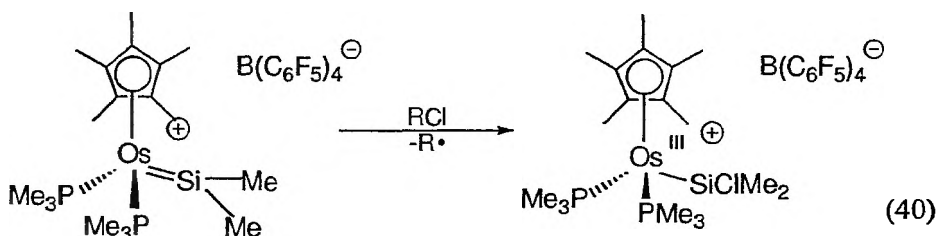


Zsyntezowano szereg analogicznych kompleksów typu $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5](\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{SiX}_2]^+$ ($\text{X}=\text{Me}, \text{Ph}, \text{tiolan}$) [15].

Powyższe kompleksy rutenu otrzymano w roztworze dichlorometanu. Próbowano zastosować analogiczny układ reakcyjny do syntezy kompleksów osmu, jednakże bez powodzenia. Dopiero zmiana dichlorometanu na fluorobenzen doprowadziła do wyizolowania nie stabilizowanego zasadą kompleksu sililenowego osmu (39) [64]:

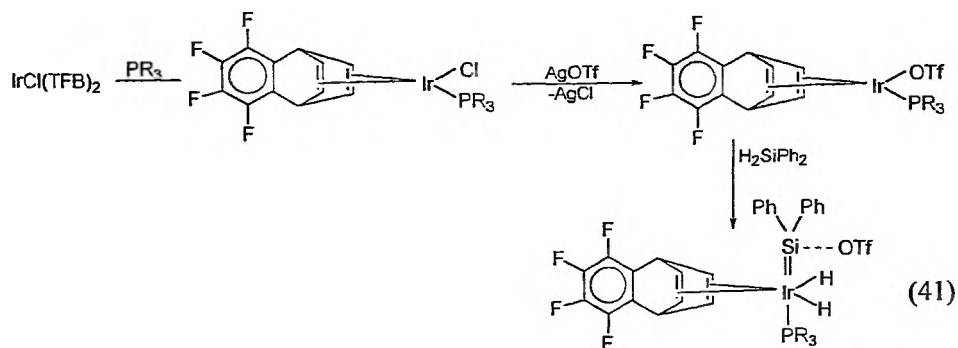


Problemy związane z syntezą tego kompleksu w dichlorometanie jako rozpuszczalniku, wynikały z reakcji kompleksu sililenowego osmu z chlorowęglowodorami, w wyniku której następuje oderwanie chlorowca poprzez atom krzemu, połączone z utlenieniem metalu i wytworzeniem paramagnetycznego sililowego kompleksu Os(III) (40) [64]:

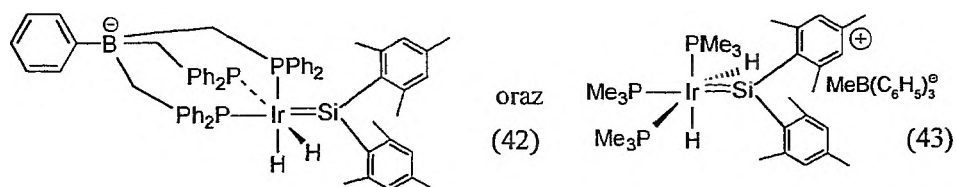


Te różnice w zachowaniu sililenowych kompleksów osmu i rutenu wynikają z różnic w potencjałach utleniających tych metali [65].

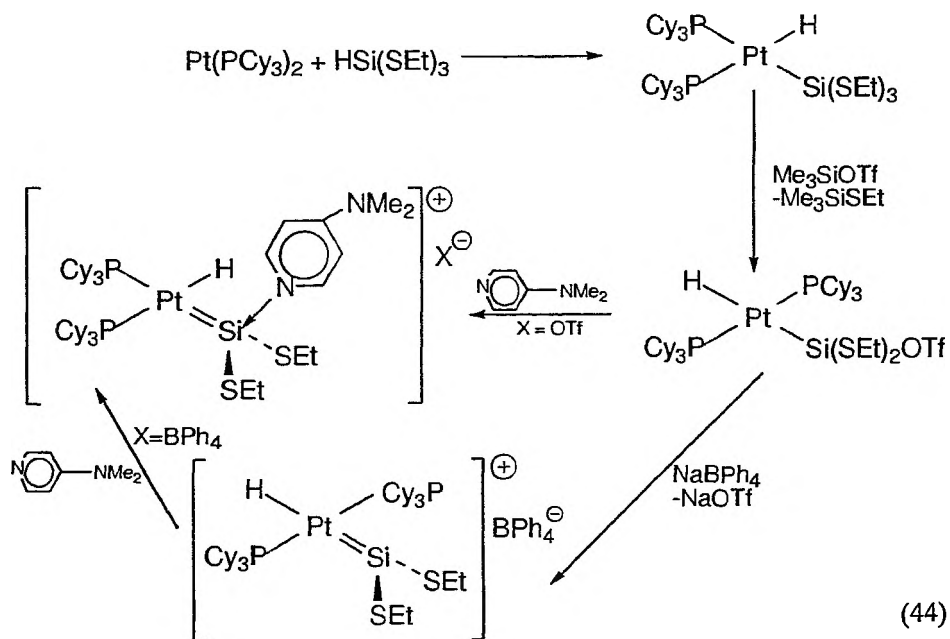
Śśród metali 9 grupy, sililenowe kompleksy otrzymano tylko dla irydu. Pierwszy stabilizowany kompleks irydu otrzymano w reakcji (41) [66]:



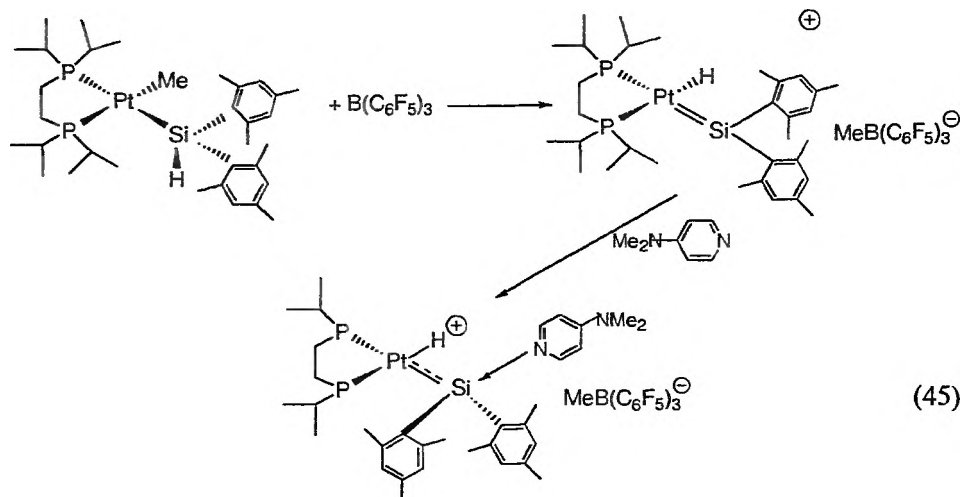
Innym przykładem są kationowe, niedonorowe kompleksy otrzymane przez Tilleya (42 i 43) [67, 68]:



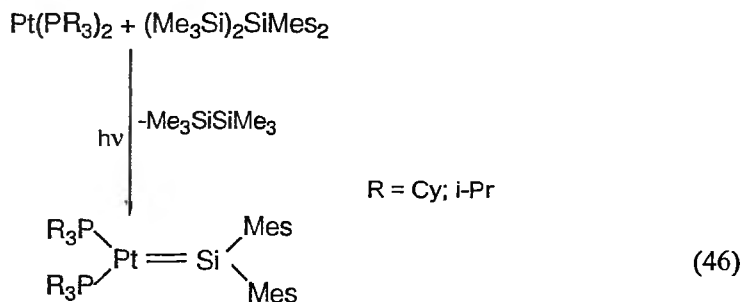
Kationowe, sililenowe kompleksy platyny typu Fischera, zostały otrzymane przez Tilleya (44) [37].



Tilley otrzymał także inne kationowe kompleksy platyny w reakcji 1,2 migracji wodoru z krzemu do platyny [69].



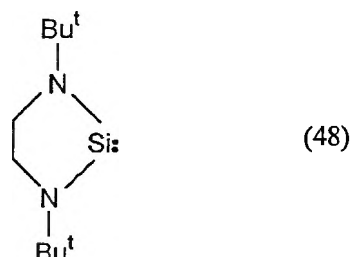
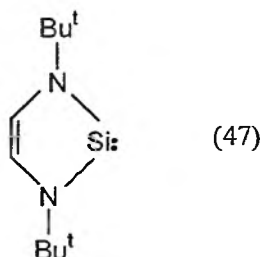
Taki rodzaj migracji nie był dotąd obserwowany, jednakże na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że jest to najbardziej prawdopodobny sposób generowania kompleksów sililenowych w różnorodnych procesach katalitycznych [70]. Otrzymano także obojętny kompleks sililenowy platyny w fotolitycznej reakcji pomiędzy $\text{Me}_2\text{Si}(\text{SiMe}_3)_2$ i $\text{Pt}(\text{PCy}_2)_2$ [71]:



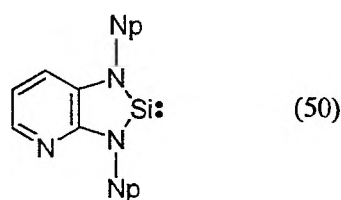
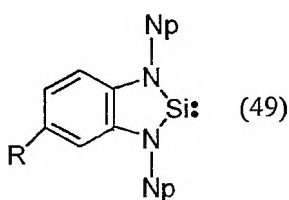
Kompleks ten jest stabilny jako ciało stałe, jednakże w roztworze ulega rozpadowi w ciągu kilku dni.

Większość wymienionych sililenowych kompleksów metali zarówno kationowych jak i stabilizowanych donorem jest bardzo nietrwała. Dlatego duże nadzieje pokładane są w syntezie tych kompleksów przy użyciu stabilnego termicznie sililenu niestabilizowanego donorowo. O powodzeniu powyższej metody decyduje dostępność takiego związku. Obecnie znanych jest już kilka stabilnych sililenów, które pozwalają otrzymać trwałe sililenowe kompleksy metali.

Pierwszy stabilny termicznie sililen został otrzymany przez Denka i Westa w 1994 roku (47) [9, 50]



analogicznie do karbenu wyizolowanego przez Arduengo, a następnie otrzymano jego nasycony analog (48) [18, 72]. Jednakże pierwszym stabilnym sililenem, dla którego określono strukturę krystaliczną był sililen zabezpieczony pierścieniem benzenowym, otrzymany przez Lapperta i Gehrhus [73–75] (49).



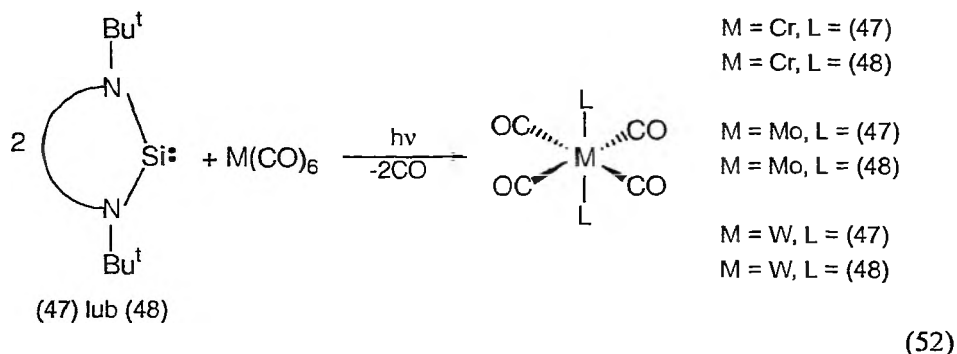
R = CH₃, H
Np = neopentyl

Heinicke otrzymał analogiczny sililen zawierający pierścień pirydylowy (50) [76]. Wszystkie te silileny są stabilizowane przez dwa atomy azotu związane z dwuwartościowym atomem krzemu. Niedawno, Kira wyizolował sililen bez stabilizacji azotem (51) [77].

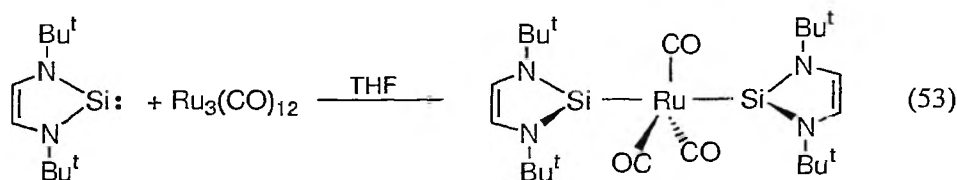


Jednakże trwałość tego sililenu (51) a także sililenu nasyconego (48) jest znikoma. Stabilne termicznie silileny mogą tworzyć stabilne niedonorowe kompleksy z metalami przejściowymi. W 1994 roku opublikowana została synteza sililenowego kompleksu niklu przy użyciu sililenu (47) oraz tetrakarbonylniklu (patrz równanie (26)) [9].

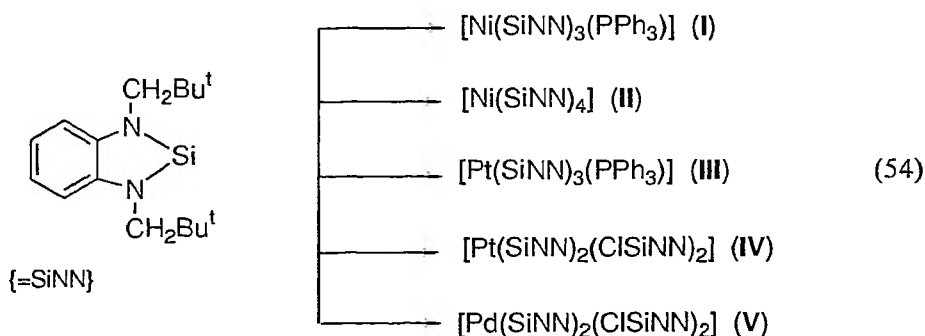
Silileny typu (47) oraz (48) wykorzystano w syntezie różnorodnych kompleksów metali przejściowych zawierających grupy karbonylowe [18–19] wg równania (52) analogicznego do (26):



We wszystkich przypadkach otrzymano oktaedryczne kompleksy sililenowe poszczególnych metali; otrzymano także trygonalny kompleks Mo w reakcji z sililieniem (47), o czym wspomniano wcześniej (29). Wykorzystując sililen (47) otrzymano także monojądrowy kompleks żelaza [72] oraz pięciokoordynacyjny kompleks rutenu (53) [19].

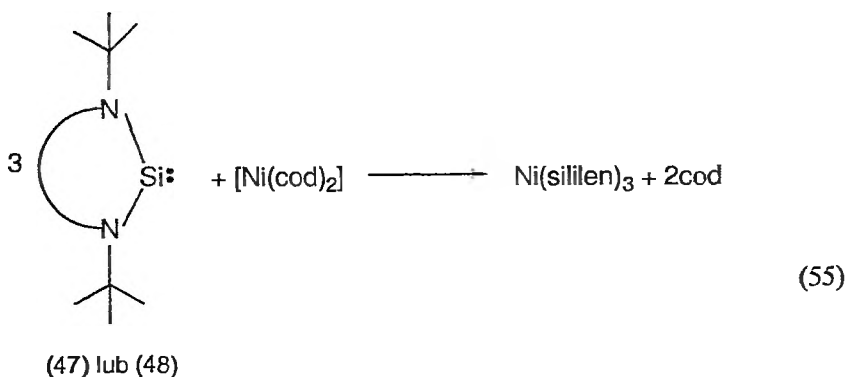


Wkładem Zakładu Chemii Metaloorganicznej z Wydziału Chemii UAM w rozwój i poznanie tej nowej dziedziny jaką są sililenowe kompleksy metali, była synteza kompleksów metali 10 grupy (54) przy wykorzystaniu stabilnego sililenu typu (49):



Kompleks nikiel (I) otrzymano w reakcji $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ z (SiNN) w stosunku 1:4, natomiast gdy zastosowano 5-krotny nadmiar sililenu otrzymano homoleptyczny kompleks (II). W reakcjach tych sililen (SiNN) wykazał zdolności nie tylko wiązania się z metalem jako ligand obojętny ale także właściwości redukujące (redukcja Ni(II) do Ni(0)). Potwierdzeniem jest także reakcja z NiCl_2 i (SiNN) , gdzie także otrzymano kompleks (II). Kompleks homoleptyczny (II) można także otrzymać z dużą wydajnością stosując jako wyjściowy, kompleks nikiel(0), np. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ [78, 79]. Tych właściwości redukcyjnych sililenu nie obserwuje się w przypadku kompleksów Pt(II) i Pd(II) , gdzie zastosowano $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ lub $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ jako surowce wyjściowe. We wszystkich przypadkach otrzymano kompleksy sililowo-sililenowe – odpowiednio (IV) i (V) czyli nastąpiła insercja sililenu do wiązania M-Cl (gdzie $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) a tym samym sililen stał się źródłem ligandów anionowych [78, 79]. Pomimo zastosowania kompleksu platyny(0) $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ nie udało się otrzymać homoleptycznego kompleksu analogicznego do (II); w tym przypadku nie nastąpiła pełna wymiana ligandów fosfinowych czego efektem było powstanie kompleksu fosfinowosililenowego (III) [80]. Wszystkie kompleksy (I)–(V) zostały wyizolowane i scharakteryzowane spektroskopowo i strukturalnie. Homoleptyczny kompleks nikiel (II) jest przedstawicielem rzadkiej grupy homoleptycznych kompleksów czterokoordynacyjnych metali(0). Z kolei sililowo-sililenowy kompleks palladu (V) jest pierwszym przykładem w pełni scharakteryzowanego sililenowego kompleksu palladu.

Kompleks (II) otrzymano z bardzo dużą wydajnością, stosując labilny kompleks cyklooktadienowy $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$. Ten sam surowiec zastosowano w reakcji z sililenem (47) oraz (48). Otrzymując kolejne, nowe, homoleptyczne kompleksy nikiel (55) [81].



Analiza struktury krystalicznej tych kompleksów wykazała, że są to kompleksy, w których atom nikiel ma otoczenie trygonalne płaskie. Te różnice strukturalne pomiędzy otrzymanymi homoleptycznymi kompleksami sililenowymi mają odzwierciedlenie w różnych efektach sterycznych ligandów sililenowych. Silileny (47) i (48) są wystarczająco duże przestrzenie aby przeciwdziałać w tworzeniu się kom-

pleksów czterokoordynacyjnych niklu, w przeciwieństwie do liganda sililenowego typu (49) [81]. Analogiczne zjawisko obserwuje się w przypadku kompleksów fosfinowych, koordynacyjnie niewysycione trygonalne fosfinowe kompleksy niklu mogą być izolowane z dużymi przestrzennie fosfinami natomiast mniej rozbudowane fosfiny pozwalają otrzymać czterokoordynacyjne tetraedryczne kompleksy [82].

ZASTOSOWANIE W KATALIZIE

Rozwój chemii sililenów dokonał się w ciągu ostatnich 15 lat, jednakże ich istnienie jako reaktywnych związków pośrednich w różnorodnych układach katalitycznych było postulowane od dawna. Pomimo, że ich właściwości są w dalszym ciągu przedmiotem badań, oczywiste jest, że odgrywają ważną rolę w różnych procesach katalitycznych, takich jak hydrosililowanie [83], dehydrogenujące sprzęganie silanów prowadzące do polisilanów [84] oraz wielu katalizowanych przez kompleksy metali reakcji transferu sililenu [85–87]. Ponadto koordynacyjne związki sililenów odgrywają ważną rolę w reakcjach zachodzących w układach heterogenicznych i na powierzchni.

- Silileny w „syntezie bezpośredniej”

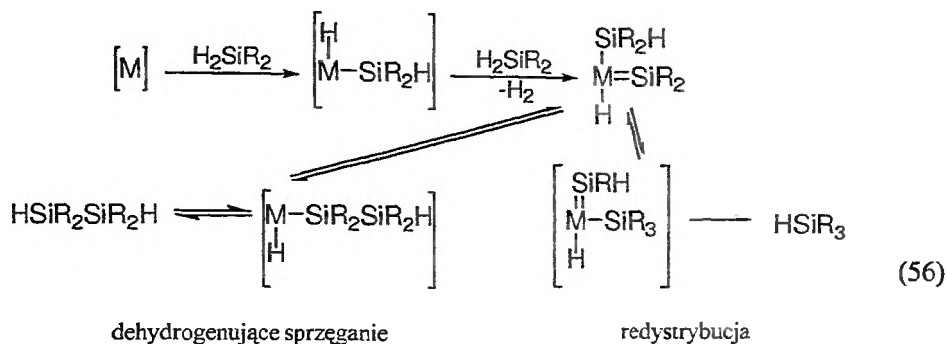
„Synteza bezpośrednia” stanowi podstawową, przemysłową metodę otrzymywania organosilanów. W procesie tym wytwarzane są metylochlorosilany w wyniku reakcji krzemu z chlorkiem metylu, w obecności heterogenicznego katalizatora miedziowego. Pomimo, że mechanizm tej reakcji nie jest w pełni wyjaśniony, zakłada się, że na powierzchni katalizatora tworzą się nietrwałe połączenia sililenowe (np. $:\text{SiMeCl}$ i $:\text{SiCl}_2$), które w dalszej reakcji z chlorkiem metylu tworzą odpowiednie chlorometylosilany [88–91]. Tilley zaproponował, na podstawie badań reakcji kompleksu sililenowego osmu z chlorowęglowodorami, model kluczowego etapu bezpośredniej syntezy, zawierający reakcję chlorowęglowodoru z fragmentem sililenowym związanym z metalem (40) (analogicznie do powierzchni katalizatora) [64]. W trakcie powyższych badań odkryto nowy typ reakcji sililenowych kompleksów metali przejściowych; oderwanie atomu chlorowca od łańcucha węglowodorowego i redukcję centrum metalu za pośrednictwem sililenu.

- Dehydrogenujące sprzęganie silanów

Różnorodne kompleksy metali przejściowych, które są aktywne w procesach hydrosililowania, katalizują także tworzenie wiązań Si–Si, w reakcji silanów, bez udziału olefin. Brown-Wensley [83] oraz Tanaka [92] wskazują, że takie reakcje przebiegają poprzez wysoce reaktywne przejściowe kompleksy sililenowe jako związki pośrednie.

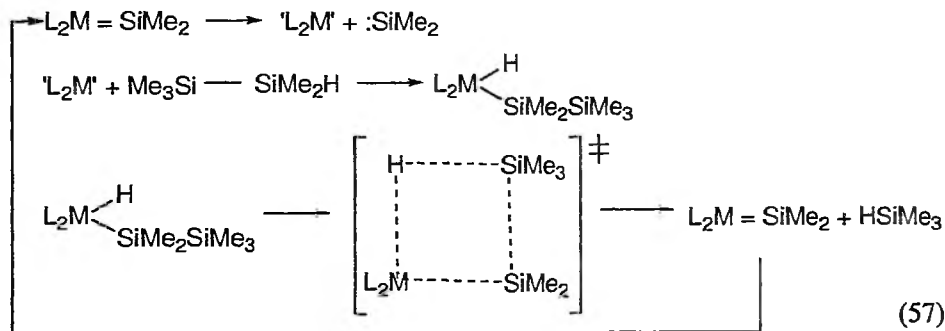
Wodorosilany w obecności kompleksów metali przejściowych mogą obok reakcji dehydrogenującego sprzęgania ulegać także redystrybucji. W obu przypadkach kluczową rolę odgrywa kompleks sililowo-sililenowy, który powstaje w wyniku mi-

gracji -1,2 grupy siliłowej lub migracji -1,3 grupy alkilowej R [93–94]. Dla zachodzących przemian został zaproponowany następujący cykl katalityczny:

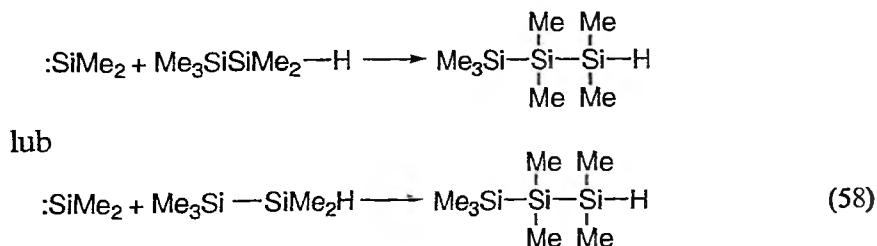


Potwierdzeniem takiego mechanizmu były wyizolowane produkty migracji-1,2 grupy siliłowej dla reakcji prowadzonych w obecności kompleksów Fe [47], Ru [95], Mn [57], Cr, Mo i W [96].

Podobne założenia poczynił Harrod przedstawiając „siliłenowy mechanizm” dehydrogenującego sprzężenia silanów w kierunku wytworzenia polisilanów [97]. Tworzenie sililenu następuje poprzez α -eliminację z kompleksu siliłenowego powstałego na skutek nowego typu β^* -eliminacji z kompleksu siliłowego, w której następuje rozerwanie wiązania Si–Si, co przedstawia schemat (57) [84]:



Wytworzony sililen ulega insercji do wiązania Si–H lub Si–Si tworząc polisilany co modelowo przedstawia schemat:



- Metateza olefin

Sililenowe kompleksy metali wzbudzają zainteresowanie jako potencjalne katalizatory reakcji metatezy olefin. Jednym z najbardziej efektywnych katalizatorów tej reakcji jest kompleks Grubbsa [98] będący karbenowym kompleksem rutenu. Kompleksy sililenowe będące odpowiednikami kompleksów karbenowych mogą wykazywać aktywność w reakcjach metatezy lecz w większości kompleksy te są bardzo nietrwałe. Badania reakcji metatezy w obecności układu katalitycznego WCl_6/Ph_2SiH_2 pozwoliły określić, że metateza funkcjonalizowanych olefin jest zainicjowana poprzez sililenowy kompleks pośredni metalu, który tworzy się w trakcie reakcji [99–101]. Otwiera to możliwości opracowania nowego typu katalizatorów metatezy olefin.

Jest jeszcze kilka innych możliwości zastosowania sililenowych kompleksów w procesach katalitycznych, wynikających z dużej reaktywności tej grupy związków, np. asymetryczna synteza [52], reakcja Sila-Wittiga (pozwalająca na reakcję metatezy pomiędzy $M=Si$ oraz grupą $C=O$, w wyniku czego powstaje $M=C$) [53] oraz szereg innych katalitycznych transformacji zachodzących w chemii organicznej. Jednakże chemia kompleksów sililenowych metali jako jeszcze bardzo młoda dziedzina wiedzy wymaga dokładnego poznania reaktywności tych związków w różnych układach reakcyjnych, które określą ich przydatność w procesach katalitycznych.

PODSUMOWANIE

Chemia sililenowych kompleksów metali przejściowych przeszła klasyczne etapy rozwoju; od hipotetycznie zakładanego istnienia tego typu związków jako aktywnych związków pośrednich poprzez izolowane w matrycy cząsteczki aż do stabilnych izolowanych i w pełni charakteryzowanych kompleksów.

Większość dotychczas zsyntezowanych kompleksów to związki stabilizowane zasadą Lewisa, charakteryzujące się małą trwałością, zwłaszcza w roztworach, jednakże opracowane, specyficzne metody syntezy tych kompleksów a zwłaszcza wykorzystanie w syntezie termicznie stabilnych, niedonorowych sililenów, rodują duże nadzieje na uzyskanie nowych, trwałych kompleksów różnorodnych metali.

Umożliwi to głębsze zbadanie ich właściwości i reaktywności, a tym samym przyczyni się do opracowania nowych efektywnych katalizatorów różnorodnych procesów katalitycznych. Z pierwszych doniesień dotyczących aktywności katalitycznej wynika jednoznacznie, że sililenowe kompleksy metali przejściowych odgrywają kluczową rolę w procesach dehydrogenującego sprzęgania silanów w kierunku otrzymywania polisilanów, metatezy funkcjonalizowanych olefin i innych pokrewnych procesów, pozwalających uzyskać nowe materiały o specyficznych własnościach.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] B. Marciniak, *Appl. Organometal. Chem.*, 2000, **14**, 527.
- [2] T.P. Fehlner, *Inorganometallic Chemistry*, Plenum Press, New York, 1992.
- [3] M.S. Eisen, [in:] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport, Y. Apeloig, (eds), Wiley, Chichester, 1998, vol. 2, ch. 35, 2037.
- [4] T.D. Tilley, [in:] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport, (eds), Wiley, Chichester, UK, 1989, vol. 1, ch. 21, 1415.
- [5] P.D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.*, 1992, 271.
- [6] C. Zybilla, *Top. Curr. Chem.*, 1992, **160**, 37.
- [7] M.F. Lappert, *Main Group Metal Chem.*, 1994, **17**, 183.
- [8] A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M.J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361.
- [9] M. Denk, R. Hayashi, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 33.
- [10] C. Zybilla, H. Handwerker, H. Friedrich, *Adv. Organometal. Chem.*, 1994, **36**, 229.
- [11] K.H. Dötz, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag, Weinheim, 1983.
- [12] T.R. Cundari, M.S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 631.
- [13] C. Zybilla, Ch. Liu, *Synlett*, 1995, **7**, 687.
- [14] C. Zybilla, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 669.
- [15] S.K. Grumbine, G.P. Mitchell, D.A. Straus, T.D. Tilley, *Organometallics*, 1998, **17**, 5607.
- [16] D.A. Straus, S.D. Grumbine, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7801.
- [17] S.K. Grumbine, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5495.
- [18] M. Haaf, A. Schmedake, R. West, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 704.
- [19] T.A. Schmedake, M. Haaf, B.J. Paradise, A.J. Millevolte, D.R. Powell, R. West, *J. Organometal. Chem.*, 2001, **636**, 17.
- [20] B.V. Prasad, D. Kaur, P. Uppal, *Indian J. Chem.*, 1997, **36A**, 1013.
- [21] H.K. Sharma, K.A. Pannell, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1351.
- [22] M. Michalczyk, C. Recatto, J. Calabrese, M. Fink, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7955.
- [23] A. Brookes, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A.*, 1971, 3469.
- [24] K. Veno, N. Hamashima, M. Shimoj, H. Ogino, *Organometallics*, 1991, **10**.
- [25] C. Zybilla, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1163.
- [26] C. Zybilla, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 1989, **37**, 248.
- [27] C. Zhang, S.D. Grumbine, T.D. Tilley, *Polyhedron*, 1991, **10**, 1173.
- [28] D.A. Straus, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 5872.
- [29] R.J.P. Corriu, B.P.S. Chauhan, G. Lanneau, *Organometallics*, 1995, **14**, 1646.
- [30] B.P.S. Chauhan, R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, C. Priou, N. Auner, H. Handwerker, E. Herdtweck, *Organometallics*, 1995, **14**, 1657.
- [31] U. Bodensieck, P. Braunstein, W. Deck, T. Faure, M. Knorr, C. Stern, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **34**, 2440.
- [32] U. Schubert, *Adv. Organometal. Chem.*, 1990, **30**, 151.
- [33] R.J.P. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1130.
- [34] S.D. Grumbine, R.K. Chadha, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1518.
- [35] P. Jutzi, A. Möhrke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1990, **29**, 893.
- [36] D.A. Strauss, C. Zhang, G.E. Quimbata, S.D. Grumbine, R.H. Heyn, T.D. Tilley, A.L. Rheingold, S.J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 2673.
- [37] S.D. Grumbine, T.D. Tilley, F.P. Arnold, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7884.
- [38] D.A. Strauss, S.D. Grumbine, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 7801.
- [39] H. Handwerker, M. Paul, J. Blümel, C. Zybilla, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1313.
- [40] K.M. Horng, S.L. Wang, C.S. Liu, *Organometallics*, 1991, **10**, 631.

- [41] R.J.P. Corriu, G.F. Lanneau, B.P.S. Chauhan, *Organometallics*, 1993, **12**, 2001.
- [42] C. Hernandez, H.K. Sharma, K.H. Pannell, *J. Organometal. Chem.*, 1993, **462**, 259.
- [43] K.L. Jones, K.H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **225**, 11336.
- [44] K.H. Pannell, M.-C. Brun, H. Sharma, K. Jones, S. Sharma, *Organometallics*, 1994, **13**, 1075.
- [45] K.H. Pannell, H.K. Sharma, R.N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 9315.
- [46] H. Tobita, K. Ueno, M. Shimoi, H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 3415.
- [47] K. Ueno, S. Ito, K.P. Endo, H. Tobita, S. Inomata, H. Ogino, *Organometallics*, 1994, **13**, 3309.
- [48] H. Tobita, H. Wada, K. Ueno, H. Ogino, *Organometallics*, 1994, **13**, 2545.
- [49] M. Denk, R. West, R. Hayashi, Y. Apeloig, R. Pauncz, M. Karni, [in:] *Organosilicon Chemistry: From Molecules to Materials II*, N. Auner, J. Weiss (eds), VCH, Weinheim, 1996.
- [50] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A.V. Belyakov, H.P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2692.
- [51] R. Probst, C. Leis, S. Yamper, E. Herdtweck, C. Zybilla, N. Auner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1132.
- [52] H. Handwerker, C. Leis, R. Probst, P. Bissinger, A. Grohmann, P. Kiprof, E. Herdtweck, J. Blümel, N. Auner, C. Zybilla, *Organometallics*, 1993, **12**, 2162.
- [53] C. Leis, D.L. Wilkinson, H. Handwerker, C. Zybilla, *Organometallics*, 1992, **11**, 514.
- [54] S.H.A. Petri, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, *Organometallics*, 1999, **18**, 2615.
- [55] H. Sakaba, M. Tsukamoto, T. Hirata, Ch. Kabuto, H. Horino, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **12**, 11511.
- [56] B.V. Mork, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9702.
- [57] T. Takeuchi, H. Tobita, H. Ogino, *Organometallics*, 1991, **10**, 835.
- [58] K.E. Lee, A.M. Arif, J.A. Gladysz, *Chem. Ber.*, 1991, **124**, 309.
- [59] C. Leis, C. Zybilla, J. Lachmann, G. Müller, *Polyhedron*, 1991, **10**, 163.
- [60] U. Bodensieck, P. Braunstein, W. Deck, T. Faure, M. Knorr, *C. Stern, Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2440.
- [61] N. Auner, C. Wagner, E. Herdtweck, M. Heckel, W. Hiller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1995, **132**, 599.
- [62] M.E. Lee, J.S. Han, C.H. Kim, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1994, **15**, 335.
- [63] G.P. Mitchell, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11236.
- [64] P.W. Wanandi, P.B. Glaser, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 972.
- [65] F.A. Cotton, G.W. Willinson, C.A. Murillo, A. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed, Wiley-Interscience, New York, 1999.
- [66] W. Chen, A.J. Edwards, M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, M. Olivan, L.A. Oro, *Organometallics*, 1996, **15**, 2185.
- [67] J.C. Peters, J.D. Feldman, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9871.
- [68] S.R. Klei, T.D. Tilley, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1816.
- [69] G.P. Mitchell, T.D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, **37**, 2524.
- [70] G.P. Mitchell, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 7635.
- [71] J.D. Feldman, G.P. Mitchell, J.-O. Nolte, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11184.
- [72] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 785.
- [73] B. Gehrhus, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1931.
- [74] B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, J. Heinicke, R. Boese, D. Bläser, *J. Organometal. Chem.*, 1996, **521**, 211.
- [75] B. Gehrhus, M.F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 2001, **617–618**, 209.
- [76] J. Heinicke, A. Oprea, M.K. Kindermann, T. Karpati, L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 541.
- [77] M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9722.

- [78] B. Gerhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics*, 1998, **17**, 5599.
- [79] A.G. Avent, B. Gehrhus, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, H. Maciejewski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (wysłane do druku).
- [80] B. Gehrhus, M.F. Lappert, P.B. Hitchcock, H. Maciejewski (niepublikowane dane).
- [81] T.A. Schmedake, M. Haaf, B.J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics*, 2000, **19**, 3263.
- [82] D.G. Dick, D.W. Stephan, C.F. Campana, *Can. J. Chem.*, 1990, **68**, 628.
- [83] K.A. Brown-Wensley, *Organometallics*, 1987, **6**, 1590.
- [84] E. Hengge, M. Weinberg, *J. Organometal. Chem.*, 1993, **443**, 167.
- [85] M.D. Curtis, P.S. Epstein, *Adv. Organomet. Chem.*, 1981, **19**, 213.
- [86] W. Buchner, *J. Organometal. Chem. Lib.* 1980, **9**, 409.
- [87] D. Seyfert, M.L. Shannon, S.C. Vick, T.F.O. Lim, *Organometallics*, 1985, **4**, 57.
- [88] K.M. Lewis, D.G. Rethwish (eds.), *Catalyzed Direct Reactions of Silicon*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [89] M.P. Clarke, *J. Organometal. Chem.*, 1989, **376**, 165.
- [90] H. Walter, G. Roewer, K. Bohmhammel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 4605.
- [91] M. Okamoto, S. Onodera, T. Okano, E. Suzuki, Y. Ono, *J. Organometal. Chem.*, 1997, **531**, 67.
- [92] H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics*, 1992, **11**, 3227.
- [93] K.H. Pannell, J. Cervantes, C. Hernandez, J. Cassias, S. Vincenti, *Organometallics*, 1986, **5**, 1056.
- [94] H. Tobita, K. Ueno, H. Ogino, *Chem. Lett.*, 1986, 1777.
- [95] H. Tobita, H. Kurita, H. Ogino, *Organometallics*, 1998, **17**, 2844.
- [96] K. Ueno, A. Masuko, H. Ogino, *Organometallics*, 1999, **18**, 2694.
- [97] J.F. Harrod, C.T. Aitken, E. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 4059.
- [98] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100.
- [99] N.B. Bespalova, M.A. Bovina, *J. Mol. Catal.*, 1992, **76**, 181.
- [100] N.B. Bespalova, M.A. Bovina, M.B. Sergeeva, V.D. Oppengeim, V.G. Zaikin, *J. Mol. Catal.*, 1994, **90**, 21.
- [101] N.B. Bespalova, M.A. Bovina, A.V. Popov, *J. Mol. Catal. A.*, 2000, **160**, 157.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 kwietnia 2002

ALKOHOL BETULINOWY I JEGO POCHODNE BETULINIC ALCOHOL AND ITS DERIVATIVES

Anna Tomasziewicz-Potępa, Magdalena Piękoś

*Zakład Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechniki Krakowskiej,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

Summary

Wstęp

1. Triterpeny występujące w korze brzozy
2. Właściwości fizyczne i chemiczne betuliny i kwasu betulinowego
3. Syntezy z udziałem betuliny, kwasu betulinowego i ich pochodnych
4. Farmakologiczne znaczenie betuliny i kwasu betulinowego oraz ich pochodnych

Piśmiennictwo cytowane

Dr Anna Tomasziewicz-Potępa – absolwent Wydziału Mat-Fiz-Chem Uniwersytetu Jagiellońskiego, doktoryzowała się na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej PK. Zajmuje się metodami syntezy i zastosowaniami związków powierzchniowo czynnych oraz badaniem i zastosowaniem substancji pochodzenia naturalnego.

Mgr inż. Magdalena Piękoś – absolwentka (z wyróżnieniem) Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, specjalności: lekka technologia organiczna, w 2001 roku.

SUMMARY

Betulinic alcohol (lup-20(29)-en-3,28-diol) is a naturally occurring triterpene compound forming the principal extractive substance of the birch bark. The content of betulinol in the outer bark varies between 10–30% depending on the growth condition, age, season etc [1–12].

Chemically, betulinol is a pentacyclic triterpene alcohol belonging to a lupane series of compounds. The characteristic feature of the lupane group is the five membered ring E and α -isopropyl group at C-19 [7–18].

Suberin and triterpenoids, the two major component groups in the outer bark of birch, have been investigated by many workers. Analytical procedures, starting with sample extraction and hydrolysis with ethanolic alkali, were developed for routine analysis, which triterpenoids to be identified by the chromatographic and spectroscopic methods [19–25].

The functional groups in the betulinol molecule comprise primary and secondary hydroxyl groups and a double bond. Typical reactions are given in Fig. 3.

Methods of synthesis and use of the chemical modification of betulinol has been investigated by many workers. The most investigated products from betulinol now are betulinic acid and its derivatives. It was isolated for the first time from many of plants [23–44].

Betulin was converted to betulinic acid using two different synthetic routes. The first approach involved an oxidation of betulin using Jones reagent to betulinic acid and subsequent NaBH_4 reduction to betulinic acid. The second approach involved steps utilizing different protecting groups on the alcohol functional groups of betulin and Jones' oxidation to circumvent the isomerization of the secondary alcohol of betulinic acid [45, 46].

Betulinic acid was identified as a highly selective inhibitor of human melanoma. It has recently been reported to possess antitumor activity against cultured human melanoma cells [46]. Betulinic acid has been modified at C-3, C-20 and C-28 positions [20].

A series of ω -undecanoic amides of betulinic acid derivatives were synthesized and evaluated for activity in human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) [56].

A novel series of ω -aminoalkanoic acid derivatives of betulinic acid were synthesized and evaluated for their activity against human immunodeficiency virus (HIV) [57]. Effect of betulinic acid and radiotherapy on survival was demonstrated by authors [58].

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się wyraźny powrót do otrzymywania różnego rodzaju preparatów farmaceutycznych i kosmetycznych z produktów pochodzenia naturalnego. Między innymi prowadzone są badania dotyczące zastosowania w medycynie związków wyodrębnionych z kory brzozy i ich pochodnych. Jednym z nich jest alkohol betulinowy.

W Polsce występuje 7 gatunków brzozy [1–5]. Budowa i skład chemiczny kory jest związany z czynnikami klimatycznymi i geograficznymi [1, 6, 7]. Substancje ekstrakcyjne występujące w korze brzozy to: garbniki, barwniki, lignany, alkaloidy i inne substancje azotowe, terpeny i terpenoidy, żywice i lipidy (głównie alkohole, kwasy tłuszczowe i sterole). Swoistymi substancjami występującymi w korze brzozy są glikozydy – betulozyd i aldehyd glikowanilinowy [7].

1. TRITERPENY WYSTĘPUJĄCE W KORZE BRZOZY

W zewnętrznej warstwie kory zwanej brzością, występują duże ilości triterpenów. Ich zawartość w korze wynosi około 38–40%, przy czym są to głównie przedstawiciele grupy lupanu i oleananu. Najważniejszym z nich jest jednak betulinol (betulina), który wraz z wymienionymi wcześniej glikozydami nadaje brzoście brzozy charakterystyczne białe zabarwienie [7, 9–12].

Zawartość alkoholu betulinowego w korze wynosi 25% [5] do 30% [10], stąd też kora jest idealnym surowcem do jego otrzymywania. Oprócz wymienionej już betuliny w korze brzozy występują w mniejszych ilościach inne triterpeny [7, 9–12].

Kluczową substancją w biosyntezie triterpenów jest skwalen powstający na drodze kondensacji 2 jednostek C-15 farnesylpifosforanu (FPP) [10, 11, 15].

W korze brzozy brodawkowatej, najpopularniejszej w Polsce (*Betula pendula*, *Betula verrucosa*) występuje cały szereg triterpenów (rys. 1) głównie z grupy lupanu i oleananu [7, 9–12]. Całkowitą ilość (g/kg suchej kory) i skład % uzyskanej frakcji triterpenów występujących w korze gatunku *Betula verrucosa* podał Ekman [9].

Metodą stosowaną w celu wyodrębnienia triterpenów z surowców roślinnych jest sublimacja lub ekstrakcja przy użyciu odpowiednio dobranego rozpuszczalnika.

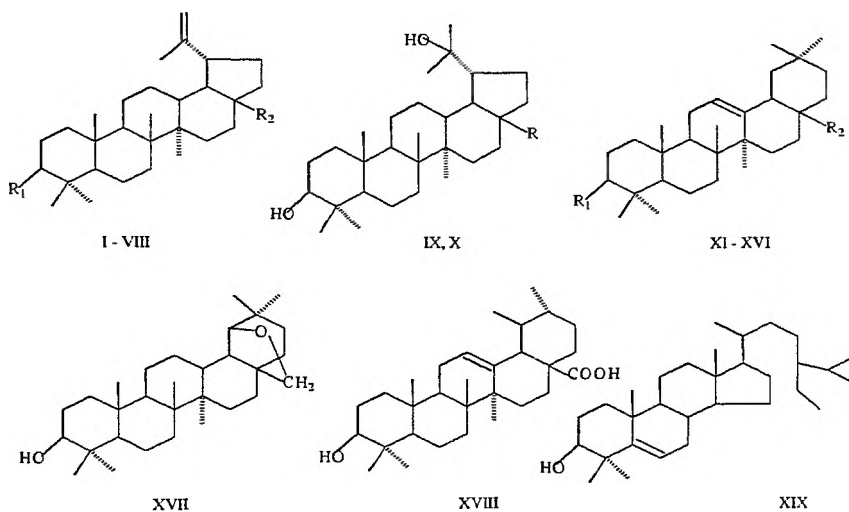
Wybór rozpuszczalnika zależy w głównej mierze od postaci w jakiej występują triterpeny. Triterpeny posiadające wolne grupy alkoholowe lub estrowe (występują głównie w żywicach i sokach mlecznych) mogą być ekstrahowane benzyną. Natomiast triterpeny w postaci glikozydów rozpuszczają się w etanolu i mogą być za jego pomocą ekstrahowane [17]. Do najpopularniejszych rozpuszczalników stosowanych do ekstrakcji triterpenów należą [10, 11, 14, 17, 18] aceton, benzen, etanol, izopropanol, eter dietylowy, chloroform, tetrachloroetylen, butanol.

W przypadku trudności z rozdzieleniem lub oczyszczeniem wyekstrahowanej substancji przeprowadza się ją w ester (metylowy, etylowy) [17]. Składniki zawiera-

jące grupy hydroksylowe ulegają acylowaniu, co ułatwia ich identyfikację metodami spektroskopowymi; ^1H i ^{13}C NMR, IR i spektrometrią masową [19–25].

Stwierdzono, że triterpeny takie jak kwas oleanolowy i betulina oraz ich estry: bursztynowy, ftalowy i tetrachloroftalowy są środkami powierzchniowo czynnymi. Dla obu tych związków oraz ich estrów potwierdzono właściwości emulgujące [26, 27].

Pasich [18] podał wpływ warunków ekstrakcji na wydajność i stopień czystości wyodrębnianej betuliny. W jednej z opisanych metod stosowano kolejno ekstrakcję kory mieszaniną aceton–woda, alkaliczną hydrolizę ekstraktu i ekstrakcję hydrolicznego *n*-heksanem [10].



Rys. 1. Triterpeny występujące w korze brzozy [7, 9–12]

I	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}$	betulinol
II	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$	lupeol
III	– $\text{R}_1 = \text{O}$,	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$	lupenon
IV	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{COOH}$	kwas betulinowy
V	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CHO}$	aldehyd betulonowy
VI	– $\text{R}_1 = \text{O}$,	$\text{R}_2 = \text{CHO}$	aldehyd betulonowy
VII	– $\text{R}_1 = \text{O}$,	$\text{R}_2 = \text{COOH}$	kwas betulinolowy
VIII	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$	betulinian metylu
IX	– $\text{R} = \text{CH}_3$		lupan- $3\beta,20$ -diol
X	– $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}$		lupan- $3\beta,20,28$ -triol
XI	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{COOH}$	kwas oleanolowy
XII	– $\text{R}_1 = \text{OAc}$,	$\text{R}_2 = \text{COOH}$	kwas acetylooleanolowy
XIII	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CHO}$	aldehyd oleanonowy
XIV	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{OH}$	crytodiol
XV	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{CH}_3$	β -amyryna
XVI	– $\text{R}_1 = \text{OH}$,	$\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$	oleanolan metylu
XVII	–		allobetulina
XVIII	–		kwas ursolowy
XIX	–		β -sitosterol

2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE BETULINY I KWASU BETULINOWEGO

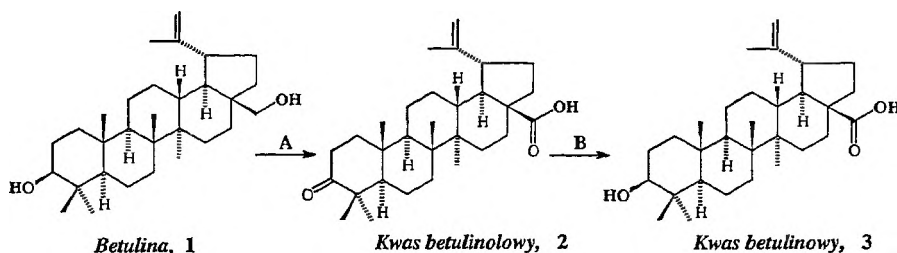
Betulina jest diolem triterpenowym o szkieletcie węglowym lupanu. Jej właściwa nazwa chemiczna to: (lup-20(29)-en-3,28-diol), a wzór sumaryczny $C_{30}H_{50}O_2$. Temperatura topnienia wynosi 248–251°C, $[\alpha]_D = +15^\circ \pm 3^\circ$ w chloroformie i $+20^\circ$ w pirydynie [10, 28, 29]. Krystalizuje z metanolu, etanolu i chloroformu. Rozpuszcza się między innymi w alkoholu metylowym i etylowym, benzenie, toluenie, chloroformie, eterze etylowym, dichlorometanie, tetrahydrofuranie i pirydynie.

Betulina zawiera w swojej cząsteczce dwie grupy hydroksylowe, pierwszorzędową przy atomie węgla C-28 i drugorzędową w pozycji C-3 oraz wiązanie nienasycone (podwójne) między C-20 a C-29. Betulina ulega więc reakcjom estryfikacji, utleniania i redukcji.

Kwas betulinowy ma przy węglu C-28 grupę karboksylową. Jego wzór sumaryczny to $C_{30}H_{48}O_3$, a nazwa chemiczna to: kwas 3-hydroksy-lup-20(29)-en-28-karboksylowy. Temperatura topnienia kwasu betulinowego wynosi 316–318°C, a jego $[\alpha]_D = +4^\circ$ w chloroformie i $+10^\circ \pm 2^\circ$ w pirydynie. Rozpuszcza się między innymi w alkoholu, chloroformie, kwasie i bezwodniku octowym, pirydynie, natomiast nie rozpuszcza się w wodzie [28]. Podobnie jak betulina ulega reakcjom estryfikacji, utleniania i redukcji.

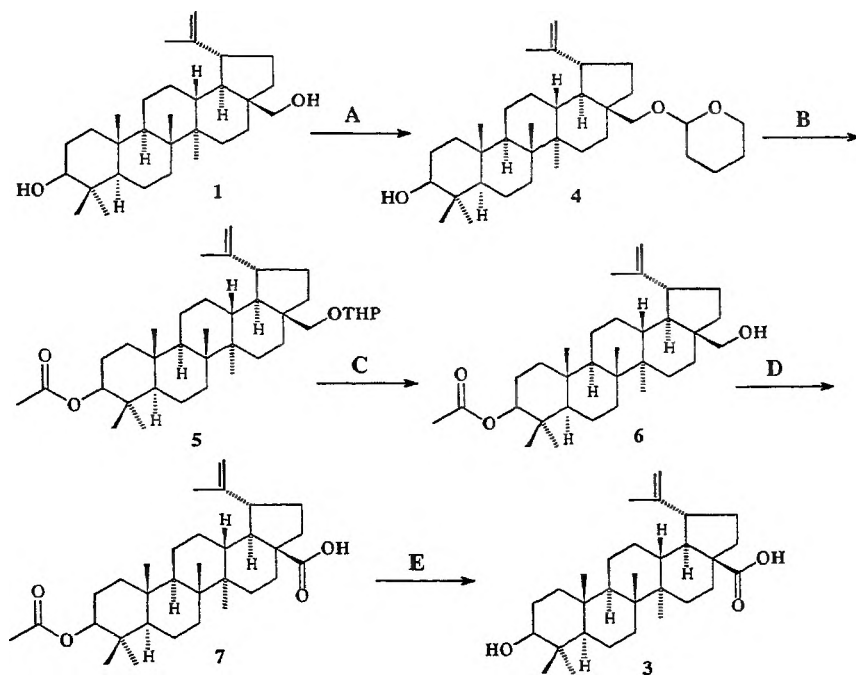
Betulina i kwas betulinowy zostały zidentyfikowane i wyizolowane z korzeni, liści, kory, kwiatów i kłączy wielu roślin, m.in. *Schefflera Venulosa* [30], *Harpalyce Brasiliana* [31], *Paeonia Suffruticosa* [32], *Ampelozizyphus Amazonicus* [33], *Alphitonia Zizyphoides* [24], *Melilotus-Messanensis* [34], *Syzygium-Claviflorum* [35], *Artocarpus-Heterophyllus* [36], *Diospyros Virginiana* [37], *Melaleuca Leucadendron* [38], *Tectona Grandis* [39], *Eucalyptus-Camaldulensis* [40], *Glycyrrhiza Glabra* [41], *Tetracentron Sinense* [42], *Syzygium-Formosanum* [25], *Cynomorium Sogaricum* [43], *Vatica Diospyroides* [44], *Schleichera-Oleosa* [23].

Kwas betulinowy otrzymano z betuliny na drodze jej utleniania dwoma sposobami. Pierwszy polega na utlenieniu betuliny (rys. 2) do kwasu betulinolowego, który redukuje się $NaBH_4$ w środowisku tetrahydrofuranu (THF). W wyniku reakcji powstaje mieszanina izomerów 3 α i 3 β kwasu betulinowego [45, 46].

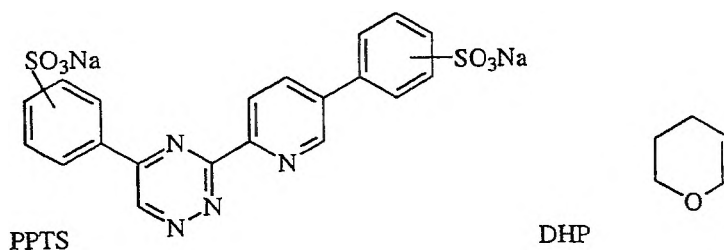


Rys. 2. A – utlenianie odczynnikiem Jonesa (CrO_3/H_2SO_4 /aceton), temp. 0°C;
 B – redukcja $NaBH_4$ /tetrahydrofuran

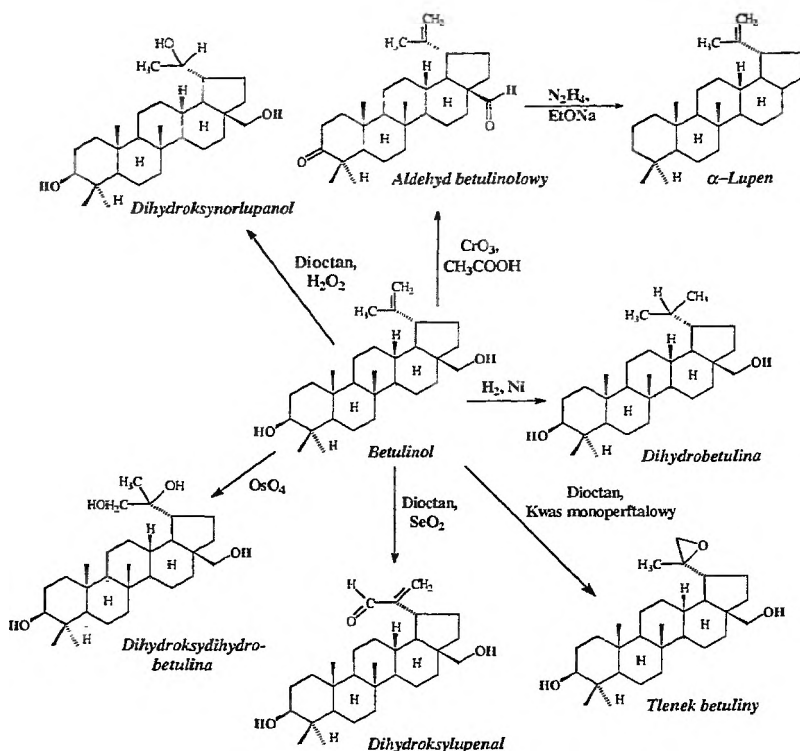
W połowie lat siedemdziesiątych próbowano selektywnego utleniania betuliny **1** za pomocą PDC w dimetyloformamidzie (DMF) (rys. 3–5). Uzyskano skomplikowaną i trudną do rozdzielenia mieszaninę produktów zawierającą m.in.: kwas betulinowy **3**, kwas betulinolowy **2**, aldehyd betulinowy **8** i ketoaldehyd betuliny **9** (aldehyd betulinolowy). Pozostałych związków w mieszaninie nie udało się zidentyfikować [46].



Rys. 3. A – DHP/CH₂Cl₂/PPTS; B – Ac₂O/pirydyna; C – MeOH/PPTS; D – CrO₃/H₂SO₄/aceton; E – K₂CO₃/MeOH/H₂O



Rys. 4. Reagenty zabezpieczające grupę hydroksylową:
PPTS – 3-[5-(sulfonofenyl)-2-pirydylo]-1,2,4-triazyno-5-ylbenzeno-sulfonian disodowy
DHP – 3,4-dihydro-2H-piran

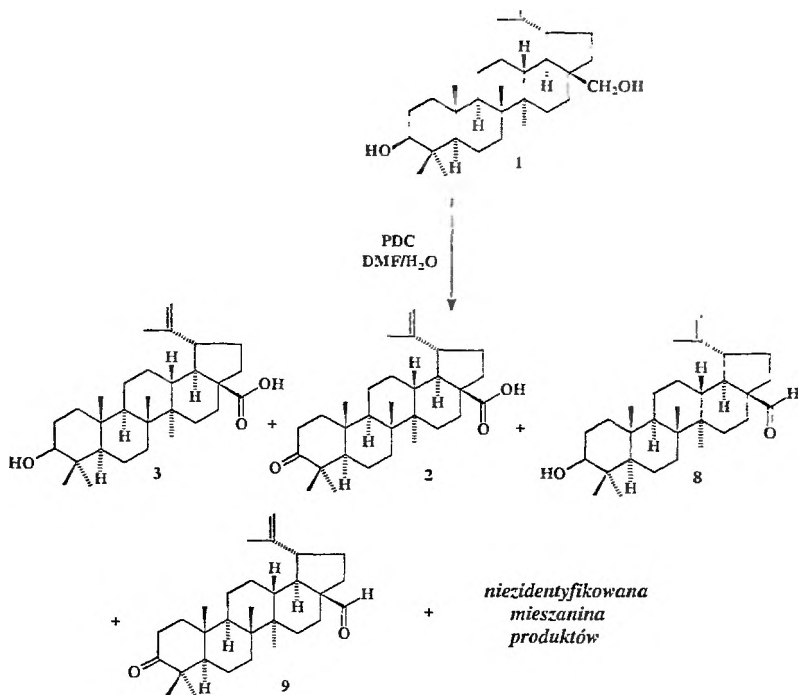


Rys.5. Utlenianie betuliny dichromianem pirydyniowym (PDC)

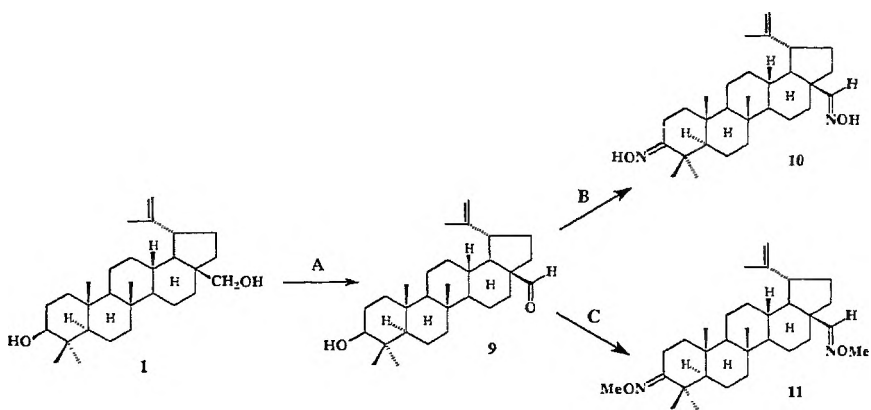
3. SYNTEZY Z UDZIAŁEM BETULINY, KWASU BETULINOWEGO I ICH POCHODNYCH

Betulina i kwas betulinowy stosunkowo łatwo ulegają reakcjom utleniania i redukcji [45, 46]. Blokowanie grup hydroksylowych przez ich acylowanie pozwala przeprowadzać utlenianie i redukcję w obrębie łańcucha bocznego [10]. Działanie na betulinę w obecności niklu Raneya wodorem prowadzi do uwodornienia wiązania nienasyconego w łańcuchu bocznym (rys. 6).

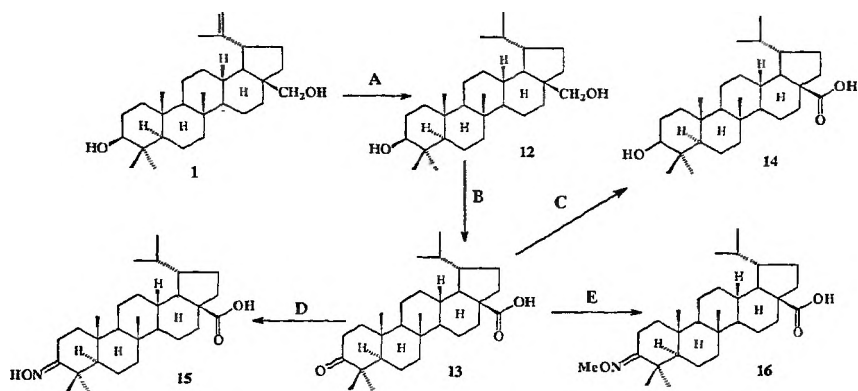
Utlenianie betuliny CrO_3 w środowisku kwasu octowego prowadzi do powstania aldehydu betulinolowego 9 [10]. Produkt ten (9) można otrzymać utleniając betulinę za pomocą PDC w chlorku metylenu. Związek ten może być następnie poddany reakcji kondensacji przy użyciu chlorku hydroksyloaminy ($\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$) i chlorku metoksyloaminy ($\text{MeONH}_2 \cdot \text{HCl}$) w obecności roztworu etanolowego octanu sodu, w rezultacie której otrzymuje się oksymy 10 i 11 (rys. 7) [46].



Rys. 6. Przykładowe reakcje utleniania i redukcji betuliny [10]

Rys. 7. A – PDC/CH₂Cl₂; B – HONH₂·HCl/NaOAc/EtOH; C – MeONH₂·HCl/NaOAc/EtOH

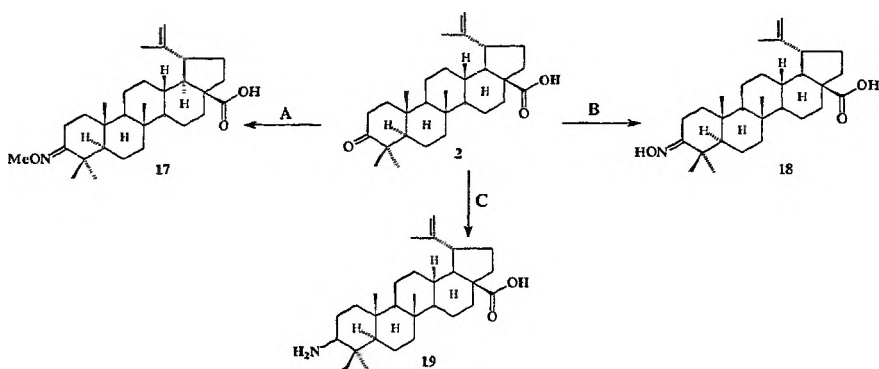
Inne pochodne betuliny (1) można otrzymać na drodze syntezy przedstawionej na rys. 8. Pierwszy jej etap polega na uwodornieniu betuliny (1) [46, 47] na katalizatorze Pd/C w środowisku etanolu i kwasu octowego. W wyniku reakcji powstaje dihydrobetulina (12), którą następnie utlenia się za pomocą odczynnika Jonesa do kwasu dihydrobetulonolowego (13) [14].



Rys. 8. A – $H_2/Pd-C/EtOH-AcOH$; B – $CrO_3/H_2SO_4/aceton/0^\circ C$; C – $NaBH_4/THF$;
D – $HONH_2, HCl/AcONa/EtOH$; E – $MeONH_2, HCl/AcONa/EtOH$

Kwas dihydrobetulonolowy (**13**) jest redukowany za pomocą $NaBH_4$ do kwasu dihydrobetulinowego (**14**). Powstaje mieszanina izomerów α i β , rozdzielana na drodze rekrystalizacji z metanolu [46].

Kwas dihydrobetulonolowy (**13**) może być poddawany kondensacji podobnie jak betulina (**1**) z chlorowodorkami hydroksyloaminy lub metoksyloaminy dając odpowiedni hydroksy- (**15**) i metoksyoksym (**16**). Kwas betulinolowy (**2**) ulega podobnym reakcjom (rys. 9) dając oksymy **17** i **18** [46].

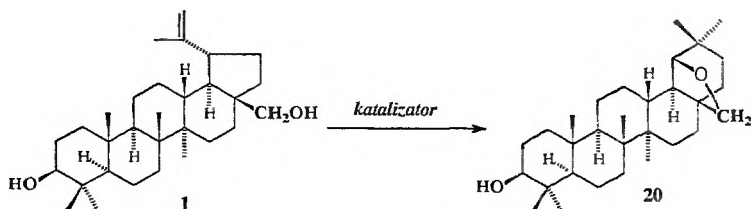


Rys. 9. A – $MeONH_2, HCl/AcONa/EtOH$; B – $HONH_2, HCl/AcONa/EtOH$; C – $NH_4OAc/NaBH_3CN/McOH$

Ulega także redukującemu aminowaniu za pomocą octanu amonowego w obecności metanolewego roztworu cyjanotrihydroboranu sodu ($NaBH_3CN$), w wyniku którego następuje przyłączenie grupy aminowej w pozycję C-3 prowadzące do powstawania związku **19**, stanowiącego mieszaninę izomerów α i β [46].

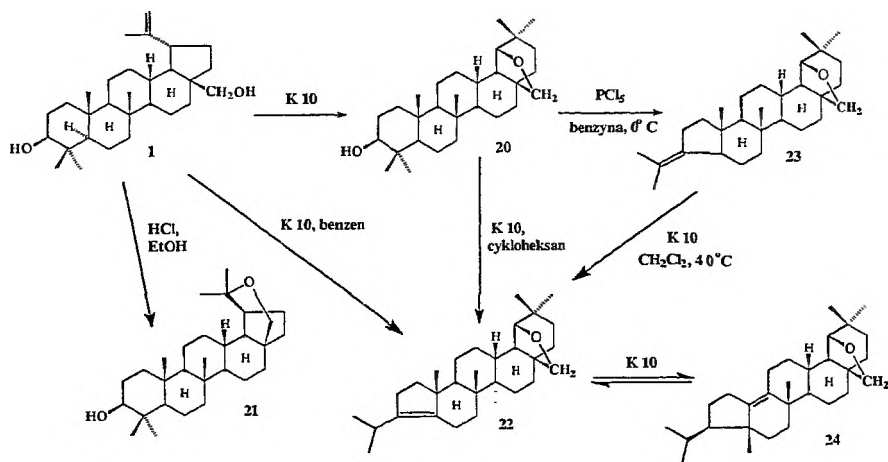
Ciekawą reakcją z udziałem betulinołu (**1**) jest otrzymywanie allobetuliny (**20**) [48]. Badaniom efektywności działania katalitycznego w tej reakcji poddano liczną grupę związków m.in.: kwas siarkowy na krzemionce, montmorylonit (K10 i KSF),

bentonit, kaolinit, ziemie bielące, kwas *p*-toluenosulfonowy (TsOH) na krzemionce, rozdrobniony grafit, bezwodny siarczan żelaza(II), żel krzemionkowy, tlenek glinu (rys. 10) [20].



Rys. 10. Katalityczna synteza allobetuliny

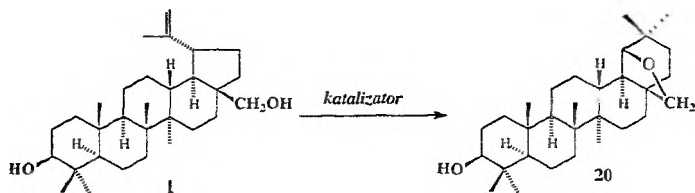
Rys. 11 pokazuje, iż z betuliny w odpowiednio dobranych warunkach można otrzymywać 20,28-epoksy-19 α H-lupan-3 β -ol (**21**) i 19 β ,28-epoksy-A-*neo*-18 α -olean-3(5)-en (**22**). Pierwszy z tych związków powstaje w reakcji betulolu ze stężonym HCl przebiegającej w środowisku etanolu, której produktem głównym jest allobetulina (**20**) [10]. Drugi **22**, można otrzymać trzema różnymi drogami: z betuliny (**1**) działając na nią w środowisku benzenu katalizatorem montmorylonitowym K10, albo też działając tym samym katalizatorem na allobetulinę (**20**) w obecności cykloheksanu.



Rys. 11. Synteza 20,28-epoksy-19 α H-lupan-3 β -olu i 19 β ,28-epoksy-A-*neo*-18 α -olean-3(5)-enu

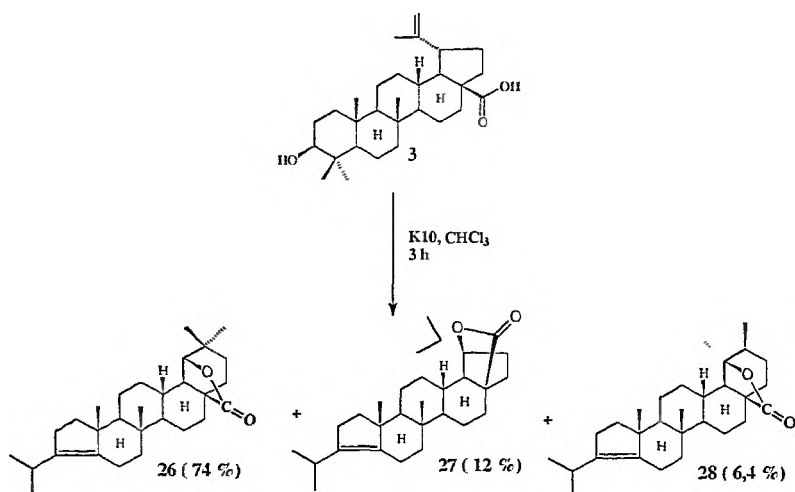
W wyniku tej reakcji powstaje również 19 β ,28-epoksy-A-*neo*-5 β -metylo-25-nor-18 α -olean-9-en (**24**). Związki **22** i **24** można także uzyskać działając na δ -allobetulinę (**23**) montmorylonitem K10 [20].

Kwas betulinowy (**3**) pod wpływem montmorylonitu K10 przekształca się w 28-oksyallobetulinę (**25**) (rys. 12). Prócz produktu głównego **25**, w jej wyniku uzyskuje się także *A-neo*-18 α -olean-3(5)-en-28 \rightarrow 19 β -olid (**26**) [20].



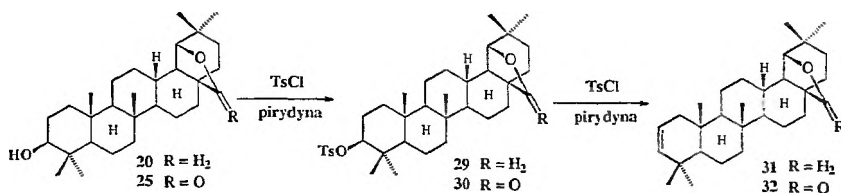
Rys. 12. Synteza 28-oksyallobetuliny

Ogrzewanie kwasu betulinowego w obecności katalizatora montmorylonitowego K10 prowadzi do otrzymania produktu będącego mieszaniną trzech związków: *A-neo*-18 α -olean-3(5)-28 \rightarrow 19 β -olidu (**26**), *A-neo*-18 α -lup-3(5)-en-28 \rightarrow 19 β -olidu (**27**) i *A-neo*-18 α -taraksast-3(5)-en-28 \rightarrow 19 β -olidu (**28**) (rys. 13) [20].



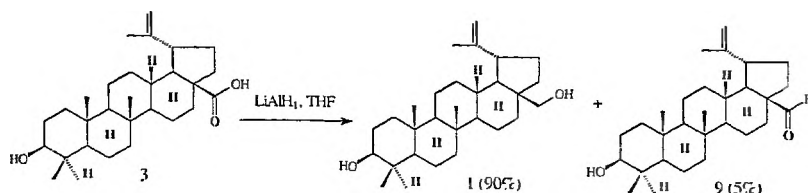
Rys. 13. Ogrzewanie kwasu betulinowego na katalizatorze K10

Allobetulina (**20**) w środowisku pirydyny i pod wpływem kwasu *p*-toluenochlorosulfonowego (TsCl) przekształca się w związek **29**, który ogrzewany z TsCl daje 19 β ,28-epoksy-18 α -olean-2-en (**31**). 28-oksyallobetulina (**25**) poddawana działaniu tych samych reagentów daje związek **30**, z którego z kolei powstaje 18 α -olean-2-en-28 \rightarrow 19 β -olid (**32**) [20]. Przemiany te obrazuje rys. 14.



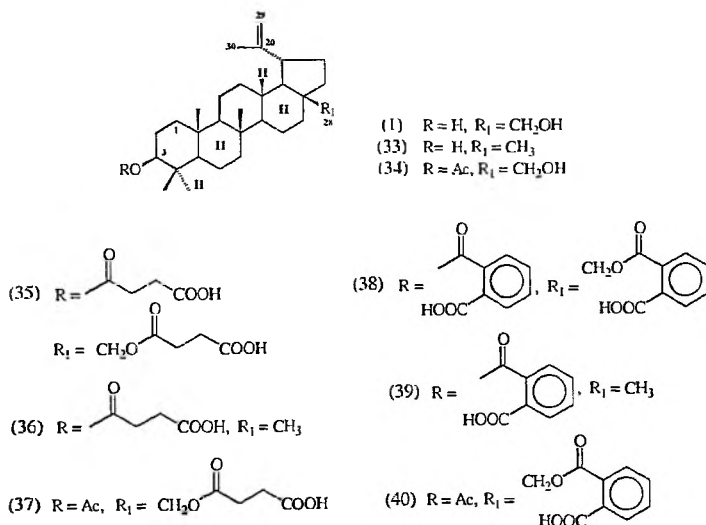
Rys. 14. Synteza 19 β ,28-epoksy-18 α -olean-2-enu z allobetuliną, TsCl – chlorek kwasu *p*-toluenosulfonowego

Kwas betulinowy (3) ulega redukcji, w wyniku której uzyskuje się betulinę (1) i aldehyd betulinowy (9) (rys. 15) [34].



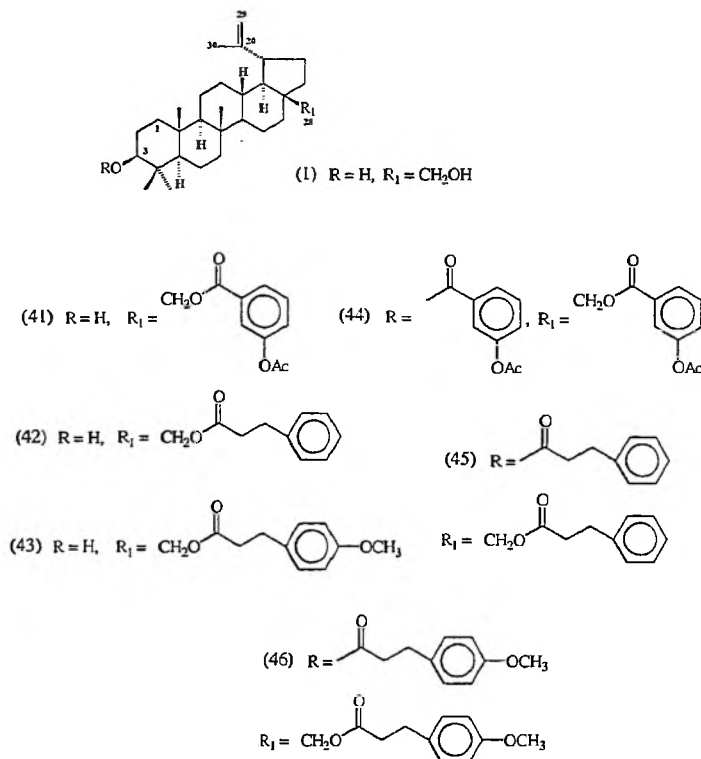
Rys. 15. Redukcja kwasu betulinowego

Betulina łatwo ulega reakcji estryfikacji [22]. Opisane estry betuliny to między innymi: diftalan, bursztynian, dioctan, dipropionian i dimaślan [51]. Betulina (1), podobnie jak lupeol (33) i 3-*O*-acetylobetulina (34), ulegają w środowisku pirydyny reakcjom z bezwodnikami: bursztynowym i ftalowym tworząc odpowiednie estry: (35–37) i (38–40) (rys. 16) [22].



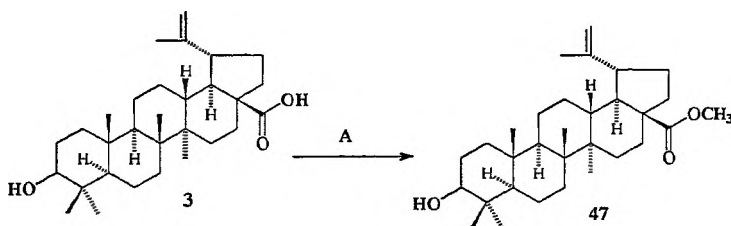
Rys. 16. Estry ftalowe i bursztynowe wybranych triterpenów [22]

Betulina ulega także estryfikacji w obecności niektórych chlorków karboksylowych (acetylosalicylowego, cynamonowego i *p*-metoksycynamonowego). W zależności od warunków powstają mono- lub diestry betuliny [22]: acetylosalicynian (41), cynamonian (42), *p*-metoksycynamonian (43) oraz diestry (44–46) (rys.17) [22].



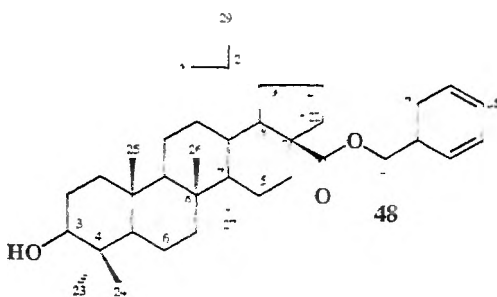
Rys. 17. Wybrane mono- i diestry betuliny [22]

Pod działaniem diazometanu (CH_2N_2) w obecności eteru dietylowego następuje selektywna estryfikacja kwasu betulinowego i przekształcenie go w związek 47 (rys. 18) [46].



Rys. 18. A – $CH_3N=NCH_3/(C_2H_5)_2O$

Ogrzewanie w acetonie mieszaniny zawierającej kwas betulinowy, bromek benzylu, Cs_2CO_3 i K_2CO_3 , daje benzylowy ester kwasu betulinowego (**48**) (rys. 19) [50].



Rys. 19 Ester benzylowy kwasu betulinowego [50]

4. FARMAKOLOGICZNE ZNACZENIE BETULINY I KWASU BETULINOWEGO ORAZ ICH POCHODNYCH

Dowodzono, iż kwas betulinowy i betulina wykazują bakteriobójcze i grzybobójcze działanie. Kwas betulinowy hamuje rozwój bakterii *Staphylococcus aureus* (gronkowiec złocisty) i *Escherichia coli* [3]. Preparaty zawierające betulinę i kwas betulinowy przyspieszają regenerację tkanek po oparzeniach [3]. Związki te regulują także ciśnienie krwi oraz obniżają zawartość cholesterolu. Niewielki ich dodatek do kremu, zabezpiecza skórę przed promieniowaniem ultrafioletowym [3].

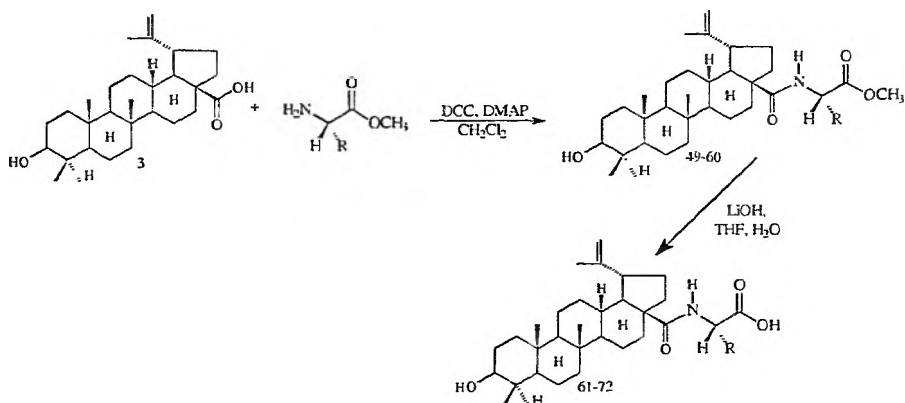
Największe nadzieje wiąże się z faktem wykazywania przez kwas betulinowy aktywności antynowotworowej [3, 46, 51, 52]. Kwas betulinowy jest selektywnym czynnikiem hamującym rozwój guzów poprzez wywołanie procesu apoptozy. Proces ten polega na samounicestwieniu komórek rakowych. Literatura podaje możliwości zastosowania kwasu betulinowego i jego pochodnych zwłaszcza w leczeniu czerniaka złośliwego [46, 51, 52].

Kwas betulinowy był modyfikowany w trzech pozycjach, przy węglu C-3, C-20 i C-28 [46, 51, 52]. Duże nadzieje wiąże się zwłaszcza, z wykorzystaniem jako potencjalnych leków przeciwnowotworowych związków powstałych w wyniku sprzężenia estrów metylowych glicyny i jej pochodnych z kwasem betulinowym. Wynikiem tej reakcji jest grupa związków (**49–72**) (rys. 20) [52].

Badania aktywności antynowotworowej prowadzono na komórkach dwóch nowotworów: czerniaka ludzkiego – MEL-2 oraz mięsaka włóknistego (rak ust) – KB metodami *in vitro* jak i *in vivo* [46, 52].

Najlepszą skuteczność w zwalczaniu czerniaka wykazują związki: **2**, **3**, **10**, **13**, **11**, **18** i **19**, a spośród pochodnych aminowych: **56**, **58**, **60**, **63** i **70**. W/w pochodne kwasu betulinowego wykazują słabsze działanie w stosunku do komórek mięsaka włóknistego KB. Związkami hamującymi jego rozwój są: **2**, **10**, **17** i **70**. Związki

dające najlepsze wyniki zarówno w stosunku do MEL-2 jak i KB to kwas betulinowy **3** oraz połączenie kwasu betulinowego z alaniną **70** [46, 52]. Wprowadzenie w pozycję C-3 grupy karbonylowej (**2, 9, 13**) lub oksymowej (**10, 15, 8**) powoduje wyraźny wzrost efektywności działania, w przeciwieństwie do grupy metyloksymowej (**11, 16, 17**), której obecność wywołuje spadek tej aktywności.



Rys. 20.

(49) i (61):	R = CH ₂ C ₆ H ₅ ;	(fenyloalanina)
(50) i (51):	R = CH ₂ (C ₆ H ₄ (4-OH));	(tyrozyna)
(51) i (63):	R = H;	(glicyna)
(52) i (64):	R = CH ₂ CH ₂ SCH ₃ ;	(mctionina)
(53) i (65):	R = CH ₂ (3-indol);	(tryptofan)
(54) i (66):	R = CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ ;	(izoleucyna)
(55):	R = CH ₂ COOCH ₃ ;	(asparginian metylu)
(67):	R = CH ₂ COOH;	(kwas asparginowy)
(56) i (68):	R = CH ₂ CH(CH ₃) ₂ ;	(leucyna)
(57):	R = CH ₂ CH ₂ COOCH ₃ ;	(glutaminian metylu)
(69):	R = CH ₂ CH ₂ COOH;	(kwas glutaminowy)
(58) i (70):	R = CH ₃ ;	(alanina)
(59):	R = <u>NCH₂CH₂CH₂CHCOOCH₃</u> ;	(prolinian metylu)
(71):	R = <u>NCH₂CH₂CH₂CHCOOH</u> ;	(prolina)
(60) i (72):	R = CH(CH ₃) ₂ ;	(walina)

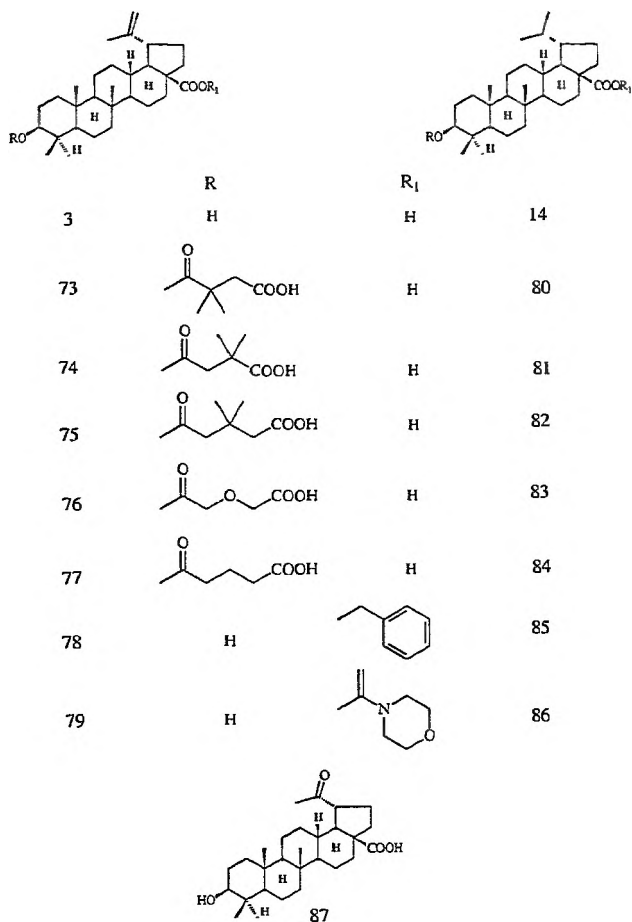
DCC – 1,3-dicykloheksylokarbodiimid

DMAP – 4-dimetylaminopirydyna

Jeśli chodzi o podstawnik przy węglu C-28 kwasu betulinowego, to najlepszą cytotosyczość uzyskuje się gdy jest nim alanina (**58, 70**) lub walina (**60, 72**), ale dobre wyniki daje też przyłączenie glicyny (**63**) i leucyny (**56**). Również uwodornienie wiązania nienasyconego pomiędzy węglami C-20 i C-29 powoduje wzrost biologicznego efektu [46, 52]. Liczne badania dowiodły, iż kwas betulinowy jest potencjalnym lekiem blokującym replikację wirusa HIV [35, 53–57]. Udowodniono, że

kwasy betulinowy (**3**) i kwas plantanowy (**87**) są inhibitorami replikacji wirusa HIV w limfocytach H 9 komórek [35].

Prace badawcze dowiodły, że kwas betulinowy (**3**) oraz kwas dihydrobetulinowy (**14**), oraz niektóre ich pochodne wykazują dużą aktywność w hamowaniu reprodukcji wirusa HIV, uniemożliwiając jednocześnie zmianę kodu genetycznego zaatakowanej komórki [35, 53–57]. Badaniom tym były poddane związki przedstawione na rysunku 21 (**3**, **73–87**) [35, 53, 54]. Udowodniono również antymalaryczne właściwości kwasu betulinowego [50, 58].



Rys. 21. Pochodne kwasów betulinowego i dihydrobetulinowego inhibujące replikację wirusa HIV [35, 53,54]

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] W. Sereta, J. Dolatowski, *Dendrologia*, PWN, Warszawa 1997, s. 129.
- [2] R. Kaczmarczuk, *Aura*, 12/1998, 20.
- [3] S. Piela, *Brzoza i jej bioaktywne substancje*, ulotka firmy Sylveco Polska.
- [4] W. Poprzęcki, *Ziololectniczo*, Warszawa 1981, s. 107.
- [5] S. Kohlmünzer, *Farmakognozja*, PZWL Warszawa 1998, s. 173.
- [6] F. Krzysik, *Nauka o drewnie*, PWN Warszawa 1974.
- [7] J. Surmiński, *Kora, budowa anatomiczna, skład chemiczny, możliwości wykorzystania*, Wyd. AR Poznań 1996.
- [8] S. Prosiński, *Chemia drewna*, PWRiL Warszawa 1984.
- [9] R. Ekman, *Holzforchung*, 1983, 4, 10.
- [10] P. Jääskeläinen, *Paperi ja Puu*, 1981, 10, 599.
- [11] A.N. Kilitsyn, *Chimija drevesiny*, 1994, 3, 3.
- [12] N.D. Pokhilo, A.K. Machneyew, L.J. Demenkova, I.N. Uvarova, *Kimija drevesiny*, 1990, 6, 14.
- [13] S. Kohlmunzer, *Farmakognozja*, PZWL Warszawa, 1998, 309.
- [14] S.B. Mahato, A.K. Nandy, G. Roy, *Phytochemistry*, 1992, 31, 2199.
- [15] R. Moszczyński, R. Pyć, *Biochemia witamin*, PWN Warszawa, 1999, tom II, s. 13.
- [16] M.O. Connel, M. Bentley, C. Campbell, B. Cole, *Phytochemistry*, 1998, 27, 2175.
- [17] Z. Jerzmanowska, *Substancje roślinne. Metody wyodrębniania*, PWN Warszawa, 1967, s. 131.
- [18] J. Pasich, *Farmacja Polska*, 1965, 23–24, 911.
- [19] L.Tietze, H. Heinzen, P.Moyna, M.Rischer, H. Neunabe, *Liebigs Ann. Chem.*, 1991, 1245.
- [20] T.S. Li, J.X. Wang, X.J. Zheng, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1998, 3957.
- [21] L. Son, A. Kaplun, A. Shpilevskii, Y. Andiyapradivyi, S.Alekseeva, V.Grigorev, V.Shvets, *Bioorg. Khim.*, 1998, 24, 787.
- [22] O. Flekhter, L. Karachurina, V. Poroikov, L. Nigmatullina, V. Davydova, L. Baltina, F. Zarudii, *Bioorg. Khim.*, 2000, 26, 215.
- [23] G. Pettit, A. Numata, G. Cragg, D. Herald, T. Takada, *J. Nat. Prod.*, 2000, 63, 72.
- [24] Ch. Dinstan, B. Liu, Ch. Welch, P. Petera, L.Bohlin, *Phytochemistry*, 1998, 48, 495.
- [25] C. Chang, T. Wu, Y. Hsieh, S. Kuo, P. Chao, *J. Nat. Prod.*, 1999, 62, 327.
- [26] J. Pasich, *Farmacja Polska*, 1965, 11, 398.
- [27] J. Pasich, *Farmacja Polska*, 1965, 17–18, 661.
- [28] M. Steiner, H. Holtzem, *Methoden der Pflanzenanalyse*, T. III.
- [29] *The Merc Index*, Merc Co. Inc., Rahway, N.J., USA 1989.
- [30] M. Purohit, G. Pant, M. Rewat, *Phytochemistry*, 1991, 30, 2419.
- [31] G. Dasilva, F. Matos, E. Silveira, *Phytochemistry*, 1997, 46, 1059.
- [32] H. Lin, H. Ding, Y. Wu, *J. Nat. Prod.*, 1998, 61, 343.
- [33] M. Brandao, M. Lacaillédubois, M. Teixeira, H. Wagner, *Phytochemistry*, 1992, 31, 352.
- [34] F. Macias, A. Simonet, M. Esteban, *Phytochemistry*, 1994, 36, 1369.
- [35] T. Fujioka, Kashiwada Y., Kilkuskie R., Cosentino L., Chen I., *J. Nat. Prod.*, 1994, 57, 243.
- [36] C. Lu, C. Lin, *Phytochemistry*, 1994, 35, 781.
- [37] N. Yogendra, *Indian J. Pharm. Sci.*, 1989, 51, 73.
- [38] C. Lee, *J. Nat. Prod.*, 1998, 61, 375.
- [39] N. Pathak, P. Neogi, M.Biswas, Y. Thipathi, V.Pandey, *Indian J. Pharm. Sci.*, 1988, 50, 124.
- [40] S. Begum, I. Farhat Sultana, B. Siddiqui, F. Shaheen, A. Gilani, *J. Nat. Prod.*, 2000, 63, 1265.
- [41] A. Vlientinck, T. De Bruyne, S. Apers, L. Pieters, *Planta Medica*, 1998, 64, 97.
- [42] J. Yi, G. Zhang, B. Li, Y. Chen, *Phytochemistry*, 200, 53, 1001.
- [43] C. Ma, N. Nakamura, H. Miyashiro, M. Hattori, *Chem. Pharm. Bull.*, 1999, 47, 141.

- [44] E. Seo, H. Chai, H. Constant, C. Beecher, G. Cordell, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 6976.
- [45] D. Kim, Z. Chen, V.T. Nguyen, J.M. Pezzuto, *Synth. Commun.*, 1997, **27**, 1607.
- [46] D. Kim, J.M. Pezzuto, E. Pisha, *Bioorg. Med. Chem.*, 1998, **8**, 1707.
- [47] A.B. McEwen, M.J. Guttier, W.F. Maier, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 4436.
- [48] E. Linkowska, *Polish J. Chem.*, 1994, **68**, 875.
- [49] J. Pasich, *Farmacja Polska*, 1965, **1-2**, 9.
- [50] G. Bringmann, W. Saeb, L. Ake Assi, G. Francois, *Planta Medica*, 1997, **63**, 255.
- [51] E. Pisha, H. Chai, I. Lee, T. Chagwedera, *Nature Medecine*, 1995, **1**, 1046.
- [52] H.J. Jeong, H.B. Chai, S.Y. Park, D. Kim, *Bioorg. Med. Chem.*, 1999, **9**, 1201.
- [53] F. Hashimoto, Y. Kashiwada, L. Cosentino, P. Garret, K.H. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, 1997, **5**, 2133.
- [54] F. Hashimoto, Y. Kashiwada, L. Cosentino, P. Garret, K.H. Lee, *J. Med. Chem.*, 1996, **39**, 1016.
- [55] K.H. Lee, S. Natschke-Morris, *Pure Appl. Chem.*, 1999, **71**, 1045.
- [56] M. Evers, Ch. Poujade, F. Soler, J.C. Ribeill, *J. Med. Chem.*, 1996, **39**, 1056.
- [57] F. Soler, M. Evers, Ch. Poujade, J.Ch. Carry, *J. Med. Chem.*, 1996, **39**, 1069.
- [58] G. Francois, G. Bringman, J. Philipson, L. Ake Assi, C. Dochez, *Phytochemistry*, 1994, **35**, 1461.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 listopada 2001

**RADON W ŚRODOWISKU WÓD PODZIEMNYCH
I GÓRNEJ CZĘŚCI LITOSFERY**

**RADON IN THE ENVIRONMENT OF GROUNDWATERS
AND UPPER PART OF LITOSPHERE**

Tadeusz Andrzej Przylibski

*Zakład Geologii i Wód Mineralnych, Wydział Górniczy, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

Wstęp

Geneza radonu w litosferze

Migracja i akumulacja

Wykorzystanie naturalnej obecności radonu w środowisku

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



Dr Tadeusz Andrzej Przylibski jest geologiem. W 1993 roku ukończył studia w Uniwersytecie Wrocławskim. W 1997 roku na Wydziale Górniczym Politechniki Wrocławskiej uzyskał doktorat w zakresie nauk technicznych. Jest adiunktem w Zakładzie Geologii i Wód Mineralnych Instytutu Górniczego Politechniki Wrocławskiej. Zajmuje się hydrogeochemią wód podziemnych, a zwłaszcza występowaniem w ich składzie naturalnych izotopów promieniotwórczych (głównie radu i radonu). Autora interesuje także geochemia izotopów promieniotwórczych występujących w litosferze oraz ich wykorzystanie jako naturalnych znaczników procesów zachodzących w środowisku. Prowadzi również badania w zakresie mineralogii, petrologii i geochemii meteorytów. Rezultatem prowadzonych prac jest ponad 30 publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych. Tadeusz Przylibski był stypendystą Fundacji Badań Radiacyjnych oraz Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej. Reprezentuje interesy Politechniki Wrocławskiej w Centrum Radonowym – Pozarządowej Międzynarodowej Sieci Naukowej. Jest członkiem założycielem Stowarzyszenia Hydrogeologów Polskich, członkiem Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych i Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego. Pełniejszą notę biograficzną o autorze znaleźć można w wydanej w USA encyklopedii „Who’s Who in Science and Engineering”.

ABSTRACT

The article outlines the geochemistry of the only radioactive noble gas, with a special focus on the environments with its highest concentrations – upper lithosphere and groundwaters. The text is based on a review of several hundred works written in the last few decades and on the author's own research. Special emphasis has been put on the genesis of radon and its migration in these environments, with the dominant role of physical processes, in contrast to almost complete chemical passivity of this element. Another discussed issue is the special significance of the physico-chemical properties of the medium and the centre for radon migration process. What has been also stressed is the significance of the amount and the mode in which radium parent isotopes occur in the environment for the genesis of radon, as well as the importance of half-life, especially that of ^{222}Rn nuclide, for the possibility of its long-distance migration.

The description of radon geochemistry provided a basis for the presentation of the most important and the commonest applications of this element as a natural tracer of processes occurring in the lithosphere, hydrosphere and on the borders of these geospheres. Currently conducted research, aimed at getting more profound knowledge of radon geochemistry, will enable its far better and commoner application as a natural radioactive tracer of many processes occurring in the environment. It will also provide a basis for much more effective radiological protection, related to the most important property of this ubiquitous gas – its radioactivity, as well as enable more effective employment of its medicinal (though still disputed) effect on the human organism.

WSTĘP

Radon jest radioaktywnym gazem szlachetnym. Należy do VIII grupy układu okresowego pierwiastków i z tego też względu jest praktycznie pierwiastkiem niereaktywnym w warunkach panujących na powierzchni i w górnej części litosfery. Występuje jako gaz jednoatomowy, który jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Znane są 32 izotopy radonu o liczbach masowych od 196 do 229, z których jedynie 4 występują naturalnie w przyrodzie (Tab. 1). Należą one do trzech naturalnych szeregów promieniotwórczych. Wszystkie te nuklidy rozpadając się uwalniają energię poprzez emisję cząstki alfa, której towarzyszy niskoenergetyczne promieniowanie gamma. Spośród wszystkich izotopów radonu praktycznie jedynie ^{222}Rn i ^{220}Rn (toron) ze względu na ich okres połowicznego rozpadu odgrywają istotną rolę w hydrosferze i litosferze [1–12].

Tabela 1. Okresy półrozpadu czterech izotopów radonu występujących w środowisku naturalnym [2, 6]

Izotop	$T_{1/2}$
^{222}Rn	3,83 doby
^{220}Rn	54,5 s
^{219}Rn	3,92 s
^{218}Rn	0,035 s

Tabela 2. Sumaryczna zawartość w litosferze, hydrosferze i atmosferze wybranych pierwiastków posiadających wyłącznie promieniotwórcze izotopy [2]

Pierwiastek	Koncentracja (% wagowe)
Tor	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Uran	$6 \cdot 10^{-4}$
Rad	$7 \cdot 10^{-12}$
Radon	$4 \cdot 10^{-17}$

W środowisku górnej litosfery i w wodach podziemnych często spotykane są wysokie koncentracje radonu, mimo że jest to pierwiastek występujący w znacznym rozproszeniu i w niewielkich ilościach w zewnętrznych warstwach naszej planety, nawet w porównaniu do pierwiastków powszechnie uważanych za rzadko występujące w przyrodzie (Tab. 2). Najwyższe koncentracje radonu spotykane są zwłaszcza w słabo przewietrzanych wyrobiskach kopalń uranowych, a także kopalń podziemnych innych surowców, gdzie stężenia tego gazu mogą sięgać kilkudziesięciu lub nawet kilkuset kBq/m^3 [13, 14]. Wysokie koncentracje radonu, dochodzące podobnie, jak w przypadku kopalń podziemnych, do kilkuset kBq/m^3 , spotykane są także w powietrzu głębokim, gdzie najczęściej notowane wartości wahają się od kilku do kilkudziesięciu

kBq/m³ [3, 15–20]. Wody podziemne, w tym także zmineralizowane, a nawet termalne, również zawierają bardzo wysokie stężenia radonu (Tab. 3). Najczęściej stężenia radonu-222 w wodach podziemnych wynoszą od kilku Bq/dm³ do ok. 2000 Bq/dm³. Wody podziemne praktycznie nigdy nie osiągają stanu nasycenia radonem, mimo że nawet w temperaturze 50°C w 100 cm³ wody może się rozpuścić aż 13 cm³ radonu, co spowodowałoby nienotowaną nigdzie w środowisku aktywność wód równą $5,926 \cdot 10^{15}$ Bq/dm³ [2–4, 21–35].

Tabla 3. Wybrane źródła wód podziemnych o najwyższych zanotowanych wartościach stężeń ²²²Rn w świcie [1]

Nazwa źródła	Lokalizacja	Maksymalne zanotowane stężenie ²²² Rn [Bq/dm ³]
Neue Quelle	Bad Brambach, Niemcy	264 500
źródła termalne	Jachymov, Czechy	60 500
Etigo Mineral Spring	Murasugi, Japonia	59 500
Źródła Rzymskie	Ischia, Włochy	50 000
Źródło Elżbiety	Bad Gastein, Austria	20 000

GENEZA RADONU W LITOSFERZE

Wszystkie naturalne izotopy radonu powstają na drodze samorzutnych przemian jądrowych w trzech naturalnych szeregach promieniotwórczych. Radon powstaje jako efekt przemiany alfa jąder radu. Najdłużej żyjący i jednocześnie najistotniejszy jest nuklid ²²²Rn, będący bezpośrednim produktem rozpadu ²²⁶Ra, należącego do szeregu uranowego, zaczynającego się od ²³⁸U i kończącego na ²⁰⁶Pb. Dlatego też źródłem radonu w litosferze będą przede wszystkim te skały, które zawierają minerały uranowe (Tab. 4), lub też inne minerały, w których występuje uran jako pierwiastek poboczny lub akcesoryczny.

Do skał potencjalnie zawierających najwyższe stężenia uranu i radu należą przede wszystkim kwaśne skały magmowe (granity) oraz towarzyszące im skały powstałe w procesach pomagmowych (aplity, pegmatyty i in. skały żyłowe), a także skały metamorficzne, będące rezultatem przeobrażenia takich skał lub skał osadowych, będących efektem wietrzenia wspomnianych wcześniej skał magmowych i metamorficznych lub innych (starszych) skał osadowych. Z reguły oba wyżej wymienione pierwiastki wchodzi w skład minerałów akcesorycznych, a także wtórnych (Tab. 5). Ponieważ w większości środowisk uran i rad są ze sobą w równowadze promieniotwórczej, więc niemal zawsze miejsca intensywne tworzenia się radonu są związane ze złożami lub miejscami okruszczenia skał uranem. Niemniej jednak w mniejszych ilościach radon powstaje w każdej skale, gdyż rozproszony uran i rad zawsze

występują w skorupie ziemskiej, gdzie przeciętna ich zawartość wynosi odpowiednio około 26 Bq/kg i 30Bq/kg [3, 4, 22].

Tabela 4. Wybrane najczęściej występujące w środowisku minerały uranu [4, 213]

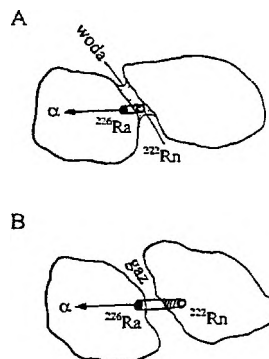
Nazwa minerału	Wzór chemiczny
Uraninit Blenda smolista (Nasturan)	teoretycznie UO_2 przeważnie U_3O_8
Uranotorianit	$(Th, U)_2O_2$
Branneryt	$(U, Ca, Y, Ce)(Ti, Fe)_2O_6$
Ianthinit	$[UO_2][OH_2]$
Becquerelit	$6[UO_2][OH_2] Ca[OH_2] 4H_2O$
Fourmarieryt	$8[UO_2][OH_2] 2Pb[OH]_2 4H_2O$
Curit	$3PbO 8UO_3 4H_2O$
Rutherfordyn	$[UO_2][CO_3]$
Sharpit	$[UO_2][CO_3] H_2O$
Schröckingeryt	$NaCa_3[UO_2][FISO_4][(CO_3)_3] 10H_2O$
Liebigit	$Ca_2[UO_2][CO_3]_3 10H_2O$
Voglit	$Ca_2Cu[UO_2][CO_3]_3 6H_2O$
Uranopilit	$6[UO_2][(OH)_{10}SO_4] 12H_2O$
Autunit	$Ca[UO_2]PO_4]_2 10(12 - 18)H_2O$
Uranocircyt	$Ba[UO_2]PO_4] 10H_2O$
Torbenit	$Cu[UO_2]PO_4] 10(12 - 18)H_2O$
Sabugalit	$(AlH)_{0,5}[UO_2]PO_4]_2 10H_2O$
Meta-autunit	$Ca[UO_2]PO_4]_2 6 - 2H_2O$
Metauranocircyt	$Ba[UO_2]PO_4]_2 8H_2O$
Meta-torbenit	$Cu[UO_2]PO_4]_2 8H_2O$
Uranospinit	$Ca[UO_2]AsO_4]_2 10H_2O$
Zeuneryt	$Cu[UO_2]AsO_4]_2 10 - 16H_2O$
Abernathyit	$K_2[UO_2]AsO_4]_2 8H_2O$
Meta-uranospinit	$Ca[UO_2]AsO_4]_2 8H_2O$
Meta-zeuneryt	$Cu[UO_2]AsO_4]_2 8H_2O$
Walpurgin	$(BiO)_4[UO_2(AsO_4)_2] 3H_2O$
Carnotyt	$K_2[UO_2]_2[V_2O_8] 3H_2O$
Tiujamunit	$Ca[UO_2]_2[V_2O_8] 5 - 8,5H_2O$
Skłodowski	$MgH_2[UO_2]SiO_4]_2 5H_2O$
Cuproskłodowski	$CuH_2[UO_2]SiO_4]_2 5H_2O$
Uranofan	$(H_3O_2)Ca[UO_2][SiO_4]_2 3H_2O$
Uranotoryt	$(Th, U)[SiO_4]$

Tabela 5. Średnie zawartości uranu w skałach skorupy i płaszczu Ziemi oraz w minerałach skał magmowych [4]

Środowisko / skała / minerał	Zawartość U [ppm]
Płaszcz ziemski	0,02
Skorupa oceaniczna	0,1
Skorupa kontynentalna w całości	1,5
Skorupa kontynentalna górna część	2,5
Skały ultramaficzne	0,01
Gabra	0,8
Bazalty	0,5
Dioryty, andezyty	2
Granity	4,2
Piaskowce kwarcytowe	0,8
Szarogłazy	2
Łupki ilaste szare i zielonkawe	3,6
Łupki ilaste czerwone i żółte	2
Łupki bitumiczne	8
Wapienie	2
Boksyty	11
Fosforyty	50 – 300
Minerały główne:	
Oliwin	0,01
Piroksen	0,1 – 50
Hornblenda	0,2 – 60
Łuszczyki (biotyt, muskowit)	1 – 60
Skalenie	0,2 – 7
Minerały akcesoryczne:	
Monacyt	500 – 3.000
Allanit	30 – 1.000
Cyrkon	100 – 6.000
Ksenotym	300 – 40.000
Epidot	20 – 200
Tytanit	10 – 700
Apatyt	10 – 200

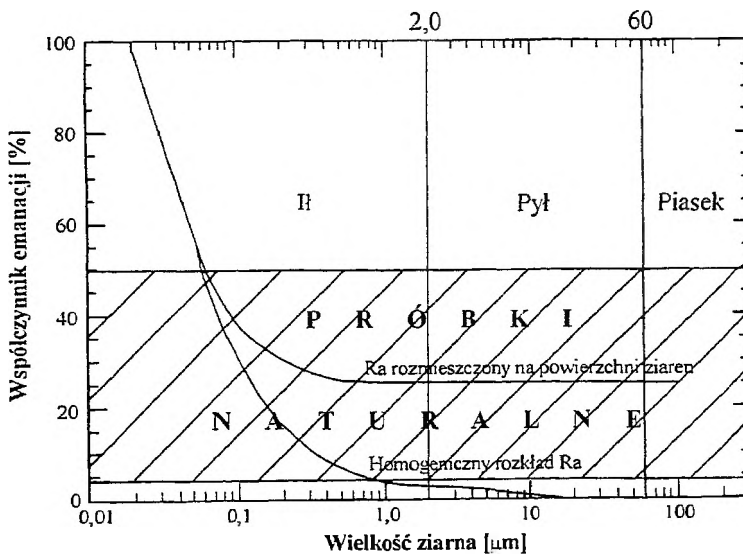
W momencie przemiany alfa nuklidu ^{226}Ra atom ^{222}Rn zostaje odrzucony z miejsca powstania zgodnie z zasadą zachowania pędu w kierunku przeciwnym do uwolnionej cząstki alfa. Energia odrzutu nowo powstałego atomu (jądra) jest rzędu 10^4 – 10^5 razy większa od energii typowych wiązań chemicznych. Dlatego też może on uwolnić się ze struktury minerału, w którym powstał, niszcząc wiązania chemiczne. Ponieważ atom radonu ma zupełnie inne właściwości chemiczne, niż związany uprzednio w strukturze rad, wiązania te nie muszą być ponownie odtworzone i atom radonu może zostać uwolniony ze struktury kryształu (ziarna), w którym się utworzył. Długość drogi, jaką może na skutek odrzutu przebyć atom radonu w powietrzu wynosi 10^{-5} – 10^{-4} m, w wodzie 10^{-7} m, a w ziarnach lub kryształach minerałów jest rzędu 10^{-9} m. Jeśli na swojej drodze w ziarnie lub kryształach minerału nie natknie on żadnej szczeliny lub pęknięcia, wówczas pozostaje uwięziony w strukturze aż do swojego rozpadu. Jeśli natomiast szczelina lub krawędź kryształu (ziarna) jest

bardzo bliska miejsca powstania atomu radonu, wówczas taki atom może przelecieć przez tę szczelinę i wbić się w sąsiednie ziarno lub kryształ. Może on tam zostać uwięziony, lub też uwolnić się później poprzez kanał będący rezultatem upłynnienia lub ewaporacji minerału na drodze przelotu, na skutek dyfuzji lub też na skutek rozpuszczania w wodzie, która może przedostać się do szczeliny. Ta część atomów radonu tworzy tzw. frakcję uwolnioną w sposób pośredni. Dlatego też tylko te atomy radonu, które powstaną w odpowiedniej odległości od pęknięcia lub szczeliny (krawędzi) ziarna mineralnego lub kryształu mogą zostać bezpośrednio uwolnione do przestrzeni międzyziarnowej skały. Jeżeli pęknięcia lub szczeliny są wypełnione wodą, wówczas atomy radonu są wyhamowywane przez wodę i znacznie większa ich ilość może być w takim wypadku uwalniana bezpośrednio do przestrzeni porowej (Rys. 1). W ziarnach i kryształach o rozmiarach przekraczających odległość, na jaką może być odrzucony powstający atom radonu istotne znaczenie dla liczby atomów, jaka może zostać uwolniona ze struktury w sposób bezpośredni ma sposób rozłożenia atomów macierzystego radu w tych ziarnach i kryształach. Jeżeli rad jest rozmieszczony jednorodnie w całej objętości ziarna lub kryształu minerału, wówczas wraz ze wzrostem objętości ziarna będzie maleć liczba atomów radonu, która będzie mogła je opuścić. Z ziaren o rozmiarach około 1 μm może zostać uwolnionych około 5% tworzących się atomów radonu, podczas gdy z ziaren o średnicy około 1 mm uwolnić się może zaledwie 0,005%. W przedostawaniu się radonu do przestrzeni międzyziarnowej niezwykle istotną rolę odgrywają nanopory (mikrospękania) w ziarnach i kryształach minerałów, którymi na skutek dyfuzji atomy radonu mogą swobodnie wędrować na zewnątrz. Proces ten jest szczególnie efektywny, gdy wilgotność ośrodka jest niska. Często znaczna ilość radu w skale (do 30%) jest rozmieszczona niejednorodnie – w porach interstycjalnych i na powierzchni ziaren, co związane jest z tworzeniem się minerałów zawierających uran (i rad) w czasie procesów pomagmowych, metamorficznych oraz wietrzenia chemicznego skał. W takim przypadku znacznie większa liczba tworzących się atomów radonu jest uwalniana w sposób bezpośredni do przestrzeni międzyziarnowej [3, 36–50].



Rys. 1. Przedostawanie się powstającego w ziarnach mineralnych radonu do przestrzeni porowej: A – jeżeli jest ona wypełniona wodą, B – jeżeli jest ona wypełniona gazem [39, 40, 45]

Jak wynika ze sposobu uwalniania się radonu ze struktury minerałów, tylko część atomów powstającego radonu może rozpuścić się w wodach podziemnych lub przeniknąć do szczelin wypełnionych gazem. W takim wypadku można mówić o tzw. frakcji wyemanowanej, a jej stosunek do całkowitej ilości tworzącego się w skale radonu nazwano współczynnikiem emanacji. W przyrodzie jest on z reguły mniejszy od jedności (lub $< 100\%$). Wartości tego współczynnika obliczane dla różnych skał i różnych środowisk znacznie różnią się od siebie. Wartości współczynnika emanacji otrzymywane dla skał krystalicznych są niższe od 50% , a zwykle nawet od 30% [43]. Dla innych skał najczęściej otrzymuje się wartości także poniżej 50% [40, 41, 43–47, 49]. Jednakże dla skał silnie spękanych w strefach deformacji tektonicznych niektórzy autorzy przyjmują dla współczynnika emanacji mało prawdopodobną wartość 100% [38]. Współczynnik emanacji zależy przede wszystkim od czynników petrofizycznych danej skały, tj. od zawartości radu oraz sposobu jego rozprzestrzenienia w ziarnach lub kryształach minerałów oraz od porowatości, uziarnienia i wilgotności [40, 41, 44–49]. Ocenia się, że najwyższym współczynnikiem emanacji charakteryzują się skały o porowatości około 20% [48]. Wyższe wartości współczynnika emanacji radonu notowane są w skałach o drobniejszym ziarnie (większej powierzchni poszczególnych ziaren w stosunku do ich objętości) oraz wówczas, gdy macierzysty rad znajduje się w pobliżu powierzchni ziaren lub kryształów (Rys. 2) [45]. Dla wybranych skał krystalicznych Sudetów obliczone wartości współczynnika emanacji wahają się w granicach od 7% do 41% [51] i są zgodne z wynikami uzyskanymi dla podobnych skał w świecie [43].



Rys. 2. Obliczony współczynnik emanacji radonu w zależności od średnicy ziaren (kryształów) skały i sposobu rozmieszczenia w nich macierzystego radu [45]

MIGRACJA I AKUMULACJA

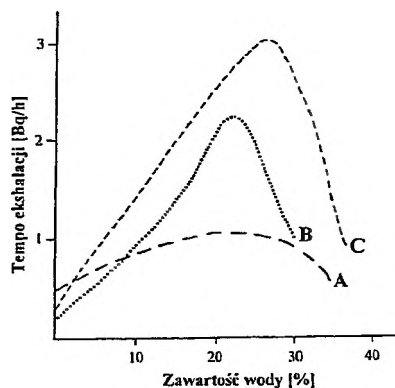
Uwolniony do przestrzeni porowej radon może wędrować ku powierzchni na skutek dyfuzji, konwekcji (lub adwekcji), lub też włączyć się w strumień wód podziemnych (wolnych) lub gazów (np. CO₂, CH₄, N₂, NH₃, H₂S, H₂, He i in.) wypełniających szczeliny, jeżeli stanowią one połączone ze sobą system [3, 4, 19, 23, 36, 37, 43, 50, 52–57]. Transport radonu jest najefektywniejszy przede wszystkim w strefach o znacznej ilości spękań, szczelin, por i pustek, które najczęściej związane są z uskokami, nasunięciami, czy innymi (zwłaszcza kruchymi) dyslokacjami tektonicznymi, a także z utworami krasowymi. Nad liniami dyslokacji tektonicznych, które są drożne dla gazów (nie są wypełnione np. gliną tektoniczną lub miazgą skalną) tworzą się anomalie radonowe (a także innych gazów) w powietrzu glebowym i wodach podziemnych [15, 58, 59]. W rejonie uskoku, bezpośrednio nad szczeliną, która może być położona niecentralnie względem linii, wzdłuż której następują przemieszczenia mas skalnych, notowane wartości stężeń radonu mogą kilku- lub nawet kilkunastokrotnie przewyższać wartości tła [59]. Wędrówkę radonu ułatwiają także pustki antropogeniczne w górotworze – sztolnie, kopalnie, systemy piwnic, tunele itp., spełniające analogiczną rolę jak naturalne próżnie krasowe (np. jaskinie).

Tabla 6. Współczynniki dyfuzji i odległości transportu dyfuzyjnego radonu-222 w różnych mediach [3, 57, 62]

Medium	Współczynnik dyfuzji [cm ² /s]	Odległość dyfuzji [m]
Powietrze	10 ⁻² – 10 ⁻¹	2,4
Powietrze (17% wilgotności)	5·10 ⁻¹	
Woda	10 ⁻⁵	10 ⁻²
Piasek	3·10 ⁻²	1,5
Żwir	7·10 ⁻²	1,8
Argilit (ił)	8·10 ⁻⁵	
Beton	2·10 ⁻⁵	0,04 – 0,26
Przeciętna gleba	4·10 ⁻²	
Osady rzeczne	4·10 ⁻²	
Gлина	1,5·10 ⁻⁶	0,8
Kwarcyt	8·10 ⁻⁵	
Kryształy minerałów	10 ⁻⁹ –10 ⁻²⁰	

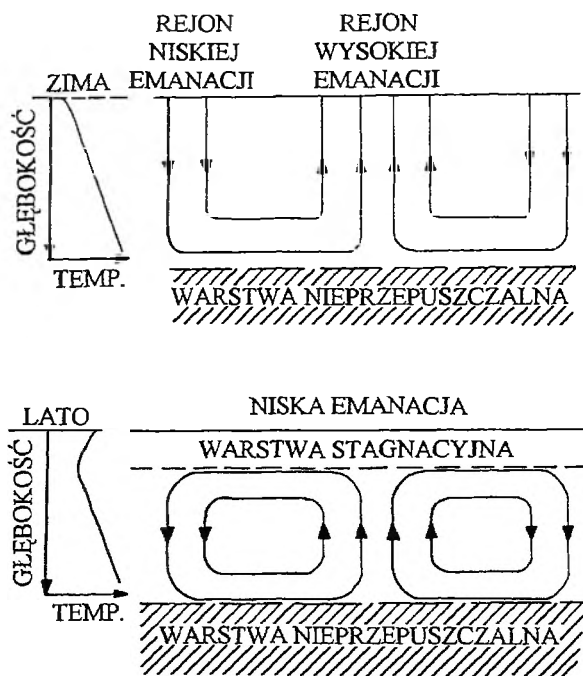
Migracja na skutek dyfuzji nie jest procesem pozwalającym docierać atomom ²²²Rn na duże odległości ze względu na krótki czas życia tego nuklidu. Typowe odległości dyfuzji w ośrodkach skalnych i mineralnych przedstawiono w Tab. 6. W glebach o dużej wilgotności współczynnik dyfuzji gwałtownie maleje, wzrasta nato-

miast wraz ze wzrostem porowatości. W miarę zwiększania się wilgotności gleby liczba atomów radonu, jaka może zostać uwolniona ze struktur ziaren mineralnych, początkowo rośnie. Jest to związane z efektem wyhamowywania większej liczby atomów Rn uwalnianych bezpośrednio do przestrzeni porowej. Dalszy wzrost wilgotności powoduje jednak, że stopniowo ograniczana jest możliwość dyfuzji radonu z nanopor wypełnianych wodą do przestrzeni porowej (odległość dyfuzji Rn w wodzie jest o 3 rzędy wielkości mniejsza niż w powietrzu). W efekcie, wraz z dalej postępującym wzrostem wilgotności, spada szybkość uwalniania atomów radonu do przestrzeni międzyziarnowej (Rys. 3). Współczynnik dyfuzji zależy także od wahań zwierciadła wody gruntowej, typu roślinności i pory roku (względem cyklu rozwoju roślinności) oraz czynników atmosferycznych (opady, wilgotność, ciśnienie, temperatura), które często wykazują sezonową zmienność [3, 22, 23, 36, 37, 43, 60–69]. Dyfuzja jest dominującym procesem transportu radonu, jeżeli przepuszczalność ośrodka jest mniejsza niż 10^{-7} cm². Znacznie bardziej efektywnym sposobem migracji jest ruch wywołany konwekcją, który to proces dominuje w transporcie radonu przez ośrodek o przepuszczalności wyższej niż 10^{-7} cm². Również bardzo efektywnym sposobem transportu radonu jest włączenie się tego gazu do strumienia wód i/lub gazów migrujących ku powierzchni ziemi. Niejednokrotnie fluidy te przemieszczają się ze znacznymi prędkościami ku powierzchni litosfery w obszarach wzmożonej aktywności tektonicznej, wulkanicznej (magmaowej), a także geotermalnej, w związku z istnieniem znacznych gradientów ciśnień i/lub temperatur [3, 19, 23, 54, 56, 57]. Jedynym ograniczeniem odległości na jaką docierać mogą atomy radonu w swej wędrówce przez litosferę jest czas ich życia, związany z radioaktywnym rozpadem, gdyż praktycznie nie wchodzi one w żadne reakcje chemiczne, mogące spowodować związanie ich i zatrzymanie w strukturach mineralnych. Nie oznacza to jednak, że nie istnieją warunki sprzyjające gromadzeniu się większych koncentracji radonu w litosferze, niemniej jednak są one uwarunkowane procesami fizycznymi.



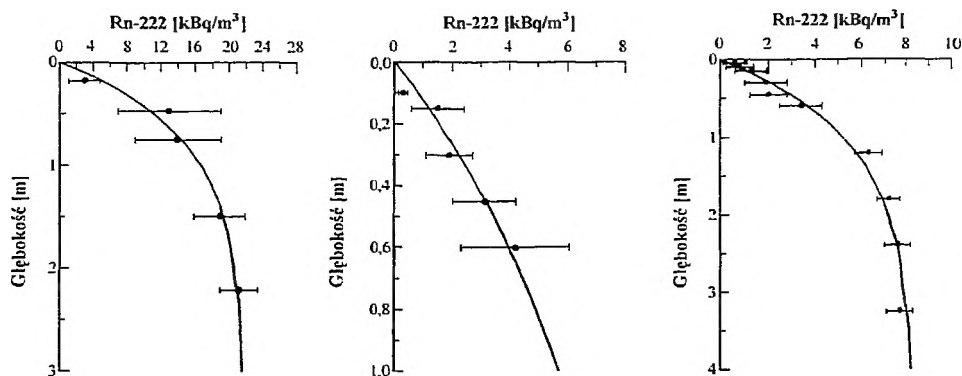
Rys. 3. Tempo uwalniania się radonu w zależności od zmian wilgotności w wybranych trzech (oznaczonych A, B, C) różnych typach gleb [3]

Mimo, że radon występuje najczęściej w znacznym rozproszeniu, to jednak ze względu na swój ciężar, wyższy od ciężaru właściwego powietrza o przeciętnym składzie i większości innych gazów, może on gromadzić się we wszelkich słabo przewietrzanych (wentylowanych) próżniach (pustkach), na jakie natrafi w swej wędrówce ku powierzchni litosfery. Mogą to być próżnie naturalne (np. jaskinie), jak i antropogeniczne (sztolnie, kopalnie, piwnice, podziemia, tunele, itp.). W tego typu obiektach mogą występować stale lub okresowo stężenia porównywalne z tymi, które notowane są w podziemnych kopalniach uranu lub w powietrzu glebowym [56, 70–86]. Ze względu na swój znacznie wyższy ciężar atomowy radon będzie gromadził się przy spągu takich struktur, powodując istnienie stref lokalnej koncentracji. Istnienie takich przestrzeni może powodować gromadzenie się radonu i zatrzymanie jego migracji ku powierzchni lub też zmianę kierunku migracji, co z kolei może prowadzić do pojawiania się jego wzmożonych emanacji w zupełnie nieoczekiwanych miejscach na powierzchni Ziemi. Również napotykając warstwy nieprzepuszczalne dla wód i gazów radon może tworzyć tzw. anomalie, czyli miejsca w których będzie się gromadził lub zmieniał kierunek przepływu, nie mogąc wydostać się do atmosfery. Tego typu nagromadzenia mogą tworzyć się w znacznych odległościach od miejsc występowania uranu, czy toru – macierzystych izotopów dla radonu i z reguły związane są z miejscami występowania skał ilastych, glin lub gleb zawierających znaczną ilość minerałów ilastych [3, 4, 23, 52–54, 56, 75].



Rys. 4. Hipotetyczny model dróg konwekcji radonu w podłożu podczas zimy i lata w odniesieniu do gradientu termicznego [52, 12]

W najbliższych powierzchni warstwach litosfery, zwłaszcza w glebach, znaczny wpływ na gromadzenie lub uwalnianie radonu do atmosfery mają czynniki atmosferyczne, takie jak temperatura, ciśnienie, wilgotność oraz wiatr. Ich wpływ sięga na głębokość zaledwie kilku metrów, ale zwłaszcza różnice temperatury mogą powodować powstawanie konwekcyjnych prądów powietrza, które mogą działać jak pompa ssąca radon z gruntu do atmosfery (lub piwnic budynków) lub też zatrzymywać radon w glebie, powodując powstawanie podwyższonych koncentracji (Rys. 4). Najczęściej wyższe stężenia notowane są w powietrzu glebowym w okresie letnim, gdy gleba jest wysuszona ze względu na wyższe temperatury powietrza, co powoduje utworzenie się gradientu temperatury przeciwdziałającemu wydostawaniu się radonu z gleby, a także obniżanie się poziomu zwierciadła wód gruntowych. Wyższe stężenia notowane są także wówczas, gdy panuje wysokie ciśnienie w atmosferze lub gleba jest przykryta grubą (zwłaszcza zaś zmrożoną) pokrywą śnieżną lub jest zamrznięta [22, 23, 43, 52, 57, 65, 87, 88]. W profilu glebowym najwyższe koncentracje radonu notowane są na głębokości od kilkudziesięciu centymetrów do około jednego metra (rzadziej 2 lub 3 m) poniżej powierzchni terenu. Poniżej tej głębokości notowane są już niewielkie wahania stężeń radonu (Rys. 5).

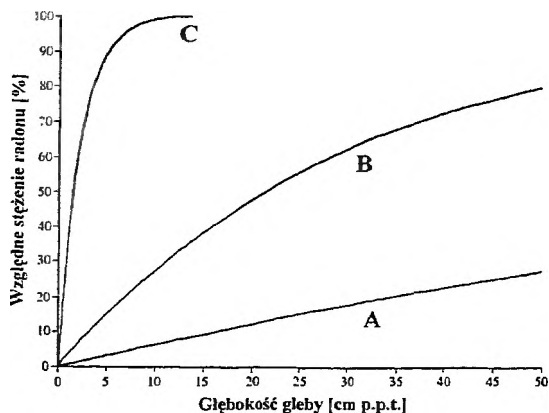


Rys. 5. Zmiany stężenia radonu w powietrzu glebowym wraz z głębokością pod powierzchnią terenu w różnych glebach [18]

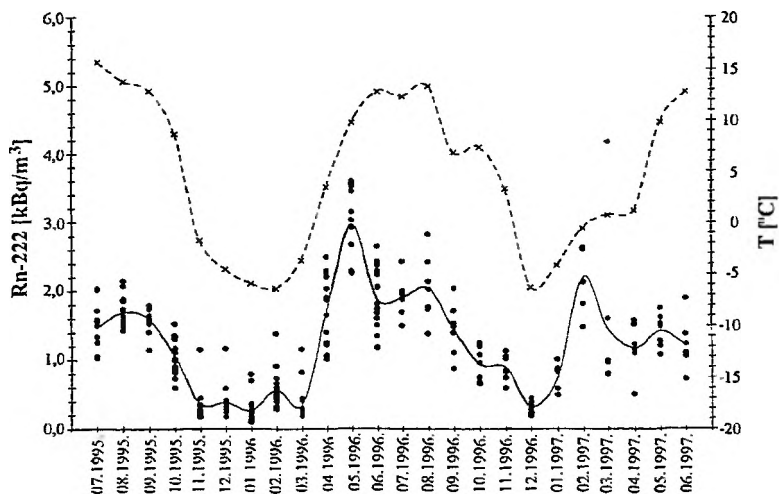
Powyżej zaś koncentracja jego spada ze względu na możliwość stosunkowo łatwego wydostania się do atmosfery [18, 58, 63, 89, 90]. Wzrost stężenia radonu w powietrzu glebowym wraz z głębokością pod powierzchnią terenu silnie zależy od nasycenia gleby wodą (Rys. 6) [90].

Konwekcja odgrywa również najistotniejszą rolę w transporcie radonu do atmosfery z obiektów takich jak jaskinie, czy też inne „próżnie” w skałach, mające połączenie z powierzchnią litosfery i atmosferą. Wówczas można obserwować sezonowe wahania stężeń radonu wewnątrz takich obiektów. W strefie klimatu umiarkowanego najwyższe stężenia radonu notowane są wewnątrz obiektów podziemnych w okresie cieplejszym (gdy temperatura powietrza atmosferycznego przekracza śred-

nią wartość roczną – od wiosny do jesieni), podczas gdy w okresach chłodniejszych (od jesieni do wiosny) notowane są minima stężeń radonu (Rys. 7) [56, 73, 74–77, 80–84].



Rys. 6. Zmiany stężeń radonu w powietrzu glebowym (wyrażone jako stężenie względem maksymalnego możliwego stężenia w danej glebie) wraz z głębokością w zależności od stopnia nasycenia gleby wodą (A – gleba sucha, B – gleba mokra, C – gleba nasyciona wodą) [90]



Rys. 7. Sezonowość zmian stężeń radonu w Jaskini Niedźwiedziej w Kletnie (Sudety) uwarunkowana intensywnością wentylacji, związaną ze zmianami temperatury powietrza atmosferycznego względem stałej temperatury wnętrza jaskini, powodującymi tworzenie się konwekcyjnych prądów powietrza [83]
 Linia przerywana oznacza zmiany średnich miesięcznych temperatur powietrza atmosferycznego w rejonie jaskini;
 linia ciągła reprezentuje zmiany średnich miesięcznych stężeń ^{222}Rn w powietrzu jaskini;
 punkty reprezentują średnie miesięczne stężenia ^{222}Rn w poszczególnych punktach pomiarowych wewnątrz jaskini

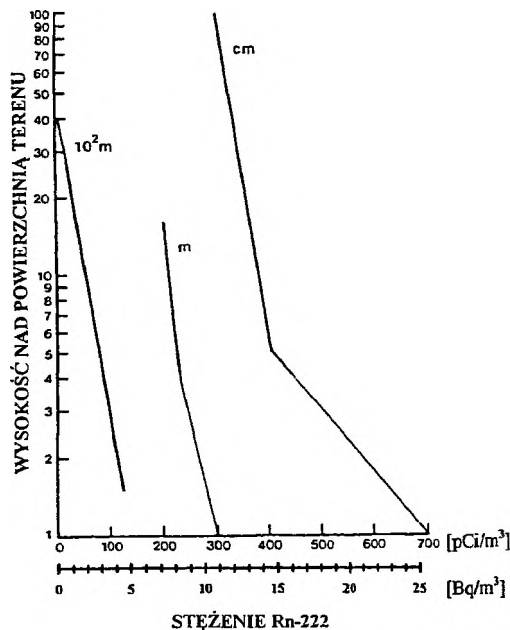
Wpływ na zmiany stężeń radonu w powietrzu glebowym mają także zjawiska tektoniczne (trzęsienia ziemi, wybuchy wulkanów, tąpnięcia w kopalniach podziem-

nych, powierzchniowe ruchy masowe i in.) oraz geotermalne, powodujące tworzenie się znacznych gradientów ciśnień i/lub temperatur i zachodzące niejednokrotnie w znacznym oddaleniu (nawet rzędu kilkuset km) od miejsc występowania anomalii radonowych. W pierwszym przypadku powstawanie anomalii radonowych jest szybkie i krótkotrwałe (zmiennie w przestrzeni i czasie), podczas gdy istnienie gradientu temperatury może spowodować powstanie stref konwekcyjnego transportu geofluidów (transportujących ze sobą także radon) nad anomalią termiczną w litosferze, utrzymującego się w długim okresie czasu [54, 57, 91].

Jak wynika z powyżej przedstawionych informacji głównie gleby, a w mniejszym stopniu także wody podziemne, stanowią najważniejsze (najobfitsze) źródła radonu znajdującego się w atmosferze (Tab. 7).

Tabela 7. Źródła i ilość dostarczanego przez nie radonu do atmosfery [22]

Źródło	Ilość dostarczanego radonu do atmosfery w ciągu roku [10^6Ci] / [10^{16}Bq]
Emanacja z gleb	2000 / 7400
Wody podziemne (potencjalnie)	500 / 1850
Oceany	30 / 111
Wydobycie i przeróbka fosforytów	3 / 11,1
Wydobycie i przeróbka uranu	2 / 7,4
Wydobycie i przeróbka węgla	0,021 / 0,0777
Naturalne gazy	0,01 / 0,037



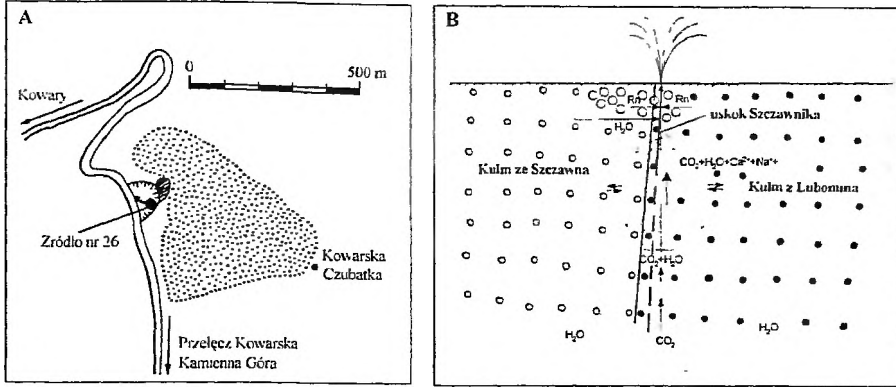
Rys. 8. Zmiany stężeń radonu w powietrzu atmosferycznym wraz z odległością od powierzchni ziemi [3]

Przeciętnie z gleby wyemanowywane jest około 0,0185 Bq radonu z jednego metra kwadratowego w ciągu sekundy, co odpowiada ucieczce 8800 atomów tego gazu. Zakładając średnie gęstości gleb oraz przeciętne zawartości w nich radu można oszacować, że około 10% produkowanego w wierzchniej warstwie gleby radonu przedostaje się do atmosfery. Wynika z tego, że szacunkowa ilość radonu uwalniana z obszarów lądowych naszej planety każdego roku do atmosfery wynosi $7,4 \cdot 10^{19}$ Bq [22]. Stężenie radonu w powietrzu atmosferycznym szybko maleje wraz z wysokością nad powierzchnią ziemi (Rys. 8), czyli wraz ze zwiększaniem się odległości od źródeł radonu [3].

Jak już wspomniano powyżej, wody podziemne są bardzo wydajnym medium transportującym radon poprzez litosferę, ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność tego gazu w wodzie.

Podstawowym i pierwszym czynnikiem decydującym o stężeniu radonu w wodzie podziemnej jest stężenie macierzystego radu i sposób jego rozmieszczenia w skale zbiornikowej, a więc w środowisku, w którym tworzy się radon, a w drugiej kolejności także pozostałe cechy litologiczne tej skały [3, 4, 22, 23, 28, 30–32, 43, 44, 50, 51, 92, 93]. Radon wydostający się z ziaren i kryształów minerałów trafia do przestrzeni międzyziarnowej skały najczęściej poprzez dyfuzję z nanopor, znacznie rzadziej natomiast na skutek energii odrzutu, związanego z utworzeniem się jego jąder na skutek rozpadu macierzystych atomów radu w strukturze minerałów. Jeżeli nanopory są wypełnione wodą, wówczas odległość dyfuzji atomów radonu jest niewielka i tylko niewielka ilość tych atomów może przeniknąć do wód wypełniających pory i spekania między ziarnami. Z reguły w wodach podziemnych może rozpuścić się nie więcej niż 30% (sporadycznie do 50%) atomów radonu, które powstają w strukturze minerałów. Wodami podziemnymi, w których rozpuszczony radon może migrować są w zasadzie wyłącznie wody wolne. Tylko wraz z nimi radon może być dalej transportowany przez skały zbiornikowe wód podziemnych na znaczne odległości, często ponad 50–100 m od swojego źródła powstania. Transport ten jest najszybszy w miejscach kruchych deformacji tektonicznych, gdyż w takich rejonach często tworzą się rozwarte szczeliny, którymi z dużą prędkością mogą przemieszczać się wody podziemne. Natomiast w rejonach, w których występują skały nieprzepuszczalne dla wód mogą tworzyć się lokalne anomalie stężeń radonu w wodach podziemnych [3, 4, 22, 23, 39, 43, 48, 50, 52, 91, 94]. Ze względu na odległość, na jaką strumień wód podziemnych może przemieszczać radon, objętość skał, z której utworzony radon ma szansę wraz z wodą podziemną dotrzeć do jej wypływu na powierzchnię (źródła) lub do ujęcia (studni, odwiertu), jest ograniczona do strefy bezpośrednio przylegającej do ujęcia (źródła) (Rys. 9). Objętości skał zasilających radonem wybrane ujęcia wód podziemnych w Sudetach przedstawia Tab. 8. Decydujący wpływ na objętości skał zasilających radonem ujęcia wód podziemnych ma czas życia izotopów radonu (głównie ^{222}Rn), a także prędkość przepływu wody podziemnej. Najmniejsze objętości skał zasilających w radon ujęcia wód podziemnych

są charakterystyczne dla ujęć o niskich wydajnościach oraz ujmujących mieszaniny wód, z których tylko jedna składowa dostarcza znacznych ilości Rn [32, 95]. Z najnowszych badań modelowych wynika, że maksymalne stężenie radonu woda podziemna uzyskuje po przepłynięciu około 1 km [50].



Rys. 9. Obszar zasilania ujęcia radonem. A – szkic okolic źródła nr 26 w Kowarach z zaznaczonym obszarem jego zasilania w radon (zakreskowany obszar) w porównaniu do obszaru zasilania wód tego ujęcia (obszar zakropkowany), według [95]. B – przekrój przez rejon ujęcia „Marta” w Szczawnic Zdroju na tle formowania się składu chemicznego wód podziemnych wypływających w tym ujęciu [32]

Tabela 8. Obliczone objętości skał zbiornikowych wybranych ujęć wód podziemnych Sudetów, z których powstający radon (^{222}Rn) dociera wraz z wodą podziemną do ujęcia (wypływu) (według [95]). W celach porównawczych podano także średnią wydajność ujęcia i średnie stężenia radonu (^{222}Rn) w wypływającej wodzie podziemnej [95]

Miejscowość	Ujęcie	Średnie stężenie ^{222}Rn	Średnia wydajność ujęcia	Objętość skał zasilających ujęcie w ^{222}Rn
		(ilość pomiarów)		
		[Bq/dm ³]	[m ³ /dobę]	[m ³]
Świeradów Zdrój	MCS	885 (40)	103,2	98 600
	Górne	525 (1300)	21,6	17 400
Łądek Zdrój	Chrobry	119 (920)	55,2	52 700
	Dąbrówka	136 (835)	26,4	25 200
	Jerzy	1235 (3550)	379,2	362 100
	Skłodowska-Curie Wojciech	213 (760) 166 (695)	84,0 120,0	80 200 114 600
Kowary	Nr 26	520 (4)	21,6	20 600

Tylko nieznaczne ilości radonu rozpuszczonego w wodzie podziemnej mogą się utworzyć bezpośrednio na skutek rozpadu radu transportowanego przez wody

podziemne w formie jonowej. Z reguły ilość radonu tworzącego się bezpośrednio na skutek rozpadu radu rozpuszczonego w wodzie podziemnej stanowi poniżej 1%, a często nawet poniżej 0,1% całkowitej ilości rozpuszczonego radonu [3, 28, 30–32].

Rozpuszczanie się radonu w wodach podziemnych zgodnie jest z prawem Henry'ego, w myśl którego w równowadze i w stałej temperaturze masa gazu (nie reagującego z rozpuszczalnikiem) rozpuszczonego w cieczy jest wprost proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego gazu nad roztworem. Rozpuszczony w wodzie radon na skutek oddziaływań Van der Waalsa tworzy struktury typu klatratów (a dokładniej pewien ich typ, którym są gazowe hydraty). Struktura typu $Rn \cdot 6H_2O$ złożona jest ze spolaryzowanego atomu Rn otoczonego przez silne dipole cząsteczek wody. W wypadku gazów szlachetnych rozpuszczanych w wodzie tworzy się regularna struktura, której komórka elementarna zawiera 46 połączonych ze sobą cząsteczek wody, tworzących 6 średnich i dwie małe luki, wypełnione atomami radonu. Struktura taka powstaje, gdy ciśnienie gazu przekracza 1 atm ($10^5 Pa$) [57, 96].

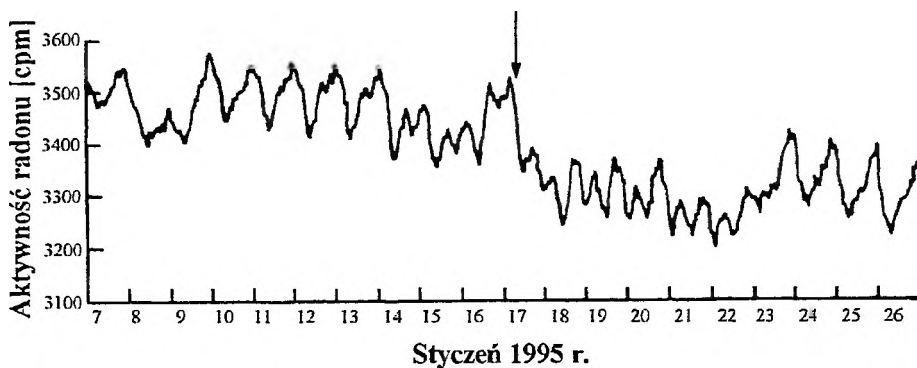
Z powodu bierności chemicznej radonu jego migracja w środowisku wód podziemnych jest kontrolowana tylko przez dyfuzję i prędkość przepływu wody. Przy współczynniku dyfuzji rzędu $10^{-5} cm^2 s^{-1}$ w wodzie, dyfuzja jest istotnym mechanizmem transportu radonu na odległości rzędu 10^{-2} m. Odgrywa ona zatem istotną rolę jedynie w transporcie radonu z nanopor w ziarnach i kryształach do przestrzeni porowej zbiornika wód podziemnych [3, 39, 41].

Przepływ wody podziemnej powoduje transport radonu w zbiorniku wód podziemnych. Czynnikiem determinującym odległość tego transportu jest czas życia radonu. Obniżenie stężenia radonu w wodzie podziemnej może nastąpić w wyniku podgrzania wody krążącej na większych głębokościach lub jej wysokiej mineralizacji. Rozpuszczalność radonu w ciekłych fazach organicznych jest wyższa niż w wodzie, możliwe jest więc przemieszczanie się radonu z wody podziemnej do organicznych zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego. Również podwyższenie pH wody (powyżej 7–12) powoduje destabilizację klatratów i uwolnienie radonu, podobnie jak i obniżenie ciśnienia gazów (poniżej $10^5 Pa$) [3, 54, 57, 97]. Istotnym zjawiskiem w tworzeniu anomalii radonowych w środowisku wód podziemnych może być tworzenie się pęcherzyków gazu, które mogą dostarczać do wód większych ilości radonu, a także zwiększać szybkość migracji radonu w tym środowisku. Jest to możliwe dzięki szybszemu przemieszczaniu się pęcherzyków gazu w ośrodku wodnym, a także przyspieszaniu prędkości ruchu samej wody na skutek ruchu gazu [57]. Gazem takim najczęściej jest CO_2 , ze względu na jego znaczne ilości w tych częściach litosfery, w których mamy do czynienia z aktywnością magmową (w tym także wulkaniczną), a także procesami metamorfizmu oraz niektórymi procesami biogeochemicznymi. Z tego też względu w wodach zawierających znaczne koncentracje dwutlenku węgla (szczawach), dodatkowo charakteryzujących się niskimi wartościami pH, podwyższającymi trwałość klatratów, można spodziewać się podwyższonych ilości radonu, zwłaszcza jeżeli wody takie przepływają przez ośrodek o wysokiej zawartości radu. Również para wodna produkowana w systemach geotermal-

nych może stanowić medium szybko transportujące radon w kierunku powierzchni litosfery [91].

W wypływach (źródłach) i ujęciach (studniach, odwiertach) wód podziemnych stwierdzono znaczne wahania stężeń radonu, zarówno krótkookresowe (zachodzące w ciągu minut lub godzin), jak i długookresowe (mierzone miesiącami lub latami) [26, 27, 29, 32, 33, 98–102]. Jak do tej pory nie wykazano jednakże żadnej regularności rejestrowanych wahań, np. sezonowości [27, 29, 32].

Przyczyn zmian stężeń radonu w wodach podziemnych upatruje się w różnych procesach. Niewątpliwie jednak decydujące znaczenie mają zmiany warunków fizykochemicznych w przypowierzchniowej części litosfery (w pewnym stopniu zależne także od zmian warunków atmosferycznych), w której wody podziemne przebywają przed wypłynięciem na powierzchnię oraz w czasie infiltrowania w głąb gleby i warstw skalnych, zwłaszcza w pobliżu ujęć lub źródeł. Procesami tymi mogą być zmiany wilgotności (zawodnienia), ciśnienia gazów (w tym zwłaszcza ciśnienia parcjalnego radonu), zmiany temperatury oraz procesy mieszania się różnych składowych wód podziemnych, czy też odgazowania wód [27, 29–33, 99, 101–105]. Na te procesy nakładają się także efekty zjawisk tektonicznych, powodujących zmiany fizyczne w skałach dostarczających radonu do wód podziemnych, a także wędrówka geofluidów ponad strefami anomalii geotermalnych. Wpływ tych procesów na stężenia radonu w wodach podziemnych jest analogiczny, jak w środowisku powietrza glebowego (Rys. 10) [91, 106–115].



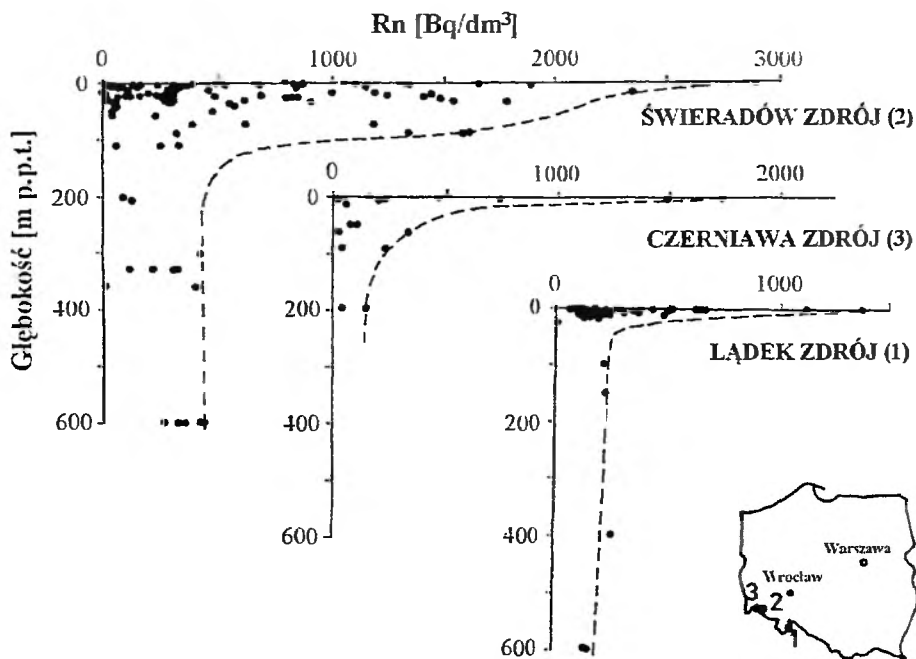
Rys. 10. Zmiany stężenia radonu w wodach podziemnych ujętych w odległości około 260 km od ogniska trzęsienia ziemi Hyogo-ken Nanbu ($M = 7,2$) w Japonii w czasie od 7 do 26 stycznia 1995 roku. Strzałką oznaczono moment trzęsienia ziemi. Linia ciągła łączy wartości mierzone co godzinę [113]

Wahania stężeń mogą wynikać także z faktu, że znaczna część wody pojawiającej się w ujęciu przepłynęła dystans poniżej 1 km, który jest niezbędny do uzyskania maksymalnego stężenia radonu [50]. Tak więc w ujęciu możemy mieć do czynienia z wodami, które są w różnych stadiach osiągnięcia stanu rozpuszczenia maksymalnej ilości radonu dla danej skały zbiornikowej. Ponadto długość drogi przepływu wody podziemnej może się zmieniać wraz ze zmianą ilości wody w systemie krąże-

nia (np. po opadach). Wówczas droga podziemnego przepływu może się skrócić lub wydłużyć. Będzie to powodowało znaczne wahania stężeń radonu. W warunkach naturalnych ośrodek skalny nie jest na tyle jednorodny, aby ilość rozpuszczonego radonu była funkcją przebytej drogi w skałach zbiornikowych, mogących dodatkowo charakteryzować się zmienną zawartością macierzystego radu lub jego zmiennym rozmieszczeniem względem por i szczelin. Tylko w wyjątkowych przypadkach długość drogi przepływu wód podziemnych jest dłuższa od 1 km w jednorodnym ośrodku pod względem ilości i sposobu rozłożenia macierzystego radu oraz wartości współczynnika emanacji. Dlatego też tylko w wyjątkowych zbiornikach wód podziemnych możemy mieć do czynienia z niewielkimi wahaniami stężeń radonu mierzonymi w wypływającej (lub ujmowanej na pewnej głębokości) wodzie podziemnej. Takiej sytuacji można się spodziewać w głębokich ujęciach wód podziemnych. Na mniejszych głębokościach z reguły dochodzi do mieszania się wód głębszego krążenia z płytkimi wodami infiltracyjnymi. Na ten proces dodatkowo nakłada się zmiana ciśnienia parcjalnego radonu w pobliżu granicy litosfery z atmosferą oraz kilka innych czynników opisanych powyżej. Efektem tego są znaczne wahania stężeń radonu, zwłaszcza w płytko ujętych wodach podziemnych lub ich źródłach [26, 27, 29, 32, 33, 98–102].

Dla zmian stężeń radonu w wodach podziemnych istotne znaczenie mają także procesy wietrzeniowe, którym ulegają przede wszystkim zewnętrzne partie litosfery. Oddziaływanie czynników fizycznych, jak i chemicznych, zwłaszcza w bezpośrednim kontakcie z atmosferą powoduje dezintegrację skał oraz chemiczny rozkład tworzących je minerałów. Zmiany wietrzeniowe powodują więc zwiększenie współczynnika emanacji, a w konsekwencji umożliwiają ucieczkę większej ilości radonu, tworzącego się w strukturach mineralnych. Zmiany wietrzeniowe prowadzą także do możliwości geochemicznej mobilizacji radu (i uranu), najczęściej poprzez rozpuszczenie go w wodach podziemnych i powierzchniowych. Może to doprowadzić do utworzenia się stref wtórnej koncentracji radu (a także uranu), a więc pojawienie się źródeł emanacji radonu w zupełnie nowych miejscach. Ponieważ zmiany wietrzeniowe sięgają na głębokość kilkudziesięciu metrów w głąb litosfery, należy się spodziewać, że najwyższe stężenia radonu powinny występować w strefach płytszych i stopniowo maleć wraz ze wzrostem głębokości. Taką zależność stwierdzono w skałach zbiornikowych wód podziemnych Sudetów (Rys. 11) [116]. Na to zjawisko ma niewątpliwie wpływ także fakt szybkiego przepływu znacznej ilości wód infiltrujących (np. po opadach) przez strefę aeracji, skąd wody te wypłukują i rozpuszczają w sobie znaczne ilości radonu z przestrzeni międzyziarnowej gleb i skał. W miarę ich przepływu w głąb następuje powolny spadek stężenia radonu (związany z rozpadem promieniotwórczym), zwłaszcza jeżeli skały zbiornikowe nie zawierają znacznych koncentracji radu, a wraz z głębokością zmniejszeniu ulega porowatość na skutek wzrostu ciśnienia wyżej leżących warstw skalnych i spadku intensywności działania procesów wietrzeniowych. W efekcie powoduje to zmniejszenie ilości por i szczelin, wpływając na obniżenie współczynnika emanacji. Potwierdzeniem zachodzenia takich procesów może być fakt zanotowania dodatniego współ-

czynnika korelacji liniowej pomiędzy wydajnością źródeł krasowych, a stężeniem radonu w wodach podziemnych z nich wypływających na obszarze zachodniej Szwajcarii [55], a także w innych rejonach. Niemniej jednak w pewnych obszarach stwierdzono także inne, przeciwstawne zależności. Wartości stężeń radonu w wodach podziemnych rosły wraz z głębokością (tylko w jednym z kilku badanych rejonów stwierdzono zjawisko spadku stężenia radonu wraz z głębokością ujęcia wody podziemnej, podobnie jak ma to miejsce w Sudetach). Efekt ten wyjaśniono większą objętością wody w głębszych systemach krążenia, a więc i znacznie większą powierzchnią oddziaływania wody ze skałami, z których uwalniany jest radon. Tak więc decydującą rolę w kontrolowaniu stężeń radonu w wodach podziemnych przypisano objętości skał zbiornikowych, z których produkowany radon może rozpuścić się w wodzie podziemnej [94]. Proces ten musi jednak być w znacznej mierze ograniczony czasem życia radonu (zwłaszcza ^{222}Rn), w związku z czym powinien być ograniczony do tych systemów wód podziemnych, w których mamy do czynienia z szybkim przepływem wody (np. kras) [55].



Rys. 11. Zmiany stężeń radonu w wodach podziemnych Łądku Zdroju, Świeradowa Zdroju i Czerniawy Zdroju wraz z głębokością ich ujęcia [116]
Linia przerywana łączy punkty reprezentujące najwyższe wartości stężeń radonu na danych głębokościach

Na obszarze Sudetów w wyniku obserwacji zależności zmian stężeń radonu w wodach podziemnych od zmian wydajności ujęć stwierdzono, że jedynie w niektórych ujęciach współczynnik korelacji ma wartości dodatnie. W innych jest on ujemny lub też jego wartości są nieistotne statystycznie [29, 32, 101]. Może to wyni-

kać z faktu, że zwiększanie ilości wody w systemie krążenia w skałach zbiornikowych powoduje dwa przeciwstawne sobie efekty. Początkowo większa ilość wody rozpuszcza w sobie radon uwolniony do przestrzeni porowej. Po przekroczeniu jednak stanu nasycenia wszystkich por i szczelin wodą i rozpuszczeniu już znacznej części uwolnionego ze struktur mineralnych radonu, następuje zwolnienie lub zahamowanie procesu dyfuzyjnego uwalniania radonu z mikropor do przestrzeni międzyziarnowej (o czym wspomniano powyżej). Wówczas dalszy wzrost objętości wody w systemie krążenia (mierzalny jako wzrost wydajności ujęć) nie prowadzi już do rozpuszczania coraz większych ilości radonu, lecz daje wręcz odwrotny efekt, co wykazano dla wód podziemnych Łądka Zdroju i Świeradowa Zdroju [29, 101]. W przypadku wód krasowych również zmiany proporcji mieszania się różnych składowych wód podziemnych mają znaczny wpływ na koncentracje radonu notowane w ujęciach (źródłach, studniach i odwiertach), zwłaszcza jeżeli jedną ze składowych są szybko infiltrujące wody powierzchniowe. W wodach krasowych Florydy zanotowano znaczne spadki stężeń radonu w czasie zwiększonych opadów, powodujących podwyższenie stanu wody w rzekach. Na skutek tego do systemów krasowych dostawały się znaczne ilości wody rzecznej zubożonej w radon, co powodowało, że pojawiająca się w odwiertach i źródłach woda była mieszaniną wód podziemnych o długim i bardzo krótkim (woda infiltrująca z rzek) czasie podziemnego przepływu, a jednocześnie o odmiennym typie mineralizacji [100].

Nie stwierdzono natomiast zależności zmian stężeń radonu w wodach podziemnych od zmian zawartości poszczególnych składników chemicznych rozpuszczonych w tych wodach, a także od zmian takich cech fizycznych wody, jak jej temperatura, przewodność, związana z mineralizacją i pH. Wymienione zmiany cech fizycznych wody podziemnej zachodzą zwykle w bardzo małym zakresie wartości, co jest główną przyczyną braku obserwowania korelacji, gdyż np. zmiany temperatury wody w znacznym stopniu decydują o ilości gazu, jaka może się w niej rozpuścić. Jednakże w przypadku niskich koncentracji radonu w wodach podziemnych (w porównaniu do ilości jaka teoretycznie może rozpuścić się w wodzie) małe zakresy zmian parametrów fizycznych nie wpływają w istotny sposób na modyfikację stężeń radonu. Wartości pH wód podziemnych zmieniają się w niewielkim zakresie (od około 5 do około 9), dlatego też przy niewielkich ciśnieniach parcyjnych R_n nie obserwuje się w wodach podziemnych wpływu zmian wartości pH na destabilizację klatratów radonu w wodzie. Często także obserwowane w niektórych przypadkach zależności są efektem mieszania się różnych składowych wód podziemnych. Z reguły wody płytkiego krążenia są słabo zmineralizowane, mogą jednak przenosić znaczne ilości rozpuszczonego radonu, podczas gdy silniej zmineralizowane wody głębsze są z reguły uboższe w radon. W takim wypadku za stężenie radonu w mieszaninie wód podziemnych odpowiedzialna jest słabo zmineralizowana składowa płytkiego krążenia. Tak więc wraz ze wzrostem jej udziału (jej objętości) w mieszaninie będzie wzrastać stężenie radonu, które będzie dodatkowo wykazywało ujemną korelację ze wzrostem mineralizacji ogólnej wody, która jest związana głównie z ilościowym udziałem wody głębszego krążenia w mieszaninie [27, 29, 32, 94, 100, 101]. Jak do

tej pory nie udało się potwierdzić, zanotowanej w latach 60. XX w. zależności wzrostu stężenia radonu wraz ze spadkiem koncentracji anionu chlorkowego (Cl^-) w niektórych wodach podziemnych Sudetów [117].

WYKORZYSTANIE NATURALNEJ OBECNOŚCI RADONU W ŚRODOWISKU

Udział radonu w efektywnym równoważniku dawki promieniowania pochodzącej z naturalnych źródeł, jaką otrzymuje statystyczny mieszkaniec, może stanowić w niektórych krajach nawet ponad 50%, a z reguły jest wyższa niż 30–40% [118–122]. Świadczy to o tym, że gaz ten powszechnie występuje w środowisku naturalnym, a zwłaszcza w specyficznych miejscach, jak kopalnie podziemne, jaskinie oraz budynki mieszkalne posadowione w rejonach sprzyjających gromadzeniu się radonu, gdzie może stanowić istotny czynnik narażenia zdrowia [3, 119, 120, 123–131]. Z drugiej jednak strony powszechność jego występowania stwarza możliwość wykorzystania obecności radonu do śledzenia różnych procesów zachodzących w litosferze, hydrosferze i atmosferze, a zwłaszcza na granicach pomiędzy tymi geosferami. Jest to ułatwione ze względu na stosunkowo proste wykrywanie nawet niewielkich zmian koncentracji radonu w środowisku, dzięki pomiarom wysyłanego promieniowania. Możliwy jest także długotrwały monitoring jego stężeń praktycznie w dowolnym środowisku [1–3, 11, 23, 29, 83, 132–139].

Radon jest często dobrym lub nawet doskonałym naturalnym promieniotwórczym znacznikiem wielu procesów zachodzących w środowisku. Można stosować go jako narzędzie pomocnicze przy kartowaniu geologicznym. Sporządzając mapę zawartości radonu w powietrzu glebowym i/lub wodach gruntowych można śledzić przebieg struktur geologicznych, takich jak uskoki, spękania, granice warstw skalnych lub jednostek litotektonicznych oraz kierunki lineacji lub foliacji (jeżeli połączone są one ze spękaniem). Z wiedzy tej korzysta się następnie m.in. przy wyborze lokalizacji budynków i innych konstrukcji inżynierskich w aspekcie bezpieczeństwa ich posadowienia [15, 19, 23, 54, 93, 140].

Radon jest także wykorzystywany jako znacznik przy poszukiwaniu złóż uranu. Stosuje się w tym celu najczęściej połączenie tzw. zdjęć radiohydrogeologicznych (dla wód podziemnych i powierzchniowych) oraz zdjęcia emanacyjnego (ucieczka radonu z powietrza glebowego do atmosfery) [3, 4, 141–143].

Z wielu parametrów geochemicznych pozwalających przewidywać ruchy w płaszczu i skorupie ziemskiej radon jest najczęściej stosowanym. Tak więc zmiany stężeń tego gazu w powietrzu glebowym, wodach podziemnych lub innych geofluidach (np. w ropie naftowej) wykorzystywane są do przewidywania trzęsień ziemi (najczęściej o intensywności powyżej 4 w skali Richtera), wybuchów wulkanów, a ostatnio także tąpnięć w kopalniach podziemnych, osunięć ziemi, wyrzutów gazów i skał, mimo że, jak dotychczas, nie uzyskuje się w pełni zadawalających rezultatów, tzn. nie można przewidzieć w oparciu o takie pomiary dokładnego czasu zdarzenia.

Wykorzystuje się w tych wypadkach długo (rzędu miesięcy lub lat) narastające anomalie stężeń radonu w wodach podziemnych lub powietrzu glebowym albo też gwałtowne zmiany. Anomalie te spowodowane są zmianami naprężeń w górotworze i mogą być notowane nawet w odległościach rzędu kilkuset kilometrów od późniejszego epicentrum (por. Rys. 10). Przesunięcie anomalnych stężeń radonu w czasie względem trzęsienia ziemi lub podobnego zjawiska może być rzędu minut lub godzin, a według niektórych autorów nawet rzędu miesięcy [3, 57, 59, 106–110, 112–115, 144–168].

Zjawisko wspólnej wędrówki gazowych węglowodorów i radonu z głębi skorupy ziemskiej ku jej powierzchni znajduje zastosowanie w promieniotwórczych metodach poszukiwań złóż ropy naftowej i gazu ziemnego [3, 4]. Radon może także być wykorzystywany jako znacznik miejsc, z których wydostają się na powierzchnię ziemi gazy (np. metan, wodór lub dwutlenek węgla), gdyż bardzo często im towarzyszy i jest znacznie łatwiej od nich wykrywalny, nawet w niewielkich stężeniach [3, 18, 19, 63, 169]. Radon jest wykorzystywany także przy poszukiwaniu złóż energii geotermalnej i określaniu ich zasobów, stref zasilania oraz przepływu, czy też procesów mieszania się wód chłodnych z termalnymi [57, 170–172].

Radon może być także znacznikiem stosowanym do charakteryzowania struktur hydrogeologicznych (zbiorników wód podziemnych), lokalizowania stref dopływu i obliczania ilości wód podziemnych dopływających do wód powierzchniowych (np. w systemach krasowych) i odwrotnie – dopływu wód infiltracyjnych (opadowych) do zbiorników wód podziemnych. W tych przypadkach wykorzystuje się fakt znacznie niższych stężeń radonu w wodach powierzchniowych, co związane jest ze znacznie niższym ciśnieniem parcjalnym radonu w tych warunkach. Radon stosowany jest także jako znacznik mieszania się różnych składowych wód podziemnych oraz wód powierzchniowych. Radon wykorzystuje się także do określania szybkości przepływu wód podziemnych przez różnorodne warstwy skalne [3, 22, 23, 55, 100, 173–188]. Zwrócono także uwagę na możliwość wykorzystywania radonu jako jednego z kilku wskaźników służących do wyznaczania wieku wód podziemnych (czasu ich podziemnego przepływu), a także jako znacznika skażeń wód podziemnych substancjami ropopochodnymi, w których radon jest lepiej rozpuszczalny niż w wodzie [97].

Różnice oraz zmiany zawartości radonu i jego pochodnych w powietrzu nad obszarami morskimi (oceanicznymi) i lądowymi (kontynentalnymi) mogą być i są wykorzystywane do śledzenia ruchów mas powietrza na granicy kontynent – ocean [3, 4, 189–191]. Dane takie są także wykorzystywane do śledzenia pionowego transportu mas powietrza oraz wyznaczania frontu powietrza kontynentalnego, a także procesów kształtowania się chmur i ich przemieszczania się. Radon jest wykorzystywany także jako znacznik pomocny przy tworzeniu globalnych modeli transportu atmosferycznego. Radon-222 jest idealnym znacznikiem tego transportu ze względu na okres półrozpadu tego nuklidu i miejsca jego przedostawania się do atmosfery. Źródłem radonu są przede wszystkim obszary lądowe, gdyż nad oceanami powietrze jest znacznie zubożone w ten gaz. Na podstawie śledzenia zmian stężeń

radonu w różnych warstwach atmosfery nad kontynentami, oceanami, można wiele wywnioskować o mieszaniu się poszczególnych warstw i mas powietrza oraz o skali ruchów konwekcyjnych. Radon (^{222}Rn) jest także dobrym naturalnym radioaktywnym znacznikiem ruchów zanieczyszczeń przemysłowych w atmosferze [3, 189–199].

Toron (^{220}Rn) natomiast, jako nuklid o bardzo krótkim okresie półrozpadu jest wykorzystywany do śledzenia i modelowania mieszania się warstw powietrza w najniższych warstwach atmosfery (do około 1 m nad powierzchnią gruntu), gdzie zachodzą skomplikowane (turbulentne) ruchy na skutek ochładzania i ogrzewania skał i gleby zalegającej na powierzchni ziemi [3, 195, 200].

Pomiary zmian stężeń radonu w powietrzu jaskiń i innych podziemnych obiektów, często udostępnianych jako atrakcje turystyczne (np. sztolnie, systemy piwnic, systemy umocnień, podziemia twierdz i in.), również pozwalają na charakteryzowanie ruchów powietrza wewnątrz takich obiektów. Pomiary takie stosuje się także do charakteryzowania wymiany masy powietrza z atmosferą, co pozwala na charakteryzowanie mikroklimatu i jego zmian w tego typu obiektach [201–203].

W oparciu o teorię hormezy radiacyjnej, w myśl której niewielkie dawki promieniowania nie tylko nie szkodzą, ale działają wręcz pożytecznie na organizm ludzki, radon występujący w wodach podziemnych wykorzystywany jest do zabiegów balneologicznych (kąpiele, natryski, inhalacje) w wielu uzdrowiskach na świecie [24–26, 204–208].

Podobnie do uzdrowisk używających w balneoterapii wód radonowych, wiele obiektów podziemnych, takich jak jaskinie, czy sztolnie wykorzystywanych jest jako inhalatoria, w których poprzez wdychanie radonu leczonych jest wiele schorzeń (tzw. antroterapia). Tego typu obiekty działają w wielu państwach na świecie, a niektóre z nich są także udostępniane dla zwiedzających, stanowiąc atrakcję turystyczną [209–212].

PODSUMOWANIE

Koncentracja radonu w dowolnym punkcie pomiaru w litosferze lub wodzie podziemnej jest funkcją trzech głównych czynników:

- stężenia i sposobu rozkładu radu w materiale źródłowym,
- wydajności procesu powodującego transport radonu od źródła do miejsca pomiaru,
- czasu życia izotopów radonu, ($T_{1,2}$)

Migracja radonu w środowisku jest efektem oddziaływania różnorodnych czynników fizycznych, takich jak temperatura, pH i inne nieliniowe zjawiska uwalniania gazowego radonu z ziaren i kryształów minerałów w różnych skałach litosfery, znajdujących się w różnych warunkach ciśnieniowych. Wszystko to sprawia, że niezbędne jest dokładniejsze poznanie geochemii radonu, co umożliwi przewidywanie występowania anomalnych stężeń tego gazu w środowisku, zarówno w czasie, jak i w przestrzeni. Pozwoli to na lepsze wykorzystanie tego radioaktywnego gazu jako

znacznika wielu procesów zachodzących w litosferze, hydrosferze i atmosferze, a zwłaszcza w strefach przejściowych pomiędzy poszczególnymi geosferami. Umożliwi także skuteczniejszą ochronę radiologiczną z jednej strony, a z drugiej pozwoli lepiej wykorzystać lecznicze oddziaływanie radonu w zabiegach balneologicznych i antroterapii.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Skłodowska-Curie, *Promieniotwórczość*, PWN, Warszawa 1953.
- [2] A. Milizkiewicz, *Radon*, PWN, Wrocław 1978.
- [3] C.R. Cothorn, J.E. Smith Jr., eds, *Environmental Radon*, Plenum Press, New York 1987.
- [4] A. Polański, *Podstawy geochemii*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988.
- [5] W. Mizerski, *Tabelle chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1993.
- [6] R. Collé, *Radioact. Radiochem.*, 1995, 6, 16.
- [7] R. Collé, *Radioact. Radiochem.*, 1995, 6, 30.
- [8] T. Enqvist, P. Armbruster, K. Eskola, M. Leino, V. Ninov, W.H. Trzaska, J. Uusitalo, *Z. Phys. A*, 1996, 354, 9.
- [9] J. Ciba, J. Trojanowska, M. Zołotajkin, *Mala encyklopedia pierwiastków*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
- [10] Y.H. Pu, K. Morita, M.G. Hies, K.O. Lee, A. Yoshida, T. Nomura, Y. Tagaya, T. Motobayashi, M. Kurokawa, H. Minemura, T. Uchibori, T. Ariga, K. Sueki, S.A. Shin, *Z. Phys. A*, 1997, 357, 1.
- [11] Z.P. Zagórski, *Wiad. Chem.*, 1997, 51, 593.
- [12] T.A. Przylibski, *Ochrona Środowiska*, 1994, 1(52), 15.
- [13] J. Bigu, *Health Phys.*, 1991, 61, 763.
- [14] H.I. Morrison, P.J. Villeneuve, J.H. Lubin, D.E. Schaubel, *Radiat. Res.*, 1998, 150, 58.
- [15] N.R. Varley, A.G. Flowers, *Environ. Geochem. Health*, 1993, 15, 145.
- [16] G. Etiopie, S. Lombardi, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1994, 56, 231.
- [17] C. Duenas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger, *Appl. Radiat. Isot.*, 1996, 47, 841.
- [18] C. Duenas, M.C. Fernández, J. Carretero, E. Liger, *Atmos. Environ.*, 1999, 33, 4495.
- [19] I. Je, N. Eyles, *Environ. Eng. Geosci.*, 1998, IV, 445.
- [20] A.T. Solecki, *Il Nuovo Cimento*, 1999, 22C, 359.
- [21] P.T. King, J. Michel, W.S. Moore, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46, 1173.
- [22] D. Bodansky, M.A. Robkin, D.R. Stadler, eds, *Indoor radon and its hazards*. University of Washington Press. Seattle and London 1987.
- [23] T.K. Ball, D.G. Cameron, T.B. Colman, P.D. Roberts, Q.J. Eng. Geol., 1991, 24, 169.
- [24] J. Soto, P.L. Fernández, L.S. Quindós, J. Gómez-Arozamena, *Sci. Total Environ.*, 1995, 162, 187.
- [25] P. Szerbin, *Environ. Int.*, 1996, 22, Suppl. 1, S389.
- [26] J. Planinić, Z. Faj, B. Šuveljak, V. Radolić, B. Vaupotič, I. Kobal, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1996, 210, 227.
- [27] T.A. Przylibski, *Przegl. Geol.*, 1998, 46, 365.
- [28] T.A. Przylibski, *Przegl. Geol.*, 1999, 47, 740.
- [29] T.A. Przylibski, *J. Environ. Radioact.*, 2000, 48, 327.
- [30] T.A. Przylibski, A. Żebrowski, *Nukleonika*, 1996, 41, 109.
- [31] T.A. Przylibski, A. Żebrowski, *J. Environ. Radioact.*, 1999, 46, 121.
- [32] T.A. Przylibski, K. Mroczkowski, A. Żebrowski, P. Filbier, *Environ. Geol.*, 2001, 40, 429.
- [33] J. De Oliveira, B. Mazzilli, M.H. De Oliveira Sampa, B. Silva, *Appl. Radiat. Isot.*, 1998, 49, 423.

- [34] C. Cosma, D. Ristoiu, *Il Nuovo Cimento*, 1999, **22C**, 317.
- [35] Á. Horváth, L.O. Bohus, F. Urbani, G. Marx, A. Piróth, E.D. Greaves, *J. Environ. Radioact.*, 2000, **47**, 127.
- [36] J.A.S. Adams, W.M. Lowder, eds, *The natural radiation environment*. University of Chicago Press, Chicago 1964.
- [37] T.F. Gessel, W.M. Lowder, eds, *Natural radiation environment III, Symposium Proceedings*, 1980, **1**, 5.
- [38] J. Dowgiałło, A. Karski, I. Potocki, *Geologia surowców balneologicznych*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1969.
- [39] Rama, W.S. Moore. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, **48**, 395.
- [40] R.L. Fleischer, *Health Phys.*, 1987, **52**, 797.
- [41] S. Krishnaswami, D.E. Seidemann, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, **52**, 655.
- [42] T.M. Semkow, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, **54**, 425.
- [43] A.E. Gates, L.C.S. Gundersen, eds, *Geologic controls of radon*, Geological Society of America, 1992, Special Paper 271.
- [44] L. Morawska, C.R. Phillips, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, **57**, 1783.
- [45] D.J. Greeman, A.W. Rose, *Chem. Geol.*, 1996, **129**, 1.
- [46] E.A. Maraziotis, *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**, 2441.
- [47] S. De Martino, C. Sabbarese, G. Monetti, *Appl. Radiat. Isot.*, 1998, **49**, 407.
- [48] H. Sun, T.M. Semkow, *J. Hydrol.*, 1998, **205**, 126.
- [49] A. Özgümüş, R. Barillon, A. Chambaudet, *Il Nuovo Cimento*, 1999, **22C**, 301.
- [50] A. Tricca, D. Porcelli, G.J. Wasserburg, *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet. Sci.)*, 2000, **109**, 95.
- [51] T.A. Przylibski, *Appl. Radiat. Isot.*, 2000, **53**, 473.
- [52] A. Mogro-Campero, R.L. Fleischer, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1977, **34**, 321.
- [53] U. Vulkan, G. Steinitz, A. Strull, H. Zafrir, *Nucl. Geophys.*, 1992, **6**, 261.
- [54] G. Etiopie, S. Lombardi, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1995, **193**, 291.
- [55] L. Eisenlohr, H. Surbeck, *Surface Geosciences*, C.R. Acad. Sci. Paris, 1995, **321**, serie II a, 761.
- [56] J. Haki, I. Csige, I. Hunyadi, A. Várhegyi, G. Géczy, *Environ. Int.*, 1996, **22**, Suppl. 1, S433.
- [57] G. Martinelli, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1998, **78**, 77.
- [58] Chi-Yu King, *Nature*, 1978, **271**, 516.
- [59] Chi-Yu King, Wei Zhang, Bi-Shia King, *Pageoph.*, 1993, **141**, 111.
- [60] W.E. Clements, M.H. Wilkening, *J. Geophys. Res.*, 1974, **79**, 5025.
- [61] M. Fukui, *Health Phys.*, 1987, **53**, 181.
- [62] J. Sogaard-Hansen, A. Damkjaer, *Health Phys.*, 1987, **53**, 455.
- [63] H. Dörr, K.O. Münnich, *Tellus*, 1990, **42B**, 20.
- [64] R.C. Morris, L. Fraley, Jr., *Health Phys.*, 1994, **66**, 691.
- [65] Chi-Yu King, A. Minissale, *Radiat. Meas.*, 1994, **23**, 683.
- [66] R. Shweikani, T.G. Giaddui, S.A. Durrani, *Radiat. Meas.*, 1995, **25**, 581.
- [67] B. Singh, H.S. Virk, *Radiat. Meas.*, 1996, **26**, 49.
- [68] J-L. Pinault, J-C. Baubron, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 3157.
- [69] J-L. Pinault, J-C. Baubron, *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 18101.
- [70] P.L. Fernández, L.S. Quindós, J. Soto, E. Villar, *Health Phys.*, 1984, **46**, 445.
- [71] I. Kobal, B. Smodiš, M. Škofljanec, *Health Phys.*, 1986, **50**, 830.
- [72] I. Kobal, B. Smodiš, J. Burger, M. Škofljanec, *Health Phys.*, 1987, **52**, 473.
- [73] I. Kobal, M. Ančik, M. Škofljanec, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1988, **25**, 207.
- [74] P. Szerbin, *Health Phys.*, 1996, **71**, 362.
- [75] J. Haki, I. Hunyadi, I. Csige, G. Géczy, L. Lénárt, A. Várhegyi, *Radiat. Meas.*, 1997, **28**, 675.
- [76] J. Haki, I. Hunyadi, I. Csige, G. Géczy, K. Bolner-Takács, *Il Nuovo Cimento*, 1999, **22C**, 471.

- [77] A. Tanahara, H. Taira, M. Takemura, *Geochem. J.*, 1997, **31**, 49.
- [78] L. Sajó-Bohus, E.D. Greaves, J. Pálfalvi, F. Urbani, G. Merlo, *Radiat. Meas.*, 1997, **28**, 725.
- [79] W. Zahorowski, S. Whittlestone, J. M. James, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, **236**, 219.
- [80] C. Pinza-Molina, J.M. Alcaide, R. Rodriguez-Bethencourt, J. Hernandez-Armas, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1999, **82**, 219.
- [81] C. Duenas, M.C. Fernández, S. Canete, J. Carretero, E. Liger, *Atmos. Environ.*, 1999, **33**, 501.
- [82] T.A. Przylibski, *Archives Environ. Protect.*, 1998, **24**, 33.
- [83] T.A. Przylibski, *J. Environ. Radioact.*, 1999, **45**, 81.
- [84] T.A. Przylibski, *J. Environ. Radioact.*, 2001, **57**, 87.
- [85] H. Muramatsu, N. Hasegawa, C. Misawa, M. Minami, E. Tanaka, K. Asami, C. Kuroda, A. Kawakami, *Health Phys.*, 1999, **77**, 43.
- [86] St. Chibowski, A. Komosa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, **247**, 53.
- [87] K.G. Ioannides, C. Papachristodoulou, D.T. Karamanis, K.C. Stamoulis, T.J. Mertzimekis, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1996, **208**, 541.
- [88] R. Winkler, F. Ruckerbauer, K. Bunzl, *Sci. Total Environ.*, 2001, **272**, 273.
- [89] E.A. Davidson, S.E. Trumbore, *Tellus*, 1995, **47B**, 550.
- [90] R.L. Grasty, *Geophysics*, 1997, **62**, 1379.
- [91] G. Dongarra, S. Hauser, P. Censi, M. Brai, *Nucl. Geophys.*, 1995, **9**, 461.
- [92] R.M. Davis, J.E. Watson, Jr., *Health Phys.*, 1990, **58**, 369.
- [93] V.M. Choubey, K.S. Bist, N.K. Saini, R.C. Ramola, *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, **51**, 587.
- [94] V.M. Choubey, S.K. Bartarya, N.K. Saini, R.C. Ramola, *Environ. Geol.*, 2001, **40**, 257.
- [95] T.A. Przylibski, *Archives Environ. Protect.*, 2000, **26**, 55.
- [96] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, *Chemia nieorganiczna. Podstawy*, Wydawnictwo Naukowe, PWN Warszawa 1995.
- [97] D. Hunkeler, E. Hoehn, P. Höhener, J. Zeyer, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 3180.
- [98] I.P. Farai, A.O. Sanni, *Health Phys.*, 1992, **62**, 96.
- [99] N. Segovia, M. Mena, M. Monnin, P. Pena, S. Salazar, J.L. Seidel, E. Tamez, *Radiat. Meas.*, 1997, **28**, 741.
- [100] Ch.A. Crandall, B.G. Katz, J.J. Hirten, *Hydrogeol. J.*, 1999, **7**, 454.
- [101] T.A. Przylibski, E. Liber-Madziarz, *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej*, 2000, **87**, 69.
- [102] Z. Kasztovszky, L. Sajó-Bohus, B. Fazekas, *J. Environ. Radioact.*, 2000, **49**, 171.
- [103] W. Ciężkowski, *Kwart. Geol.*, 1983, **27**, 595.
- [104] W. Ciężkowski, *Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich*. Prace Nauk. Inst. Geotechn. Polit. Wrocł. nr 60, seria Monografie, nr 19, Wrocław 1990.
- [105] G. Etiopie, M. Guerra, *Il Nuovo Cimento*, 1999, **22C**, 369.
- [106] D.E. Hammond, T.L. Teng, L. Miller, G. Haraguchi, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 445.
- [107] S.R. Steele, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 465.
- [108] Ta-Liang Teng, Liang-Fang Sun, J.K. McRaney, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 441.
- [109] G. Igarashi, Y. Tohjima, H. Wakita, *Geophys. Res. Lett.*, 1993, **20**, 1807.
- [110] G. Igarashi, S. Saeki, N. Takahata, K. Sumikawa, S. Tasaka, Y. Sasaki, M. Takahashi, Y. Sano, *Science*, 1995, **269**, 60.
- [111] U. Koch, J. Heinicke, *Geologie en Mijnbouw*, 1994, **73**, 399.
- [112] J. Heinicke, U. Koch, G. Martinelli, *Geophys. Res. Lett.*, 1995, **22**, 771.
- [113] M. Ohno, H. Wakita, *J. Phys. Earth.*, 1996, **44**, 391.
- [114] M. Al-Hilal, M. R. Sbeinati, R. Darawcheh, *Appl. Radiat. Isot.*, 1998, **49**, 117.
- [115] J. Heinicke, U. Koch, *Pageoph.*, 2000, **157**, 1621.
- [116] W. Ciężkowski, T. A. Przylibski, *Appl. Radiat. Isot.*, 1997, **48**, 855.

- [117] M. Rymaszewska, *Acta Geophys. Polonica*, 1969, **17**, 197.
- [118] I.G. Draganić, Z. D. Draganić, J-P. Adloff, *Radiation and radioactivity on Earth and Beyond*. 1990 by CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, Second Printing 1991.
- [119] T.A. Pavlenko, I.P. Los, *Radiat. Meas.*, 1995, **25**, 595.
- [120] T.A. Pavlenko, I.P. Los, A.V. Goritsky, N.V. Aksenov, *Radiat. Meas.*, 1997, **28**, 733.
- [121] R.O. Blaauboer, R.C.G.M. Smetsers, *Variations in outdoor radiation levels in the Netherlands*. R.O. Blaauboer and R.C.G.M. Smetsers, Bilthoven 1996.
- [122] *Informacja Państwowej Agencji Atomistyki o stanie bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej w Polsce w roku 2000*, *Bezp. Jądr. i Ochr. Radiol.*, 2001, **46**, 3.
- [123] A.V. Nero, *Health Phys.*, 1983, **45**, 277.
- [124] W.W. Nazaroff, A.V. Nero, K.L. Revzan, M.B. Schwehr, *Science*, 1986, **234**, 992.
- [125] W.W. Nazaroff, S.M. Doyle, A.V. Nero, R.G. Sextro, *Health Phys.*, 1987, **52**, 281.
- [126] S.A. Durrani, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 1993, **22**, 303.
- [127] K. Becker, *Risk Analysis*, 1994, **14**, 1.
- [128] T. Niewiadomski, M. Waligórski, *Bezp. Jądr. i Ochr. Radiol.*, 1995, **23**, 3.
- [129] P. Korhonen, H. Kokotti, P. Kalliokoski, *Building and Environ.*, 2000, **35**, 555.
- [130] A.J. Khan, *Radiat. Meas.*, 2000, **32**, 87.
- [131] M. Markkanen, M. Annamäki, E. Oksanen, *Kerntechnik*, 2000, **65**, 34.
- [132] W. Chruścielewski, T. Domański, G. Świątnicki, *Medycyna Pracy*, 1980, **31**, 83.
- [133] H.A. Khan, I.E. Qureshi, M. Tufail, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1993, **46**, 149.
- [134] S. Kunzmann, B. Dörschel, U. Zeiske, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1996, **63**, 269.
- [135] A. T. Solecki, *Technika Poszukiwań Geologicznych Geosynoptyka i Geotermia*, 1996, **nr 2**, 21.
- [136] B. Kozłowska, A. Hetman, W. Zipper, *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, **51**, 475.
- [137] R. Barillon, A. Chambaudet, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, **243**, 607.
- [138] G. Galli, C. Mancini, F. Quattrocchi, *Pure Appl. Geophys.*, 2000, **157**, 407.
- [139] D. Pressyanov, J. Buysse, A. Van Deynse, A. Poffijn, G. Meesen, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sec. A*, 2001, **457**, 665.
- [140] G.E. Clamp, J. Pritchard, *Environ. Geochem. Health*, 1998, **20**, 39.
- [141] W. Zajączkowski, *Biul. Inst. Geol.*, 1968, **214**, 5.
- [142] K. Wattananikorn, S. Techakosit, N. Jitree, *Nucl. Geoph.*, 1995, **9**, 643.
- [143] H.S. Virk, *Current Science*, 1997, **73**, 536.
- [144] R.L. Fleischer, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 477.
- [145] J. Fong-Liang, L. Gui-Ru, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 469.
- [146] J. Fong-Liang, L. Gui-Ru, W. K. Kellogg, *Geophys. Res. Lett.*, 1981, **8**, 473.
- [147] Chi-Yu King, *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**, 12269.
- [148] N. Segovia, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 1991, **19**, 409.
- [149] R. Barillon, S. Violette, E. Nicolini, D. Klein, A. Chambaudet, J.P. Carbonnel, M.J. Heath, J. Merefield, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 1993, **22**, 277.
- [150] C.-Y. King, D. Basler, T.S. Presser, W.C. Evans, L.D. White, A. Minissale, *Appl. Geochem.*, 1994, **9**, 83.
- [151] N. Segovia, M. Mena, E. Tamez, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 1993, **22**, 435.
- [152] N. Segovia, M. Mena, J.L. Seidel, M. Monnin, E. Tamez, P. Pena, *Radiat. Meas.*, 1995, **25**, 547.
- [153] H.S. Virk, B. Singh, *Geophys. Res. Lett.*, 1994, **21**, 737.
- [154] R. Robinson, *New Zealand J. Geol. Geophys.*, 1995, **38**, 395.
- [155] C. Papastefanou, M. Manolopoulou, S. Stoulos, A. Ioannidou, *Nucl. Geoph.*, 1995, **9**, 481.
- [156] Ch. Connor, B. Hill, P. LaFemina, M. Navarro, M. Conway, *J. Volcanol. Geother. Res.*, 1996, **73**, 119.

- [157] J. Ran, P. Bułaszewicz, W.I. Utkin, A.K. Jurkow, W.W. Nikolajew, *Dokl. Akad. Nauk*, 1996, **346**, 245.
- [158] I. Barnet, J. Procházka, L. Skalský, *Radiat. Protect. Dosim.*, 1997, **69**, 51.
- [159] H.S. Virk, A. K. Sharma, V. Walia, *Current Sci.*, 1997, **72**, 656.
- [160] M. Finkelstein, S. Brenner, L. Eppelbaum, E. Ne'eman, *Geophys. J. Int.*, 1998, **133**, 407.
- [161] N.E. Whitehead, G.L. Lyon, *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, **51**, 461.
- [162] N. Segovia, M. Mena, *Il Nuovo Cimento*, 1999, **22C**, 275.
- [163] J-P. Toutain, J-C. Baubron, *Tectonophysics*, 1999, **304**, 1.
- [164] M. Fytikas, S. Lombardi, M. Papachristou, S. Pavlides, N. Zouros, N. Soulakellis, *Tectonophysics*, 1999, **308**, 249.
- [165] F. Quattrocchi, R. Pik, L. Pizzino, M. Guerra, P. Scarlato, M. Angelone, M. Barbieri, A. Conti, B. Marty, E. Sacchi, G.M. Zuppi, S. Lombardi, *J. Seismol.*, 2000, **4**, 567.
- [166] R. Garcia, G. Natale, M. Monnin, J-L. Seidel, *J. Volcanol. Geother. Sci.*, 2000, **96**, 15.
- [167] T. Tsvetkova, M. Monnin, I. Nevinsky, V. Perelygin, *Radiat. Meas.*, 2001, **33**, 1.
- [168] J. Planinič, V. Radolič, Ž. Lazanin, *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, **55**, 267.
- [169] C. Duenas, M.C. Fernandez, J. Carretero, E. Liger, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 545.
- [170] N. Segovia, S. De la Cruz-Reyna, M. Mena, J. L. Seidel, M. Monnin, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, 1991, **19**, 401.
- [171] J.F. Gendron, J.F. Todd, R.A. Feely, E.T. Baker, D.C. Kadko, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**, 5007.
- [172] L. Tavera, M. Balcazar, M.E. Camacho, A. Chavez, H. Perez, J.G. Gomez, *Radiat. Meas.*, 1999, **31**, 367.
- [173] E. Hoehn, H.R. von Gunten, *Water Resour. Res.*, 1989, **25**, 1795.
- [174] K.K. Ellins, A.R. Mas, R. Lee, *J. Hydrol.*, 1990, **115**, 319.
- [175] D.P. Genereux, H.F. Hemond, *Water Resour. Res.*, 1990, **26**, 3065.
- [176] M. Gascoyne, D.M. Wuschke, E.M. Durrance, *Appl. Geochem.*, 1993, **8**, 223.
- [177] C. Bertin, A.C.M. Bourg, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 794.
- [178] J.E. Cable, G.C. Bugna, W.C. Burnett, J.P. Chanton, *Limnol. Oceanogr.*, 1996, **41**, 1347.
- [179] J.E. Cable, W.C. Burnett, J.P. Chanton, G.L. Weatherly, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1996, **144**, 591.
- [180] D.D. Snow, R.F. Spalding, *J. Environ. Radioact.*, 1997, **37**, 307.
- [181] D.R. Corbett, W.C. Burnett, P.H. Cable, S.B. Clark, *J. Hydrol.*, 1997, **203**, 209.
- [182] D.R. Corbett, J. Chanton, W. Burnett, K. Dillon, Ch. Rutkowski, J.W. Fourqurean, *Limnol. Oceanogr.*, 1999, **44**, 1045.
- [183] T.R. Kincaid, *Environ. Eng. Geosci.*, 1998, **IV**, 361.
- [184] M.S. Field, D.G. Mose, *Environ. Eng. Geosci.*, 1998, **IV**, 145.
- [185] N. Segovia, E. Tamez, P. Pena, J. Carrillo, E. Acosta, M.A. Armienta, J.L. Iturbe, *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, **50**, 589.
- [186] N. Hussain, T.M. Church, G. Kim, *Marine Chem.*, 1999, **65**, 127.
- [187] H. Hamada, *JARQ*, 1999, **33**, 261.
- [188] P.G. Cook, J.C. Dighton, A.J. Love, *Ground Water*, 1999, **37**, 606.
- [189] S.C. Liu, J.R. McAfee, R.J. Cicerone, *J. Geophys. Res.*, 1984, **89**, 7291.
- [190] A.R. Hutter, R.J. Larsen, H. Maring, J.T. Merrill, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 1995, **193**, 309.
- [191] F.P. Carvalho, *Atmos. Environ.*, 1995, **29**, 1809.
- [192] M.H. Wilkening, *J. Geophys. Res.*, 1970, **75**, 1733.
- [193] J. Feichter, P.J. Crutzen, *Tellus*, 1990, **42B**, 100.
- [194] D.J. Jacob, M.J. Prather, *Tellus*, 1990, **42B**, 118.
- [195] G. Butterweck, A. Reineking, J. Kesten, J. Porstendörfer, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 1963.

- [196] Ch. Genthon, A. Armengaud, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 2849.
- [197] J. Moriizumi, K. Nagamine, T. Iida, Y. Ikebe, *Atmos. Environ.*, 1996, **30**, 1543.
- [198] X. Lin, F. Zaucker, E.-Y. Hsie, M. Trainer, S.A. McKeen, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 29165.
- [199] D.J. Jacob, M.J. Prather, P.J. Rasch, R.-L. Shia, Y.J. Balkanski, S.R. Beagley, D.J. Bergmann, W.T. Blackshear, M. Brown, M. Chiba, M.P. Chipperfield, J. de Grandpré, J.E. Dignon, J. Feichter, Ch. Genthon, W.L. Grose, P.S. Kasibhatla, I. Köhler, M.A. Kritz, K. Law, J.E. Penner, M. Ramonet, C.E. Reeves, D.A. Rotman, D.Z. Stockwell, P.F.J. Van Velthoven, G. Verver, O. Wild, H. Yang, P. Zimmermann, *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**, 5953.
- [200] B.E. Lehmann, M. Lehmann, A. Neftel, A. Gut, S.V. Tarakanov, *Geophys. Res. Lett.*, 1999, **26**, 607.
- [201] T.A. Przylibski, J. Piasecki, *Kras i Speleologia*, 1998, **9** (XVIII), 179.
- [202] M. Hoyos, V. Soler, J.C. Canaveras, S. Sánchez-Moral, E. Sanz-Rubio, *Environ. Geol.*, 1998, **33**, 231.
- [203] S. Sánchez-Moral, V. Soler, J.C. Canaveras, E. Sanz-Rubio, R. Van Grieken, K. Gysels, *Sci. Total Environ.*, 1999, **243/244**, 67.
- [204] J. W. Kochański, *Probl. Uzdrowiskowe*, 1978, z. 4 (126), 47.
- [205] I. Kobal, A. Renier, *Health Phys.*, 1987, **53**, 307.
- [206] T. Rudnicki, Z. Wysocki, *Probl. Uzdrowiskowe*, 1987, z. 7-8 (237/238), 115.
- [207] *Tymczasowa instrukcja stosowania naturalnych tworzyw balneoterapeutycznych zawierających Radon - 222 i pochodne*. Instytut Medycyny Uzdrowiskowej, Poznań 1988.
- [208] I. Ponikowska, J. Wałczak-Sielicka, T. Latour, T. Łaukajtys, *Medycyna uzdrowiskowa w zarysie*. „Watext's”, Warszawa 1995.
- [209] J. Papierkowski, *Probl. Uzdrowiskowe*, 1969, z. 3(45), 65.
- [210] D. Sas, O. Navrátil, P. Sládek, J. Surý, J. Štelcl, J. Zimák, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brun.*, 1998, **25**, 37.
- [211] J. Štelcl, J. Zimák, O. Navrátil, P. Sládek, D. Sas, *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brun.*, 1998, **25**, 47.
- [212] J. Peńsko, K. Pachocki, Z. Różycki, T. Majle, B. Gorzkowski, E. Wilejczyk, *Roczn. PZH*, 1998, **49**, 189.
- [213] A. Bolewski, A. Manecki, *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo PAE, Warszawa 1993.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 lutego 2002

**SZYBKIE I EKONOMICZNE METODY EKSTRAKCJI
PESTYCYDÓW Z PRODUKTÓW
ŻYWNOŚCIOWYCH**

RAPID AND ECONOMICAL METHODS OF
EXTRACTION OF PESTICIDES IN FOOD

Alfred Błaszczak, Jan Jasiczak

*Wydział Towaroznawstwa
Akademia Ekonomiczna w Poznaniu
Aleja Niepodległości 10, 60-967 Poznań
e-mail: fredb@main.amu.edu.pl
jasiczak@po.onet.pl*

Abstract

Wstęp

Metody ekstrakcji pozostałości pestycydów z próbek żywności

- a) Ekstrakcja do fazy stałej, SPE (ang. *Solid Phase Extraction*)
- b) Mikroekstrakcja do fazy stałej, SPME (ang. *Solid Phase Micro-extraction*)
- c) Ekstrakcja nadkrytyczna, SFE (ang. *Supercritical Fluid Extraction*)
- d) Jednoczesna homogenizacja i ekstrakcja z próbki stałej, MSPD (ang. *Matrix Solid Phase Dispersion*)

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Jan Jasiczak urodził się w 1946 roku. Jest absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracę doktorską z zakresu chemii kortykosteroidów obronił w roku 1975 na UAM. W roku 1989 uzyskał stopień doktora habilitowanego w zakresie chemii izoprenoidów na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu. W roku 2002 otrzymał tytuł naukowy profesora. Od ukończenia studiów pracuje na Wydziale Towaroznawstwa Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, obecnie jest kierownikiem Katedry Chemii Produktów Naturalnych na tym wydziale. Od roku 1999 jest Dziekanem tego wydziału, od marca 2000 roku koordynatorem zespołu ds. wdrożenia na tym wydziale systemu zarządzania jakością według międzynarodowych standardów ISO 9000. Wydział Towaroznawstwa w dniu 5 czerwca 2001 roku otrzymał jako pierwszy wydział uczelni wyższej w Polsce certyfiakt ISO 9001:2000, wydany przez znaną międzynarodową jednostkę certyfikującą – Der Norske Veritas (DNV).

Uprawiana tematyka naukowa: chemorecepcja smaków, analiza żywności, zarządzanie jakością w aspekcie Total Quality Management i Good Laboratory Practice.

Alfred Błaszczak urodził się w Koźminie w 1972 roku. Studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu ukończył w roku 1996. Pracę doktorską z zakresu chemii organicznej i spektrometrii masowej obronił w roku 2000 na UAM. Obecnie pracuje na Wydziale Towaroznawstwa Akademii Ekonomicznej w Poznaniu. Głównym przedmiotem jego zainteresowań badawczych jest analiza zanieczyszczeń żywności. Obecnie przebywa na stażu naukowym w Forschungszentrum Karlsruhe w Instytucie Nanotechnologii pod kierunkiem noblisty J.M. Lehna.

ABSTRACT

Food analysis is very important for the evaluation of the nutritional value and quality of fresh and processed products, and for monitoring food additives and other toxic contaminations.

Sample preparation such as extraction, concentration and isolation of analytes, greatly influences the reliable and accurate analysis of food. Currently there are some techniques of sample preparation such as SPE, SPME, MSPD, SFE, which have the following characteristic features:

- Speed
- Reduced labor
- Better recoveries
- Improved sample-to-sample consistency
- Significantly reduced solvent consumption and waste
- Ruggedness and reliability.

Solid-Phase Extraction (SPE) is a rapid and sensitive sample preparation technique, whose use has considerably increased within the last decade. This emerging technology has successfully replaced many tedious conventional methods of isolation and extraction of various chemicals in food (for example pesticide residues, tab. 1). Sample preparation and concentration via SPE can be achieved in a one-step extraction, and the methodology is appropriate for isolating trace amounts of chemical compounds from complex matrices such as food.

Solid-Phase Microextraction (SPME) is a new sample preparation technique using a fused-silica fibre that is coated on the outside with an appropriate stationary phase [30, 31]. This technique has been successfully applied in the analysis of pesticides in food (tab. 2).

Supercritical Fluid Extraction (SFE) is sample preparation technique, which does not use organic solvents for trapping and for washing out of analytes. SFE usually with carbon dioxide and often with a modifier, is a rapid, selective and convenient method for sample clean-up in environmental analysis. In the past decade, SFE has been applied successfully to the extraction of a variety of organic compounds, e.g. pesticides from herbs [66], food [27] and agricultural samples [1]. Three inter-related factors influence analyte recovery in SFE: solubility in the fluid, diffusion through the matrix and adsorption in the matrix.

Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD), a patented process for the simultaneous disruption and extraction of solid and semi-solid samples, was first reported in 1989 [72]. Since that time, MSPD has found application in numerous fields, but has proved to be particularly applicable for the analysis of drugs, pesticides and other components in food. MSPD enables complete fractionation of the sample matrix components as well as selective elution of a single compound or several classes of compounds from the same sample. The method has been applied to the isolation of pesticides from animal tissues, fruit, vegetables and other matrices (tab. 4).

WSTĘP

Dynamiczny rozwój przemysłu spożywczego, konkurencja, jak również wzrastająca świadomość i wymagania konsumenta sprawiły, że w ostatnich latach wzrosło zainteresowanie produkcją tzw. bezpiecznej żywności, o dobrej gwarantowanej jakości. W związku z tym zaistniała konieczność prowadzenia szybkich analiz zagrożeń mikrobiologicznych, chemicznych i fizycznych. Monitoring zanieczyszczeń chemicznych dotyczy przede wszystkim analizy takich substancji jak: mikotoksyny, aminy biogenne, dioksyny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje promiotwórcze, pestycydy itp.

Pestycydy jako środki szkodnikobójcze stosuje się na wielką skalę od ponad 50. lat w uprawie, przechowywaniu, ochronie i transporcie roślin i ich produktów. W produkcji żywności istnieje możliwość zetknięcia się surowców ze środkami ochrony roślin, bezpośrednio lub pośrednio na różnych etapach ich produkcji, transportu czy magazynowania. Pestycydy są biologicznie czynnymi substancjami chemicznymi mogącymi stwarzać istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Z tej przyczyny istotny jest ich monitoring w produktach żywnościowych.

Pierwszym i bardzo ważnym etapem analizy substancji toksycznych w żywności, m.in. pestycydów, jest przygotowanie próbki. Etap ten decyduje w dużym stopniu o wiarygodności i dokładności wyników analizy. W klasycznych metodach przygotowania próbki ponad 80% czasu analizy przeznaczony jest na: ekstrakcję, zateżnienie, frakcjonowanie i wyodrębnianie analitów. Poza tym metody te charakteryzuje:

- niski odzysk analitów,
- wysokie tło,
- wymagane duże ilości niszczących środowisko rozpuszczalników,
- czaso- i pracochłonność,
- problemy z emulsjami.

Dlatego też rozwój technik przygotowania próbek (ekstrakcji, zateżnienia, izolacji) zmierza obecnie w kierunku obniżenia granicy oznaczalności, ograniczenia pracochłonności i czasochłonności analizy, wyeliminowania lub zminimalizowania ilości używanych rozpuszczalników oraz w kierunku automatyzacji procesu analitycznego. W celu osiągnięcia szybkiej, wiarygodnej i ekonomicznej metody analizy próbek o złożonym składzie matryc, takich jak próbki żywnościowe, rozwinęło się w ostatnich latach kilka interesujących metod przygotowania próbek [2]. Należą do nich:

- Ekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Extraction* – SPE)
- Mikroekstrakcja do fazy stałej (ang. *Solid Phase Microextraction* – SPME)
- Ekstrakcja nadkrytyczna (ang. *Supercritical Fluid Extraction* – SFE)
- Jednoczesna homogenizacja i ekstrakcja z próbki stałej (ang. *Matrix Solid Phase Dispersion* – MSPD)

Pierwsze dwie metody, SPE oraz SPME stosuje się najczęściej do analizy ciekłych produktów żywnościowych [3, 4] np. soków owocowych, wina itp. Natomiast technika MSPD stosowana jest w analizie substancji stałych, częściowo stałych lub zawiesin np.

owoców, warzyw, mleka, tkanek mięsnych itp. Z kolei SFE stosuje się zarówno do analizy stałych produktów żywnościowych jak i ciekłych.

METODY EKSTRAKЦИИ PESTYCYDÓW Z PRODUKTÓW ŻYWNOSCIOWYCH

a) EKSTRAKCIJA DO FAZY STAŁEJ (SOLID PHASE EXTRACTION – SPE)

Metoda ekstrakcji do fazy stałej (SPE) została po raz pierwszy opisana już w 1976 r. przez Breitera i wsp. [5], a obecnie jest najszybciej rozwijającą się metodą przygotowania próbki [6, 7]. Sposób ten, w porównaniu z klasycznymi metodami ekstrakcji, oferuje wiele korzyści m.in. lepszą selektywność, zmniejszenie zużycia rozpuszczalników oraz większe bezpieczeństwo personelu laboratoryjnego. Poza tym w ostatnich latach opracowano automatyczne urządzenia (on line) do ekstrakcji do fazy stałej, zwiększające precyzję i efektywność metod analitycznych [8]. Główne cele tej techniki to ekstrakcja, oczyszczanie, wzbogacanie oraz wymiana rozpuszczalnika (np. wodnego na organiczny).

Ekstrakcja pozostałości pestycydów z żywności metodą SPE może być prowadzona:

- pośrednio – pierwszym etapem analizy jest klasyczna ekstrakcja w układzie ciało stałe–ciecz lub ciecz–ciecz. Następnie wykonuje się ekstrakcję do fazy stałej (SPE) w celu usunięcia substancji przeszkadzających.
- bezpośrednio – ciekłe produkty żywnościowe są bezpośrednio наносzone na złożo sorbenta w kolumieście lub na dysk do SPE.

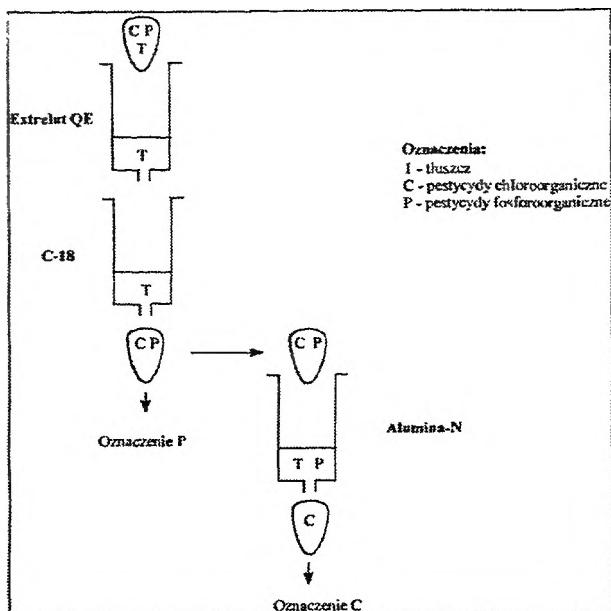
Ekstrakcja pestycydów z żywności jest najszybsza jeśli prowadzona jest w sposób bezpośredni, ale dotyczy to tylko ciekłych produktów żywnościowych. Należy również podkreślić, że zastosowanie techniki SPE jako etapu oczyszczania w klasycznej ekstrakcji w układzie ciało stałe–ciecz zdecydowanie przyspiesza analizę, zmniejsza zużycie rozpuszczalników oraz prowadzi do obniżenia granicy oznaczalności (wykrywalności).

Istnieją dwie metody przygotowania próbki z wykorzystaniem SPE w oznaczaniu pestycydów w produktach żywnościowych:

1. Adsorpcja substancji przeszkadzających, podczas gdy pestycydy przechodzą przez sorbent.
2. Adsorpcja pestycydów, podczas gdy substancje przeszkadzające przechodzą przez sorbent.

Wybór jednej z tych metod zależy od struktury cząsteczki pestycydu oraz natury analizowanej próbki, jak również od metody rozdzielania i detekcji. Większość metod izolacji pestycydów z żywności wykorzystuje metodę pierwszą, w której przeszkadzające substancje zatrzymywane są na sorbencie, a pestycydy zbierane są w kolejnych frakcjach. Typowymi substancjami przeszkadzającymi w analizie pro-

duktów żywnościowych są tłuszcze, woski, cukry, barwniki, oleje oraz różnego rodzaju aniony.



Rys. 1. Tandem kolumnieek SPE stosowany w ekstrakcji pestycydów z olei jadalnych [3]

Często w analizie pozostałości pestycydów w żywności istnieje potrzeba stosowania kilku rodzajów kolumnieek SPE. Na przykład Gillespie i wsp. [9] zastosowali zarówno kolumnieki SPE Extrelut QE, C18 jak i Alumina-N w analizie mieszaniny insektycydów (fosforo- i chloroorganicznych) z próbek tłuszczu (masła) oraz olei jadalnych (słonecznikowy, sojowy, kukurydziany) (rys. 1).

Obecnie w handlu znajduje się wiele rodzajów faz stacjonarnych pokrywających nośnik w kolumniece SPE, stosowanych w analizie pestycydów w próbkach żywności (tab. 1). Podstawą budowy większości nośników jest żel krzemionkowy lub materiał polimerowy. Żel krzemionkowy może być modyfikowany różnymi grupami np. aminopropylowymi (NH_2), oktadecylowymi (C18). Wszystkie stosowane wypełniacze kolumnieek w metodzie SPE w zależności od charakteru oddziaływań można podzielić na:

- SPE z fazą normalną np. NH_2 , Diol, SI, Florisil, Alumina-N
- SPE z fazą odwróconą np. C18, C8
- SPE z fazą jonowymienną np. SCX, TSC

Tabela 1. Przykłady zastosowań metody SPE w analizie pestycydów w produktach żywnościowych

Matryca	Rodzaj fazy stacjonarnej	Rodzaj oddziaływań z analitami	Metoda detekcji	Lit.
wino	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD GC-NPD	[10]
	C8 (oktyl)	hydrofobowe	HPLC/DAD	[12]
	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	[20]
	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[29]
owoce, warzywa	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	[11]
owoce	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	HPLC/UV	[15]
	SI (krzemionka)	wiązanie wodorowe		
warzywa	SI (krzemionka)	wiązanie wodorowe	HPLC/DAD	[16]
owoce, warzywa	Diol	wiązanie wodorowe	HPLC/UV	[8]
owoce, warzywa	SCX (benzenosulfonylopropyl)	kationowymienne	GC-NPD	[18]
warzywa	SDB (kopolimer styren/diwinylobenzen)	hydrofobowe	LC-MS	[19]
warzywa	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[25]
warzywa	SI (krzemionka)	wiązanie wodorowe		
	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
warzywa	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[27]
	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
zboża	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-FPD	[13]
	NH ₂ (aminopropyl)	wiązanie wodorowe	GC-ECD HPLC	
zboża, wino, warzywa, owoce	SI (krzemionka)	wiązanie wodorowe	HPLC/UV	[17]
zboża, owoce, warzywa	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[14]
	QMA	jonowymienne		
	NH ₂ (aminopropyl)	wiązanie wodorowe		
ryby	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[23]
	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
krewetki, ryby	PRS (sulfonopropyl)	kationowymienne	GC-MS	[21]
	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	
żywność dla dzieci: owoce, warzywa	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-MS	[22]
masło, oleje jadalne	QE (diatomit)	hydrofobowe	GC-FPD	[9]
	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	
	Alumina-N (tlenek glinu)	wiązanie wodorowe		
oleje roślinne	Chrom (kopolimer styren/diwinylobenzen)	wiązanie wodorowe	GC-ECD GC-MS	[24]
	FL (Florisol)			
rośliny jadalne	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	[26]
	FL (Florisol)	wiązanie wodorowe		
mleko	C18 (oktadecyl)	hydrofobowe	GC-ECD	[28]
	GCB (graphitized carbon black)	hydrofobowe	GC-FPD	

Ekstrakcja na ciele stałym przebiega w następujących etapach:

1. Przygotowanie złoża sorbentu w kolumnie poprzez przemywanie go odpowiednim rozpuszczalnikiem (najczęściej metanolem a następnie wodą). Ostatnio w sprzedaży pojawiły się kolumny do SPE (np. Varian's abselut Nexus), które nie wymagają przygotowania sorbentu.

2. Nanoszenie próbki na złożo sorbenta w kolumnie.

3. Wymywanie substancji przeszkadzających lub analitu z kolumny. Wymywanie substancji przeszkadzających zaabsorbowanych w złożu dokonuje się najczęściej za pomocą rozpuszczalników organicznych lub za pomocą desorpcji termicznej (zdesorbowane substancje wraz z gazem nośnym wprowadza się bezpośrednio do chromatografu gazowego).

Wyodrębnienie substancji z matrycy ciekłej metodą SPE nie posiada wad występujących w ekstrakcji w układzie ciecz–ciecz i umożliwia uzyskanie lepszych wyników przy wydzieleniu i wzbogacaniu analizowanych substancji.

b) MIKROEKSTRAKCYJA DO FAZY STACJONARNEJ (SOLID PHASE MICROEXTRACTION–SPME)

Metoda mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME) została opracowana przez Pawliszyna i wsp. w 1990 roku [30, 31]. Jest to sposób przygotowania próbki wykorzystujący włókno krzemowe pokryte warstwą fazy stacjonarnej lub porowatego sorbentu (Rys. 2). Analit zawarty w próbce jest bezpośrednio ekstrahowany i wzbogacany w fazie stacjonarnej włókna. Metoda ta skraca czas przygotowania próbki nawet do 70%, zmniejsza zużycie rozpuszczalników oraz prowadzi do obniżenia granicy oznaczalności [30, 32–37]. Może być wykorzystywana w połączeniu z chromatografią gazową (GC, GC/MS) oraz cieczową (HPLC, LC/MS).

Podstawy teoretyczne metody SPME

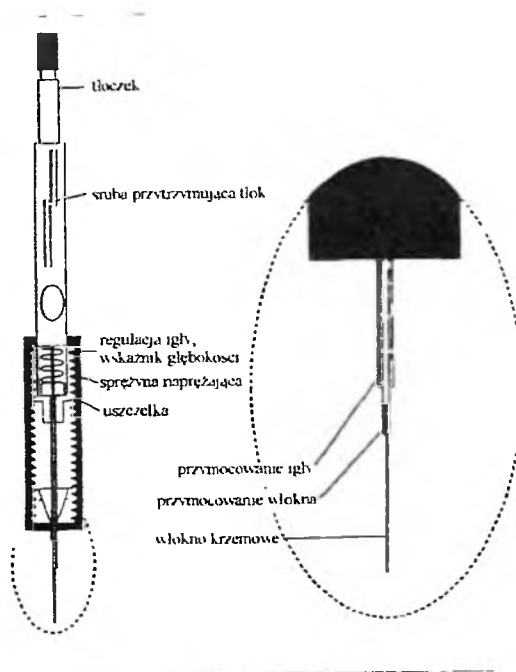
Podstawą metody SPME jest podział analitów pomiędzy ciekłą próbką a filmem fazy stacjonarnej lub warstwą porowatego sorbentu na włóknie. Matematyczny model dynamiki procesu absorpcji został przedstawiony przez Louch i wsp. [38]. Ilość analitu absorbowanego przez fazę polimerową w stanie równowagi jest proporcjonalna do stężenia w roztworze wodnym i określona poprzez współczynnik podziału K_{fs} .

$$n = \frac{K_{fs} V_f C_0 V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

Gdzie:

- n – liczb moli analitu zaabsorbowanego przez fazę stacjonarną,
- K_b – współczynnik podziału pomiędzy fazą stacjonarną a ciekłą,
- V_s i V_l – objętości fazy stacjonarnej i próbki,
- C_0 – początkowe stężenie analitu w fazie ciekłej.

Louch i wsp. [38] wykazali, że w przypadku gdy $V_s \gg K_b V_l$ ilość analitu zaabsorbowanego przez fazę stacjonarną wynosi: $n = K_b V_s C_0$ i nie jest powiązana z objętością próbki. Istnieje zatem liniowa zależność pomiędzy stężeniem analitów w próbce a ilością zaabsorbowaną przez włókno. Louch i wsp. [38] założyli, że dynamika procesu ekstrakcji i tym samym czasy trwania ekstrakcji są procesami kontrolowanymi przez dyfuzję. Obliczona na podstawie drugiego prawa Fick's, krzywa czasu ekstrakcji dla próby idealnie mieszanej oraz dla próby nie mieszanej wykazała, że doskonale mieszanie próby przyspiesza osiągnięcie stanu równowagi, natomiast próba nie mieszana wymaga znacznie dłuższego okresu czasu na osiągnięcie stanu równowagi.



Rys. 2. Urządzenie stosowane w SPME wyprodukowane przez Supelco. Rysunek zaczerpnięto z [26]

Rodzaje faz stacjonarnych stosowanych w metodzie SPME

Obecnie w handlu istnieje kilka typów powlekanych włókien stosowanych w metodzie SPME. Dla substancji organicznych stosuje się zasadę „podobne roz-

puszcza podobne”. W związku z tym powinowactwo włókna do analitu zależy generalnie od polarności oraz masy cząsteczkowej analitu [32]. Na przykład niepolarne włókno polidimetylosiloksanowe (PDMS) preferowane jest do ekstrakcji analitów niepolarnych i o małej masie cząsteczkowej. Natomiast bardziej polarne włókno poliakrylowe (PA) stosowane jest w przypadku bardzo polarnych substancji. Natomiast grubość filmu w SPME generalnie decyduje o pojemności włókna (ilość zaabsorbowanych analitów). Redukcja grubości filmu np. PDMS z 100 μm do 7 μm powoduje zwiększenie jego stabilności w wyższych temperaturach, co pozwala na analizę substancji o wyższej temperaturze wrzenia.

Optymalizacja warunków SPME

Ilość ekstrahowanego analitu na włóknie urządzenia SPME zależy nie tylko od polarności i grubości fazy stacjonarnej, ale również od czasu trwania ekstrakcji oraz od stężenia analitu w próbce. Poza tym, proces ekstrakcji może być również zoptymalizowany poprzez mieszanie próbki, dodatek soli, zmianę pH i temperatury. Czas trwania ekstrakcji zależy głównie od szybkości mieszania próbki i współczynnika podziału analitu pomiędzy włóknom a matrycą próbki.

Mieszanie przyspiesza przejście analitów z próbki do fazy stacjonarnej włókna. Chociaż czas osiągnięcia równowagi maleje progresywnie wraz z wzrastającą szybkością mieszania, to niekontrolowane szybsze mieszanie i związana z tym zwiększona prędkość rotowania może spowodować zmianę w czasie ustalenia się równowagi i mniejszą dokładność pomiaru. Oczywiście efektywność ekstrakcji można poprawić dodając do próbki soli np. NaCl , K_2CO_3 .

Forma analitu obecna w próbce zależna jest głównie od pH matrycy, która wpływa na efektywność procesu ekstrakcji. Matryca próbki zakwaszana jest w przypadku ekstrakcji analitów kwasowych i alkalizowana dla analitów zasadowych. W metodzie DI-SPME kontakt włókna z wysokim lub niskim pH powoduje szybsze zniszczenie powłoki polimerowej.

W celu zwiększenia stężenia analitu w fazie gazowej w metodzie HS-SPME próbkę podgrzewa się. Wzrost temperatury powoduje przyspieszenie procesu ekstrakcji i jednocześnie zmniejsza stałą rozdziału. Dlatego w celu osiągnięcia zadowalającej czułości i czasu trwania ekstrakcji należy zastosować optymalną temperaturę.

Innymi ważnymi czynnikami mającymi wpływ na proces ekstrakcji techniką SPME są: rozmiar fiołki oraz objętość próbki. Dlatego też parametry te podczas całego procesu analitycznego powinny być identyczne.

Tabela 2. Metody SPME stosowane w analizie pestycydów w produktach żywnościowych

Rodzaj włókna*	Rodzaj techniki	Temp. ekstrakcji [°C]	Czas trwania ekstrakcji [min]	Sól	Temp. desorpcji	Matryca	Metoda detekcji	Lit.
30, 100 µm PDMS	DI	–	30		250	wino	GC-MS	[42]
65 µm CW/DVB	HS	–	30	NaCl	230	wino	GC-FID GC-NPD	[43]
100 µm PDMS	DI	–	30	MgSO ₄	250	wino	GC-MS	[44]
100 µm PDMS	DI	30	120	NaCl	260-270	miód	GC-ECD	[45]
100 µm PDMS	DI	25	50	–	250	ziemniaki, miód	GC-MS	[46]
100 µm PDMS	HS	25	5	–	250	warzywa	GC-MS	[47]
100 µm PDMS	DI	Temp. pokojowa	45	–	270	truskawki	GC-MS	[48]
100 µm PDMS	DI	25	30	NaCl	260	soki owocowe	GC-MS	[49]
100 µm PDMS	DI		90	–	270	warzywa owoce	GC-FPD	[50]
100 µm PDMS 65 µm PDMS/DVB 65 µm CW/DVB 85 µm PA	DI	Temp. pokojowa	20	–	250	owoce, soki owocowe	GC-FPD	[51]
60 µm PDMS/DVB	DI	Temp. pokojowa	45	–	–	truskawki	HPLC-DAD	[52]

* PA – poliakrylowe, PDMS – polidimetylosiloksanowe, CW – carbowax, DVB – diwinylobenzenowe

Optymalizacja desorpcji

Efektywność termicznej desorpcji analitu z fazy stacjonarnej włókna w komorze nastrzykowej próbki w aparacie GC zależy od lotności analitu, grubości powłoki włókna, głębokości wstrzyknięcia, temperatury dozownika oraz czasu desorpcji. Generalnie, optymalna temperatura desorpcji w przybliżeniu równa się temperaturze wrzenia analitów lotnych. Czas desorpcji zależy od temperatury komory nastrzykowej oraz natężenie przepływu strumienia gazu wokół włókna.

W przypadku połączenia metod SPME z HPLC desorpcja, czyli usuwania analitów z włókna: zachodzi na drodze desorpcji dynamicznej i statycznej. W desorpcji dynamicznej anality usuwane są przez poruszający się strumień fazy ruchomej. Natomiast w desorpcji statycznej włókno zanurza się na pewien czas w fazie ruchomej lub w rozpuszczalniku przed wstrzyknięciem na kolumnę HPLC. Metoda desorpcji statycznej stosowana jest w przypadku silnej adsorpcji analitów na włóknie. Istnieje jeszcze inna metoda SPME, zaprojektowana dla chromatografu cieczowego (LC

i LC-MS). W tej metodzie zamiast włókna wykorzystywana jest rurkowa, krzemionkowa kolumna kapilarna. Anality organiczne w próbkach ciekłych ekstrahowane są bezpośrednio z próbki do wewnętrznej fazy stałej kolumny kapilarnej, a następnie desorbowane poprzez poruszający się strumień fazy ruchomej lub statyczną desorpcję rozpuszczalnikiem (w przypadku silniejszej absorpcji analitów w kolumnie kapilarnej).

Boyd-Boland i Pawliszyn [41] rozwinęli metodę HS-SPME w dla oznaczenia 22 herbicydów w próbkach wina. Natomiast Gandini, Riguzzi [42] zastosowali tą samą technikę w celu wykrycia metyloizotiocyanianu, stosowanego legalnie jako odczynnik antyfermentacyjny w winach. W celu określenia pozostałości pestycydów w winie użyto również metody DI-SPME w połączeniu z GC MS [43, 44]. Natomiast Jimenez i wsp. [45] użyli techniki DI-SPME do ekstrakcji 21 pestycydów z różnych miódów.

Wykorzystując metodę SPME sprzężoną z GC/MS analizowano również pozostałości pestycydów w warzywach i owocach [46–48]. Yang i wsp. [49] rozwinęli metodę automatyczną DI-SPME-GC-MS w celu oznaczania pozostałości pestycydów w sokach owocowych. Chen i wsp. [50] oraz Simplicio i Boas [51] wykorzystali metodę DI-SPME-GC-FPD do oznaczania pestycydów fosforoorganicznych w produktach roślinnych spożywanych przez człowieka i napojach owocowych. Metoda ta wykazywała dobrą selektywność, odtwarzalność, a wykrywalność była poniżej 2 µg/kg.

Główne korzyści wynikające ze stosowania metody SPME w analizie pestycydów w próbkach żywności to:

- Ekstrakcja prowadzona bez użycia rozpuszczalników;
- Bardzo prosta i szybka metoda;
- Bardzo czuła i selektywna metoda w połączeniu z GC-MS;
- Z reguły matryca nie wpływa na czułość, jeśli standardowe parametry takie jak siła jonowa i pH są kontrolowane;
- Wymaga stosowania bardzo małych próbek od 1 do 10 ml;
- Włókna mogą być wielokrotnie stosowane, w przeciwieństwie do metody SPE.

c) EKSTRAKCJA NADKRYTYCZNA (SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION – SFE)

Ekstrakcja nadkrytyczna, której gwałtowny rozwój nastąpił w latach 70 [53], jest to szybka metoda ekstrakcji analitów z materiałów stałych i ciekłych. Obecnie stosowana jest do ekstrakcji wielu różnych analitów m.in. pestycydów z próbek żywności (tab. 3), środowiskowych, tkanek zwierzęcych oraz preparatów farmaceutycznych. Główne korzyści SFE w stosunku do klasycznej ekstrakcji cieczowej wynikają z tego, że takie właściwości rozpuszczalnika jak gęstość, rozpuszczalność, lepkość oraz stała dyfuzji są kontrolowane poprzez zmianę ciśnienia i temperatury. Prowadzi to do większej selektywności procesu ekstrakcji, szybkiego przenikania

masy oraz większej prędkości przepływu w porównaniu z ekstrakcją cieczową. Rozdział rozpuszczalnika od substancji rozpuszczonej jest bardzo łatwo osiągalny poprzez dekompresację, jako że rozpuszczalnik zwykle w temperaturze otoczenia występuje w postaci gazowej. Ekstrakcja może być prowadzona w systemie zarówno off-line jak i on-line, sprzężona z GC, LC oraz SFC (chromatografia w obszarze nadkrytycznym). Do tej pory tlenek węgla(IV) jest najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji nadkrytycznej ze względu na jego dogodne parametry krytyczne [54], brak toksyczności, niską cenę oraz nie palność. Stosowany jest zarówno do ekstrakcji substancji nie polarnych jak również analitów polarnych poprzez dodatek odpowiednich polarnych modyfikatorów [55] np. metanolu, acetonitrylu.

Tabela 3. Zastosowanie metody SFE w oznaczaniu pestycydów w próbkach żywności

Matryca	Metoda detekcji	Lit.
żywność dla dzieci: owoce, warzywa, kurczak	GC-MS ELISA	[22]
papryka	GC-MS, HPLC	[57]
ryż, zbożc, trzcina cukrowa	GC-MS, MEKC	[1]
mięso drobiowc, jajka	HPLC	[58]
zioła, ryby, warzywa	GC-MS, GC-ECD	[59]
owoce, warzywa	HPLC-UV	[60]
warzywa	GC-FPD	[64]
owoce, warzywa	GC-MS	[67]
owoce, warzywa	GC-MS, LC-MS	[68]
trzcina cukrowa, pomarańcze	HRGC-ECD	[61]
czosnek	GC-ECD	[62]
mięso, tłuszcz	GC-NPD, GC-ECD	[63]
zboża	HPLC-UV	[65]
zboża	HPLC-UV, HPLC-FL GC-MS, GC-FPD, GC-ECD, GC-FTD	[66]
pszenica, kukurydza	GC-MS, GC-FP	[69]
trzcina cukrowa, winogrona	HRGC-ECD	[70]
masło, sery, ciastka	GC-MS	[71]

Podstawowe elementy zestawu aparaturowego do metody SFE to:

- źródło tlenu węgla(IV) wysokiej czystości,
- źródło organicznych modyfikatorów wysokiej czystości,
- dwie pompy tłokowe,
- podgrzewacz naczyń ekstrakcyjnego,
- odpowiednie naczynie zbierające anality,
- urządzenie kontrolujące.

Trzy zależne wpływają na odzysk analitów w metodzie SFE [56]:

- rozpuszczalność analitów w stosowanym rozpuszczalniku,
- dyfuzja poprzez matrycę,
- adsorpcja w matrycy.

Ekstrakcja pozostałości pestycydów z próbek ciekłych żywności metodą SFE może być prowadzona:

- bezpośrednio – próbka cieczą jest umieszczana bezpośrednio w komorze ekstrakcyjnej;
- pośrednio – próbka cieczą jest początkowo eluowana przez kolumnkę SPE, a następnie sorbent z analitami przenoszony jest do komory ekstrakcyjnej.

Pomimo, że urządzenia do ekstrakcji nadkrytycznej są bardzo drogie to jednak oznaczanie pestycydów w produktach żywnościowych zaliczane jest do ekonomicznych technik ekstrakcji, ze względu na:

- krótki czas prowadzenia procesu ekstrakcji;
- wyeliminowanie ciekłych, toksycznych rozpuszczalników;
- brak odpadów;
- łatwość tworzenia zestawów on-line z chromatografami.

d) JEDNOCZESNA HOMOGENIZACJA I EKSTRAKCJA Z PRÓBKII STAŁEJ (*MATRIX SOLID PHASE DISPERSION – MSPD*)

Sposób przygotowania próbki w metodzie MSPD polega na jednoczesnym rozdrobnieniu i ekstrakcji z ciał stałych lub częściowo stałych, przedstawiony po raz pierwszy w 1989 r. przez Barkera i wsp. [72]. Obecnie metoda ta stosowana jest głównie do analizy zanieczyszczeń żywności oraz w badaniach próbek biologicznych (np. tkanki roślinne i zwierzęce) i łączy kilka pokrewnych technik analitycznych, w których następuje jednoczesne rozdrobnienie próbki i powstawanie materiału chromatograficznego [73–79]. Metoda MSPD polega na zmieszaniu i roztrąceniu zawiesiny, ciała stałego lub częściowo stałej próbki z nośnikiem będącym jednocześnie materiałem ściernym (na powierzchni którego występuje faza organiczna np. oktadecylosilyl C_{18}). Faza organiczna znajdująca się na powierzchni materiału ściernego działa jak rozpuszczalnik, który rozpuszcza i rozprasza składniki próbki. W ten sposób następuje rozproszenie próbki na powierzchni nośnika i zwiększenie jej powierzchni w procesie ekstrakcji. Można oczekiwać, że składniki próbki w zależności od polarności będą rozproszone albo w niepolarniej fazie organicznej albo w polarnej fazie krzemionkowej nośnika.

- metoda ta wymaga użycia prostych urządzeń i może być łatwo i szybko stosowana zarówno w laboratorium jak i w terenie

Technika MSPD znajduje coraz większe zastosowanie w analizie pozostałości pestycydów w produktach żywnościowych (tab. 4) ze względu na dużą szybkość wykonania analizy, zmniejszenie zużycia rozpuszczalników oraz stosowanie bardzo prostych i łatwych w obsłudze urządzeń. W jednym etapie następuje tu ekstrakcja, oczyszczanie i wyodrębnianie pestycydów.

Tabela 4. Zastosowanie metody MSPD w analizie pestycydów zawartych w produktach żywnościowych

Matryca	Metoda detekcji	Lit.
owoce cytrusowe	LC-MS	[80]
owoce cytrusowe	HPLC-UV	[84]
owoce cytrusowe	GC-MS	[86]
pomarańcze	GC-MS	[88]
owoce, warzywa	LC-MS	[81]
owoce, warzywa	GC-MS	[25]
owoce, warzywa	GC-ECD GC-MS	[85]
owoce, warzywa	GC-ECD GC-NPD GC-FPD GC-MS	[89]
warzywa	GC-MS GC-ECD	[87]
warzywa	GC-ECD	[93]
mleko	GC-MS	[83]
ryby	LC-MS	[82]
ryby	GC-MS	[90-92]

Tabela 5. Porównanie omawianych metod ekstrakcji [94, 95]

Technika ekstrakcji	Matryca	Wielkość próbki [g]	Ilość rozpuszczaln. [ml]	Czułość techniki	Czas przyg. próby [min]	Stopień automatyzacji	Zakres analizowanych prób			
							gazowe	lotne	częściowo lotne	nie-lotne
SPE	L	0,1-10 ^a	10-20 ^a	ppb	15-30	całkowity		----	-----	-----
SPME	G/L/S	0,1-10	–	ppt	5-15	częściowy		-----	---	
SFE	L/S	0,1-10	10-20 ^b	ppb	10-60	całkowity		---	-----	-----
MSPD	S	-0,5	5-10	ppb	30-60	brak		-----	-----	-----
							-100 0 100 200 300 400 Temperatura wrzenia [°C]			

G-gaz, L-ciecz, S-ciało stałe; ^a jeśli kolumnienki SPE stosowane są w metodzie bezpośredniej (ciepłe produkty są bezpośrednio nanoszone na złożo sorbenta), ^b jeśli rozpuszczalnik organiczny stosowany jest jako modyfikator w celu zwiększenia polarności CO₂

PODSUMOWANIE

Analiza pozostałości pestycydów w żywności jest szczególnie ważna ze względu na bezpieczeństwo konsumenta. W związku z tym, w ostatnich latach pojawiło się wiele innowacji dotyczących procesów analitycznych, które mają zastosowanie w ekstrakcji zanieczyszczeń żywności. Starsze, klasyczne metody ekstrakcji pozostałości pestycydów z produktów żywnościowych, zastępuje się szybszymi, oszczędniejszymi i bardziej wiarygodnymi technikami, takimi jak SPE, SPME, SFE oraz MSPD. Nowsze techniki ekstrakcji zasługują na szczególną uwagę również z wielu innych względów. Przede wszystkim, dzięki ograniczeniu zużycia rozpuszczalników, są one przyjazne środowisku. Podkreślić należy również fakt, iż nie wymagają one stosowania skomplikowanych, drogich urządzeń (z wyjątkiem techniki SFE) oraz są proste w użyciu.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F.M. Lancas, S.R. Rissato, M.S. Galhiane, *Chromatographia*, 1999, **50**, 35.
- [2] J. Namieśnik, W. Wardencki, *J. High Resol. Chromatogr.*, 2000, **23**, 297.
- [3] H.H. Jeleń, K. Włazły, E. Wąsowicz, E. Kamiński, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 1469.
- [4] H.H. Jeleń, M. Obuchowska, R. Zawirska-Wojtasiak, E. Wąsowicz, *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 2360.
- [5] J. Breiter, R. Helger, H. Lang, *Forens. Sci.*, 1976, **7**, 131.
- [6] I. Liska, *J. Chromatogr. A*, 2000, **885**, 3.
- [7] J. Nawrocki, I. Kalkowska, A. Dąbrowska, *J. Chromatogr. A*, 1996, **749**, 157.
- [8] M. Hiemstra, J.A. Joosten, A. De Kok, *J. AOAC Int.*, 1995, **78**, 1267.
- [9] A.M. Gillespie, S.L. Daly, D.M. Gilvydis, F. Schneider, S.M. Walters, *J. AOAC Int.*, 1995, **78**, 431.
- [10] Y. Saito, A. Yamamoto, S. Kodama, M. Ohto, A. Matsunaga, *J. Food Hyd. Soc. Jpn.*, 2000, **41**, 321.
- [11] F.J. Schenck, M.K. Hennessy, *J. Liq. Chromatogr.*, 1993, **16**, 755.
- [12] P. Cabras, C. Tuberoso, M. Melis, M.G. Martini, *J. Agric. Food Chem.*, 1992, **40**, 817.
- [13] S.M. Lee, M.L. Papathakis, H.M.C. Feng, G.F. Hunter, J.E. Carr, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991, **339**, 376.
- [14] T. Cairus, M.A. Luke, K.S. Chin, D. Navarro, E. Siegmund, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1993, **7**, 1070.
- [15] F.J. Schenck, M.K. Hennessy, *J. Liq. Chromatogr.*, 1993, **16**, 755.
- [16] J.I. Mora, M.A. Goicolea, R.J. Barrio, Z. Gomez de Balugera, *J. Liq. Chromatogr.*, 1995, **18**, 3243.
- [17] S.D. Regis-Rolle, G.M. Bauville, *Pest. Sci.*, 1993, **37**, 273.
- [18] J.R. Pardue, *J. AOAC Int.*, 1995, **78**, 856.
- [19] E.A. Hogendoorn, K. Westhuis, E. Dijkman, E.A.G. Heusinkvela, P. Chamraskul, P. Biadul, R.A. Baumann, A.A. Cornelese, M.A. van der Linden, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2000, **78**, 67.
- [20] Y. Saito, A. Yamamoto, S. Kodama, M. Ohto, A. Matsunaga, *J. Food Hyd. Soc. Jpn.*, 2000, **41**, 321.
- [21] A.P. Pfening, J.E. Roybal, H.S. Rupp, S.B. Turnipseed, S.A. Gonzales, J.A. Hurlbut, *J. AOAC Int.*, 2000, **83**, 26.
- [22] J.C. Chuang, M.A. Pollard, M. Misita, J.M. Van Emon, *Anal. Chim. Acta*, 1999, **399**, 135.
- [23] R.A. Doong, C.Y. Lee, *Analyst.*, 1999, **124**, 1287.
- [24] G. Niessner, W. Buchberger, R. Eckerstorfer, *J. Chromatogr. A*, 1999, **846**, 341.

- [25] H.S. Dorea, F.M. Lancas, J. Microcolumn Sep., 1999, **11**, 367.
- [26] C.M. Lino, M.I.N. Dasilveira, J. Chromatogr. A, 1997, **769**, 275.
- [27] M. Kawasaki, T. Inoue, K. Fukuhara, S. Uchiyama, J. Food Hyg. Soc. Jpn., 1999, **40**, 382.
- [28] F.J. Schenck, J. Casanova, J. Environ. Sci. Health Part B - Pestic. Contam. Agric. Wastes., 1999, **34**, 349.
- [29] G.J. Soleas, J. Yan, K. Hom, D.M. Goldberg, J. Chromatogr. A, 2000, **882**, 205.
- [30] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Anal. Chem., 1990, **62**, 2145.
- [31] Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn, Anal. Chem., 1994, **66**, 844A.
- [32] J. Pawliszyn, Trends Anal. Chem., 1995, **14**, 113.
- [33] R. Eisert, K. Levsen, J. Chromatogr., 1996, **733**, 143.
- [34] Z.E. Penton, Adv. Chromatogr., 1997, **37**, 205.
- [35] J. Pawliszyn, [in:] *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York 1997.
- [36] H. Kataoka, H.L. Lord, J. Pawliszyn, J. Chromatogr. A, 2000, **880**, 35.
- [37] J. Namieśnik, B. Zygmunt, A. Jastrzębska, J. Chromatogr. A, 2000, **885**, 405.
- [38] D. Louch, S. Motlagh, J. Pawliszyn, Anal. Chem., 1992, **64**, 1187.
- [39] J. Ai, Anal. Chem., 1997, **69**, 1230.
- [40] J. Ai, Anal. Chem., 1997, **69**, 3260.
- [41] A.A. Boyd-Boland, J. Pawliszyn, J. Chromatogr. A, 1995, **704**, 163.
- [42] N. Gandini, R. Riguzzi, J. Agric. Food Chem., 1997, **45**, 3092.
- [43] L. Urruty, M. Montury, J. Agric. Food Chem., 1996, **44**, 3871.
- [44] M. Vitali, M. Guidotti, R. Giovinazao, O. Cedrone, Food Addit. Contam., 1998, **15**, 280.
- [45] J.J. Jimenez, J.L. Bernal, M.J. Del Nozal, M.T. Martin, A.L. Mayorga, J. Chromatogr. A, 1998, **829**, 269.
- [46] M. Volante, M. Cattaneo, M. Bianchi, G. Zoccola, J. Environ. Sci. Health, Part B 1998, **B33**, 279.
- [47] Y. Iwasaki, T. Hara, J. Tsuru, H. Hisano, Y. Ikeda, Shokuhin Eiseigaku Zasshi 1997, **38**, 347.
- [48] R. Hu, B. Hennion, L. Urruty, M. Montury, Food Addit. Contam., 1999, **16**, 111.
- [49] K.-W. Yang, R. Eisert, H. Lord, J. Pawliszyn, [in:] J. Pawliszyn (Ed.), *Applications of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1999, p. 423.
- [50] W. Chen, K.-F. Poon, M.H.W. Lam, Environ. Sci. Technol., 1998, **32**, 3816.
- [51] A.L. Simplicio, L.V. Boas, J. Chromatogr. A, 1999, **833**, 35.
- [52] Z. Wang, B. Hennion, L. Urruty, M. Montury, Food Addit. Contam., 2000, **17**, 915.
- [53] L.T. Taylor, *Supercritical Fluid Extraction*, J. Wiley, New York, 1996.
- [54] M.L. Lee, K.E. Markides (Ed.), *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Chromatography Conferences, Provo, UT, 1990, s. 94.
- [55] M.L. Lee, K.E. Markides (Ed.), *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Chromatography Conferences, Provo, UT, 1990, s. 100.
- [56] V. Janda, K.D. Bartle, A.A. Clifford, J. Chromatogr., 1993, **642**, 283.
- [57] B. Bescos, J.M. Orea, C. Montero, A.G. Urena, A. Valverde, A. Aguilera, Laser Chem., 1998, **18**, 35.
- [58] D.K. Matabudul, N.T. Crosby, Sumar S., Analyst., 1999, **124**, 499.
- [59] Y.C. Ling, H.C. Teng, C. Cartwright, J. Chromatogr. A, 1999, **835**, 145.
- [60] I.A. Stuart, R.O. Ansell, J. MacLachlan, P.A. Bather, Analyst., 1999, **124**, 275.
- [61] F.M. Lancas, S.R. Rissato, J. Microcolumn Sep., 1998, **10**, 473.
- [62] J.H. Wang, Q.A. Xu, K. Jiao, J. Chromatogr. A, 1998, **818**, 138.
- [63] R.K. Juhler, Analyst., 1998, **123**, 1551.
- [64] H. Obana, M. Okihashi, M. Kitagawa, S. Hori, H. Minami, J. Food Hyg. Soc. Jpn., 1998, **39**, 184.
- [65] K. Yoshii, Y. Tonogai, Y. Tsumura, Y. Nakamura, T. Shibata, J. Food Hyg. Soc. Jpn., 1998, **39**, 172.

- [66] K. Yoshii, Y. Tsumura, Y. Nakamura, S. Ishimitsu, Y. Tonogai, T. Tsuchiya, M. Kimura, Y. Sekiguchi, *J. Food Hyg. Soc. Jpn.*, 1999, **40**, 68.
- [67] B.L. Halvorsen, C. Thomsen, T. Greibrokk, E. Lundanes, *J. Chromatogr. A*, 2000, **880**, 121.
- [68] M. Anastassiades, E. Scherbaum, W. Schwack, *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.*, 2001, **97**, 176.
- [69] K.N.T. Norman, S.H.W. Panton, *J. Chromatogr. A*, 2001, **907**, 247.
- [70] F.M. Laancas, M.A. Barbirato, M.S. Galhiane, *Chromatographia*, 1996, **42**, 147.
- [71] M.L. Hopper, J.W. King, J.H. Johnson, A.A. Serino, R.J. Butler, *J. AOAC Int.*, 1995, **78**, 1072.
- [72] S.A. Barker, A.R. Long, C.R. Short, *J. Chromatogr.*, 1989, **475**, 353.
- [73] S.A. Barker, A.R. Long, *J. Liq. Chromatog.*, 1992, **15**, 2071.
- [74] S.A. Barker, R. Hawley, *Int. Lab.*, 1992, **46**, 16.
- [75] S.A. Barker, A.R. Long, [in:] V.K. Agarwal (Ed.), *Analysis of Antibiotic Drug Residues in Food Products of Animal Origin*, Plenum Press, New York, 1992, p. 119.
- [76] S.A. Barker, A.R. Long, M.E. Hines, *J. Chromatogr.*, 1993, **629**, 23.
- [77] S.A. Barker, *Chemtech* 1993, **23**, 42.
- [78] S.A. Barker, *LC-GC Int.*, 1998, **11**, 719.
- [79] S.A. Barker, *LC-GC Int. May (Suppl.)* 1998, 37.
- [80] A.I. Valenzuela, Y. Pico, G. Font, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2000, **14**, 572.
- [81] M. Fernandez, Y. Pico, J. Manes, *J. Chromatogr. A*, 2000, **871**, 43.
- [82] P. Gaunt, S.A. Barker, *Int. J. Environ. Pollut.*, 2000, **13**, 284.
- [83] F.J. Schenck, R. Wagner, *Food Addit. Contam.*, 1995, **12**, 535.
- [84] A.I. Valenzuela, R. Lorenzini, M.J. Redondo, G. Font, *J. Chromatogr. A*, 1999, **839**, 101.
- [85] C.M. Torres, Y. Pico, J. Manes, *J. Chromatogr. A*, 1997, **778**, 127.
- [86] C.M. Torres, Y. Pico, J. Manes, *J. AOAC Int.*, 1997, **80**, 1122.
- [87] E. Viana, J.C. Molt, G. Font, *J. Chromatogr. A*, 1996, **754**, 437.
- [88] C.M. Torres, Y. Pico, M.J. Redondo, J. Manes, *J. Chromatogr. A*, 1996, **719**, 95.
- [89] C.M. Torres, Y. Pico, J. Manes, *Chromatographia*, 1995, **41**, 685.
- [90] H.M. Lott, S.A. Barker, *Environ. Monit. Assess.*, 1993, **28**, 109.
- [91] H.M. Lott, S.A. Barker, *J. AOAC Int.*, 1993, **76**, 663.
- [92] Y.-C. Ling, I.-P. Huang, *Chromatographia*, 1995, **40**, 259.
- [93] Y.-C. Ling, I.-P. Huang, *J. Chromatogr. A*, 1995, **695**, 75.
- [94] R.E. Majors, *LC.GC* 1999, **17**, S8.
- [95] E. Butryn, *LC.GC* 1999, **17**, S19.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 marca 2001

**AKADEMICKI PODRĘCZNIK MULTIMEDIALNY
DYDAKTYKA OCHRONY ŚRODOWISKA W SYSTEMIE
KSZTAŁCENIA STACJONARNEGO I ZDALNEGO**

ACADEMIC MULTIMEDIAL, HANDBOOK *TEACHING
OF ENVIRONMENTAL PROTECTION* WITHIN
A SYSTEM OF ON-SITE AND REMOTE TEACHING

**Andrzej Burewicz, Hanna Gulińska, Piotr Jagodziński,
Małgorzata Miranowicz, Nikodem Miranowicz,
Robert Wolski, Małgorzata Zielińska**

*Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Abstract

1. Współczesne strategie kształcenia chemicznego
2. System zdalnego kształcenia kadry nauczającej
3. Techniki zdalnego kształcenia
4. Podręcznik multimedialny w systemie kształcenia uniwersyteckiego
5. Struktura i treści akademickiego podręcznika multimedialnego *Dydaktyka ochrony środowiska*
6. Obrazowanie zagadnień ochrony środowiska w podręczniku akademickim *Dydaktyka ochrony środowiska*
7. Obrazy statyczne i sekwencje filmowe w podręczniku multimedialnym *Dydaktyka ochrony środowiska*
8. Skuteczność multimediiów w kształceniu chemicznym
9. Skuteczność systemu zdalnego kształcenia

Piśmiennictwo cytowane

Andrzej Burewicz – prof. zw. dr hab., kierownik Zakładu Dydaktyki Chemii, współautor, bądź autor wielu pozycji książkowych, prac naukowych, promotor siedmiu prac doktorskich, przewodniczący Komisji Chemicznej Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, członek Rady Programowej Centralnej Komisji Egzaminacyjnej przy MENiS, ekspert zespołu zadaniowego Interklasa, recenzent MENiS do oceny podręczników szkolnych i pomocy dydaktycznych dla przedmiotu chemia, organizator VII–XI Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, I–VIII Konferencji Dydaktyków Chemii oraz VII Środowiskowej Naukowej Konferencji Chemików w Poznaniu.

Hanna Gulińska – dr hab., prof. UAM, twórca strategii multimedialnego kształcenia chemicznego, współautor podręczników multimedialnych.

Piotr Jagodziński – dr, adiunkt, prace związane z eksperymentem chemicznym i możliwościami jego wizualizacji.

Małgorzata Miranowicz – dr, adiunkt, współtwórca systemu programów internetowych obejmujących wybrane zagadnienia chemii środowiska.

Nikodem Miranowicz – dr, adiunkt, prace dotyczące metod dynamicznej wizualizacji zagadnień chemicznych, technik spektroskopowych, technik „pozornej rzeczywistości”.

Robert Wolski – mgr, doktorant, prace zmierzające do przygotowania akademickiego podręcznika multimedialnego z chemii organicznej i badania jego skuteczności edukacyjnej.

Małgorzata Zielińska – mgr, doktorant, prace zmierzające do przygotowania multimedialnego Leksykonu eksperymentów chemicznych i badania jego skuteczności edukacyjnej.

Autorzy artykułu są pracownikami Zakładu Dydaktyki Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Prace naukowo-badawcze Zakładu są związane przede wszystkim z tworzeniem środków dydaktycznych (m.in. wideoprogramów, programów komputerowych i multimedialnych oraz internetowych) wspomagających nauczanie przedmiotów przyrodniczych oraz z badaniem ich skuteczności edukacyjnej i w dalszej kolejności opracowaniem nowoczesnych strategii kształcenia. Efektem prowadzonych badań jest wiele publikacji w czasopiśmie krajowych i zagranicznych oraz szereg pozycji książkowych, często wydawanych wraz z obudową medialną w postaci programów zapisanych na kasetach magnetowidowych, dyskach CD-ROM lub DVD. W ostatnim czasie ukazały się następujące pozycje: podręcznik *Niektóre problemy dydaktyki chemii – kurs audiowizualny*, książki *Chemia, która zadziwia*, *Od próbki do multimediu, czyli jak stosować programy komputerowe w nauczaniu chemii*, pakiety wideoprogramów dla gimnazjów i liceów oraz wideoprogramów wspomagających nauczanie przedmiotu przyroda, jak również zestaw komputerowych programów multimedialnych obejmujących wybrane zagadnienia chemii i chemii środowiska. Wszystkie przygotowane pozycje zostały wpisane do wykazu środków dydaktycznych zalecanych przez Ministerstwo Edukacji Narodowej do użytku szkolnego. W ostatnim czasie Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne wydały podręcznik multimedialny dla gimnazjum *Chemia z elementami ekologii* (sześć dysków CD-ROM) autorstwa Hanny Gulińskiej i Andrzeja Burewicza.

ABSTRACT

In the course of the „KBN” research project in the Department of Chemistry Didactics at Adam Mickiewicz University in Poznań, the first Polish academic multimedial handbook *Teaching of Environmental Protection*. This handbook is devoted to full time (on-site) undergraduate and graduate students, but may also be used in a system of remote education of primarily teaching staff. The article describes successfully functioning systems of remote teaching in Poland and abroad and includes a discussion of their effectiveness.

The handbook *Teaching of Environmental Protection* differs from a conventional handbook in, among others, that each of its pages is not only illustrated by images or diagrams, but films, animations or simulations and includes the fact that all the functions of the learner and/or teacher are registered, which allows presentation, at the appropriate moment, of the appropriate assignment and/or test. The prepared system of hypertextual and hypermedial references simplifies searching out information and its compilation into various conceptual structures. Hence, this is an interactive handbook, with a branching, modular structure with broad potential for an uncomplicated expansion of its content.

The illustration of content prepared for the needs of the handbook are further discussed in the context of a choice of appropriate matters for effective visualization as well as programming tools necessary for this. An important element of this work was the preparation of basic methods of imaging by means of computer tools.

Considering the fundamental role played in chemical education by the experiment, the films included on the pages (windows) of the handbook were assigned to several modules, and then each of them was described with relation to the function that a given group of film sequences can play in the learning-teaching process.

The article presents the first results of the didactic work of teachers employing the modular system of remote teaching, making use of the handbook *Teaching of Environmental Protection*, and discusses them with relation to results obtained in the Department of Chemistry Didactics, during work with other multimedial products prepared there.

1. WSPÓŁCZESNE STRATEGIE KSZTAŁCENIA CHEMICZNEGO

Podstawową strategią nauczania chemii w szkołach gimnazjalnych i średnich stanowi nauczanie zbiorowe z podziałem uczniów na klasy, a czasu nauczania na lekcje. Dotychczasowe doświadczenia dowodzą, że programy multimedialne z powodzeniem adaptują się w opisanej strategii kształcenia. Przy zachowaniu określonego sposobu postępowania można z powodzeniem korzystać zarówno okazjonalnie z pojedynczych programów multimedialnych w czasie jednej lekcji lub zajęć laboratoryjnych, jak i stosować całe systemy multimedialne jako środki-metody nauczania. Pozytywne wyniki uzyskuje się stosując programy multimedialne na lekcjach typu podającego, problemowego i operacyjnego. Strategia ta znajduje zastosowanie również w uczelniach wyższych, gdzie multimedia stosuje się na wykładach, seminariach i ćwiczeniach, w tym również w pracowni chemicznej.

Programy multimedialne mają do spełnienia znaczącą rolę również w strategii kursów dokształcających, służąc wówczas, zarówno przekazywaniu nowych informacji, jak i ich uzupełnianiu, a przede wszystkim doskonaleniu umiejętności zawodowych. Zastosowanie programów multimedialnych na studiach dokształcających dla nauczycieli chemii poprawiło w sposób znaczący efekty kształcenia. W opisanej sytuacji łatwo było zauważyć, że pomoce medialne wspomagają prowadzenie zajęć dydaktycznych na wysokim poziomie merytorycznym i dają się łatwo adaptować do potrzeb uczących się i wykładowców [1].

Wykorzystanie multimediów w strategii kształcenia zdalnego (zindustrializowany typ kształcenia, w którym stosuje się nowoczesne zasady organizacji pracy, specjalizację, automatyzację, kontrolę naukową, aktywizację nauczania, masową produkcję materiałów dydaktycznych oraz centralizację) zapewnia uczącym się sposób pracy zgodny z ich predyspozycjami i założonymi celami [2]. Pomoc i kontrolę postępów uzyskują oni bądź bezpośrednio z programu multimedialnego, bądź też od osoby konsultującej, jak to ma miejsce podczas interaktywnej pracy w sieci komputerowej. Nauczanie na odległość ma określoną już historię sięgającą 1728 r., kiedy to w Stanach Zjednoczonych pojawiło się w ówczesnej gazecie ogłoszenie o nauczaniu korespondencyjnym [3]. Stosując strategię nauczania zdalnego jeden nauczyciel może prowadzić wykład do wielu oddalonych od niego uczniów, przy czym uczniowie ci mają możliwość prowadzenia dialogu z wykładowcą i dyskusji między sobą [4]. Przybiera ono w praktyce różne formy organizacyjne od czystych form korespondencyjnych, poprzez formy mieszane, tzn. formy nauczania otwartego przy uczelni stacjonarnej, do otwartych uniwersytetów. W literaturze spotyka się wiele określeń związanych z nauczaniem na odległość: *distance education*, *distance learning*, *distance teaching*, *teleteaching*, *video-conferencing*, *computer-conferencing*, *computer-mediated communication*, *teaching by network* [5].

W Polsce nauczanie na odległość z wykorzystaniem nowoczesnych technik komunikacji obejmuje problematykę na tyle nową, że nie zdążyły jeszcze ukształtować się podstawowe pojęcia. Wszędzie tam, gdzie uniwersytety mają zamiejscowe oddziały konsultacyjne lub swoje filie planuje się początkowo zbudowanie jednego

połączenia, a następnie jego rozszerzenie na sieć punktów dydaktycznych. Wykorzystanie sieci telefonicznej z łączami światłowodowymi umożliwi dwukierunkową komunikację, co umożliwi prowadzenie dialogu między wykładowcą znajdującym się na terenie uniwersytetu a odbiorcami w sali wideokonferencyjnej. Zastosowanie nowoczesnej techniki przygotowania i prezentacji wykładów ułatwi ich prowadzenie dla kilkuset osób jednocześnie. Z kolei rejestracja wykładów w systemie wideo stworzy okazję do wielokrotnego z nich korzystania w ramach pracy indywidualnej. Posłużenie się strategią kształcenia zdalnego w cyklu wykładów z chemii fizycznej dla studentów chemii o specjalizacji biochemia lub chemia środowiska, w czasie których korzystano z pakietu multimedialnych programów, wykazało, że przyjęty system nauczania, dzięki zastosowaniu interesujących metod ilustracji przekazywanych informacji, może przyczynić się do wzrostu zainteresowania studentów przekazywanymi treściami. Największy sukces dydaktyczny osiągnięto w przypadku tych partii wykładów, w których posłużono się animacjami komputerowymi, trójwymiarową grafiką komputerową oraz obrazem wideo [6].

2. SYSTEM ZDALNEGO KSZTAŁCENIA KADRY NAUCZAJĄCEJ

System edukacyjny szkół wyższych obejmuje również kształcenie nauczycieli na studiach podyplomowych, gdzie zabiega się o merytoryczne wzbogacenie poziomu kadry nauczającej. Kształcenie takie, trwające najczęściej dwa semestry, cieszy się dużym zainteresowaniem. Przewidziana programem nauczania liczba godzin okazuje się być najczęściej niewystarczająca w stosunku do zgłaszanych przez uczących się potrzeb, zwłaszcza w zakresie utrwalania zdobytych umiejętności. Jej rozszerzenie w ramach zajęć dydaktycznych nie wydaje się możliwe ze względów ekonomicznych i lokalowych. Rozwiązania takiej sytuacji mogą być dwojakie. Z jednej strony należy dążyć do przygotowania środków dydaktycznych pozwalających na intensyfikację procesu dydaktycznego realizowanego zgodnie z tradycyjnym kanonem, tzn. w formie wykładów, seminariów i ćwiczeń. Z drugiej zaś strony warto opracować systemy zapewniające uczącym się możliwość samodzielnej pracy nad poznanym na zajęciach dydaktycznych materiałem merytorycznym.

I tu pomocne mogą okazać się te środki multimedialne, które włączone w dobrze zorganizowany system zdalnego kształcenia pozwolą przenieść ciężar doskonalenia umiejętności poza mury uczelni wyższej, jednak pod jej opieką merytoryczną i metodyczną. Dzięki temu możliwe stanie się efektywne przygotowanie dużej grupy studentów i nauczycieli do realizacji nowych zadań edukacyjnych, jak również do wielostronnego posługiwania się technologią informacyjną [7].

Dostrzegając szansę, jaką rozwój elektroniki użytkowej stwarza podręcznikom szkolnym i akademickim, w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu przygotowano najpierw podręcznik multimedialny do nauczania chemii w gimnazjum pt. *Chemia z elementami ekologii*, a następnie akademicki podręcznik multimedialny *Dydaktyka ochrony środowiska*, jako integralne źródła wiadomości, umiejętno-

ści, miejsce rozwiązywania zadań i wykonywania różnego rodzaju ćwiczeń z zakresu zagadnień związanych z chemią środowiska i dydaktyką tego przedmiotu. Umieszczone w nim fotografie, trójwymiarowe modele, animacje, a przede wszystkim sekwencje filmowe inspirują wyobraźnię i kreatywność oraz zapewniają interakcję uczących się. Idzie bowiem o to, by podręczniki multimedialne nie stanowiły jedynie przeniesienia treści dotychczasowych podręczników chemii na nowe nośniki, lecz by korzystanie z nich pozwalało zobaczyć, usłyszeć i modelować przebieg reakcji oraz, by zawarte w podręczniku formy ewaluacji nie odbiegały od stosowanych w nim medialnych metod nauczania.

Założono, iż przebieg planowanego kształcenia zdalnego nie powinien w sposób zaskakujący odbiegać od tego, z którym nauczyciel spotyka się w szkole i w uczelni wyższej, zaś w przyjętej formie winien dominować porządek logiczny. System taki winien mieć strukturę problemową, umożliwiającą samodzielne myślenie, rozwiązywanie problemów odpowiadających indywidualnym zainteresowaniom studentów i nauczycieli oraz niestandardowym formom ich pracy. Z systemu takiego uczący się mogą korzystać w celu: uzyskania potrzebnych informacji, zweryfikowania wiadomości posiadanych w danym zakresie, prowadzenia samodzielnych ćwiczeń i testów sprawdzających poziom posiadanych wiadomości i umiejętności [8].

3. TECHNIKI ZDALNEGO KSZTAŁCENIA

Nowoczesna technologia komputerowa umożliwia nie tylko przekazywanie i wymianę informacji o charakterze multimedialnym, ale również interaktywne metody pracy. Praca grupowa realizowana metodami zdalnymi może przybierać formy wideokonferencji lub zajęć dydaktycznych dla wielu oddalonych od siebie grup z zachowaniem kontaktu audiowizualnego między wykładowcą i jego uczniami oraz uczniów między sobą. Współpraca może obejmować edycję dokumentów, prace graficzne i plastyczne, prowadzenie obliczeń, tworzenie prezentacji multimedialnych, debaty i dyskusje, prowadzenia testów grupowych i badań statystycznych, grupową realizację ćwiczeń i eksperymentów. Kształcenie zdalne może stanowić atrakcyjne uzupełnienie tradycyjnej oferty edukacyjnej lub może ją w pewnych sytuacjach zastępować. Nie bez znaczenia w rozpowszechnianiu tej formy kształcenia są, wbrew panującym powszechnie opiniom, niskie koszty ponoszone przez uczących się. Wielofunkcyjność kształcenia zdalnego może zmienić zasady korzystania z tradycyjnych mediów elektronicznych [9].

Jednym z bardziej spektakularnych systemów wykorzystujących nowoczesne technologie multimedialne w formie zintegrowanej jest stosowany na Uniwersytecie of Northern Iowa system Iowa Communications Network, czyli sieć światłowodowa łącząca kilkaset w pełni wyposażonych, wielofunkcyjnych laboratoriów multimedialnych [10]. Sieć umożliwia równoczesne prowadzenie wspólnych zajęć dydaktycznych dla 700 laboratoriów multimedialnych na terytorium całego stanu Iowa. Laboratoria należące do sieci lokowane są nie tylko w instytucjach edukacyjnych,

ale również w instytutach badawczych i zakładach przemysłowych. Działania prowadzone w tym systemie obejmują cykliczne programy edukacyjne dla wszystkich przedmiotów w szkołach różnego typu cykliczne programy szkoleniowe dla nauczycieli, przygotowywanie materiałów informacyjnych (przewodników dla nauczycieli, materiałów instruktażowych), popularyzację nowych technologii i pomocy dydaktycznych [11].

Przykładem polskiego systemu nauczania zdalnego jest Uniwersytet Wirtualny przy Instytucie Kształcenia Zawodowego w Warszawie we wrześniu 1997 r., na którym otwarto kierunki Informatyka i Administracja Publiczna [12]. Studia na Uniwersytecie Wirtualnym składają się z dwóch części: wirtualnej i tradycyjnej. Wirtualny cykl kształcenia obejmuje trzy semestry, w czasie których student realizuje kilka modułów kształcenia. Po ukończeniu każdego semestru przeprowadzany jest stacjonarny egzamin potwierdzający uzyskanie przez studenta umiejętności, a po ostatnim semestrze student zdaje egzamin końcowy umożliwiający uzyskanie dyplomu Policealnego Studium Informatycznego, potwierdzającego zdobycie kwalifikacji zawodowych. Podstawową jednostką szkolenia wirtualnego jest sesja internetowa. Każdy moduł jest podzielony na kilka części, które są publikowane w Internecie w trakcie kolejnych sesji i udostępniane sukcesywnie, co trzy, cztery tygodnie. W trakcie trwania semestru student pobiera z Internetu kolejne moduły zawierające wymienione elementy, wysyła rozwiązania zadań, otrzymuje poprawione prace wraz z komentarzem. Dostęp do materiałów szkoleniowych jest możliwy po uprzedniej rejestracji. Dyplom może uzyskać w zakresie specjalności: administrator zasobów Internetu, administrator baz danych, programista systemowy [13]. Podobnie działające systemy dobrze funkcjonują na Uniwersytecie Śląskim i Uniwersytecie Zielonogórskim.

Inny przykład to badawczo-rozwojowe Laboratorium Wirtualnej Organizacji Działań utworzone na Politechnice Poznańskiej, gdzie przygotowane zostały założenia projektowe zdalnego kształcenia i pewne praktyczne realizacje pod wspólnym tytułem „Akademia Internetowa”. W projekcie tym zasoby medialne tworzone przez wykładowców danego przedmiotu poprzez serwer WWW udostępniane są studentom. Celem podniesienia efektywności tak zaplanowanego procesu nauczania, a także jego uatrakcyjnienia jest wyposażenie systemu w inteligentny mechanizm podejmowania decyzji umożliwiający dynamiczne planowanie procesu kształcenia, tj. dobór strategii nauczania oraz odpowiedniej do niej reprezentacji wiadomości [14].

W Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu przygotowano zgodnie z zasadami strategii nauczania zdalnego liczne hipermedialne serwisy internetowe wspomagające nauczanie chemii i przedmiotów przyrodniczych na różnych poziomach edukacyjnych oraz prezentujące liczne sekwencje filmowe i animacyjne przeznaczone do użytku szkolnego. Do edukacyjnych projektów internetowych dotyczących wizualizacji zagadnień chemicznych przygotowanych w ramach tych prac należy projekt *Obraz Chemii* [15], projekt *Kryształy w przestrzeni*, który bazuje na zestawie ponad stu sekwencji wideo prezentujących różne kryształy i minerały [16], projekt *Reprezentacje Chemiczne* przedstawiający różne formy interaktywnych

modeli związków chemicznych i struktur krystalicznych [17] oraz projekt *Interaktywne Instrukcje Internetowe*, który jest interaktywnym kursem wykorzystania podstawowych narzędzi komputerowej wizualizacji chemicznej [18].

Pozostała grupa tych projektów to systemy hipermedialne: *Zagrożenia ekologiczne* – prezentujący w interaktywnej formie podstawowe zagrożenia ekologiczne wraz z leksykonem haseł ekologicznych [19], *Ołów* – rozpoczynający serię projektów dotyczących metali ciężkich [20], *Wiązania chemiczne – wycieczka po Bindarium* – prezentujący różne aspekty zagadnienia wiązań chemicznych [21], projekt *Wirtualne Laboratorium* – przedstawiający zestaw zadań laboratoryjnych i umożliwiający w sekwencji filmowej interaktywne stosowanie różnych odczynników w poszukiwaniu oczekiwanych efektów laboratoryjnych [22] oraz projekt o charakterze bazy informacyjnej pt. *Szkolna pracownia chemiczna* [23].

Propozycja Zakładu Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu zakłada także w tym zakresie kształcenie i doksztalcenie z pomocą akademickiego podręcznika multimedialnego *Dydaktyka ochrony środowiska* (wspominanego już w tym artykule wcześniej). Podręcznik ten, przygotowany i wdrożony do użytku wiosną 2000 r., jest przeznaczony zarówno dla studentów studiów stacjonarnych, jak i dla nauczycieli uzupełniających wykształcenie, bądź poszerzających swoje kwalifikacje. Może być stosowany na zajęciach prowadzonych w sposób konwencjonalny, jako element wspomagania nauczania różnymi technikami obrazowania, jak również w bibliotece i poza murami uczelni w ramach samodzielnej realizacji zadań edukacyjnych. Podręcznik ten może być też stosowany jako źródło informacji, zbiór ćwiczeń i testów, jako element wspomagania indywidualnej pracy nauczycieli w ramach różnego rodzaju studiów podyplomowych i kursów doksztalcających, a także zgodnie z każdym innym indywidualnym zapotrzebowaniem uczących się [24].

4. PODRĘCZNIK MULTIMEDIALNY W SYSTEMIE KSZTAŁCENIA UNIWERSYTECKIEGO

Są takie systemy dydaktyczne, w których podręcznik jest na wszystkich szczeblach kształcenia podstawowym narzędziem pracy uczniów i studentów (tak właśnie jest w naszym kraju), są jednak i takie przypadki, w których stosowany jest tylko okolicznościowo, a nawet i takie, w których nie tylko że nie jest potrzebny lecz wręcz jest tam zwalczany, jako wielkie zło.

Zwolennicy podręcznika w jego tradycyjnej formie twierdzą, iż przewaga papierowego podręcznika np. nad filmem wideo, do obejrzenia którego potrzebny jest magnetowid i telewizor, czy też nad programem komputerowym, który bez sprawnego komputera nie jest nic wart, polega na tym, że do „odtworzenia” zawartości papierowej książki nie potrzeba niczego innego poza nią samą (chyba że okularów, światła i znajomości języka, w którym tę książkę napisano). Są jednak i tacy, którzy uważają, że „wspaniała czytelność sprawiła, iż oko sprawnie przebiega wydrukowaną powierzchnię tekstu, wchłaniając jednym niedbałym spojrzeniem pojęcia, które

improwizacja mogłaby o wiele subtelniej ukształtować, nadając im inne, bogatsze znaczenie. Człowiek epoki Gutenberga jest ścisły, logiczny i dosłowny, a że pozwolił opanować się zwartym szeregom linijek druku, zamknął tym samym swój umysł przed szerszymi możliwościami, które dają środki wyrazu wywodzące się z wyobraźni.” [25]: lub tacy, którzy sądzą, że „podręczniki szkolne są środkiem oghupiającym, służą bowiem nieraz w sposób niegodny urzędowym programom szkolnym” [26] a nawet tacy, którzy mówią, że „całe zło, jakie spadło na ludzkość w ostatnich paru wiekach, czy w każdym razie część tego zła, spowodowane zostały wynalezieniem druku przez Gutenberga, czego następstwem było pojawienie się książek i czasopism. Szczęściem pojawiły się takie środki przekazu jak kino, telewizja, Internet, multimedia, które na naszych oczach niepomniernie zminimalizowały rolę książki oraz zdegradowały funkcję gazet i czasopism. Audiowizualne środki przekazu pozwalają konfrontować wypowiedziane słowa z wyglądem i zachowaniem mówiącego, zwiększają krytycyzm odbiorcy, pobudzają jego emocje i sferę ducha, co ma ogromne znaczenie” [27].

Akademicki podręcznik multimedialny *Dydaktyka ochrony środowiska* został przygotowany dla strategii kształcenia, w której zakłada się duży udział samodzielnej pracy studenta lub nauczyciela i która w istocie jest odmianą sterowanego samokształcenia. Strategia taka występuje w szkolnictwie wyższym na studiach o charakterze zaocznym, czy podyplomowym i coraz szerzej włączana jest do systemu kształcenia zdalnego realizowanego z wykorzystaniem środków masowego przekazu. Teoretycy są zgodni co do tego, że w oddziaływaniu takim zasadniczą rolę odgrywa podręcznik jako podstawowe źródło wiadomości i współorganizator pracy samokształceniowej. Podręczniki takie spełniają wówczas dwojakie funkcje dydaktyczne: przekazują informacje w sposób umożliwiający studentom maksymalnie samodzielne ich przyswajanie oraz wskazują racjonalną organizację i metody własnego studiowania [28].

Obecnie na ogół przyjmuje się tezę, iż każdy nowoczesny podręcznik powinien być maksymalnie przystosowany do samodzielnego studiowania [29]. Z niektórymi uzasadnionymi wyjątkami, droga ta jest najbardziej sensowna z racjonalnego i ekonomicznego punktu widzenia. Trudno bowiem znaleźć powody, dla których podręcznik adresowany przede wszystkim na potrzeby sterowanego samokształcenia nie radziłby sobie dobrze jako podstawowy środek dydaktyczny w systemie klasowo-lekcyjnym i wykładowym, wypierając z nich podręczniki tradycyjne, pod wieloma względami mniej efektywne [30].

Od tak adresowanego podręcznika oczekuje się, iż potrafi on wprowadzić uczącego się w system podstawowych pojęć i praw danej dyscypliny oraz podać zwięzłą i usystematyzowaną syntezę wiedzy ze swej dziedziny z wyeksponowaniem problematyki metodycznej, w tym związków teorii z praktyką. Od podręczników multimedialnych oczekuje się bogatej szaty ilustracyjnej uruchamiającej wszystkie kody poznawcze, oraz znacznego poziomu możliwych do podejmowania działań o charakterze interaktywnym. Niektórzy badacze przestrzegają jednak przed wbudowywaniem do podręcznika sekwencji symulujących przebieg różnych zjawisk po to,

by osoba ucząca się opanowała zespół określonych umiejętności. W wielu bowiem przypadkach symulacje takie, mimo znacznego podobieństwa do rzeczywistości i wpływu uczącego się na ich przebieg, tylko pozornie kształcą dane umiejętności, tak naprawdę uczą zachowań typowych wobec klawiatury komputera i myszy [30].

O istocie podręcznika decyduje jednak przede wszystkim to, jakich komunikatów stanowi zbiór, a nie to, na jakim podłożu komunikaty te napisano. Tak więc nie zawsze i nie każdy podręcznik musi być jedynie książką, ponieważ o jego istocie decyduje przede wszystkim liczba funkcji, które podręcznik winien pełnić w procesie kształcenia i których realizacji od podręcznika się oczekuje. Nie jest bowiem istotna zmiana techniki zapisu drukowanego książki na zapis elektroniczny w multimedialnych, lecz to że multimedia tworzą wielokanałowy system oddziaływania, umiejętnie wykorzystując psychologiczne i dydaktyczne możliwości integracji. Odchodząc od książek drukowanych, jesteśmy pełni obaw, że tracimy bezpowrotnie coś, do czego przywykliśmy i co miało znaczenie dominujące w życiu człowieka. Doświadczenie uczy jednak, że ani wynalazek fotografii nie zniszczył malarstwa, ani obraz telewizyjny nie wyeliminował filmu, więc i podręcznik multimedialny na dysku CD-ROM lub DVD-ROM zapewne nie będzie wykluczał korzystania z podręcznika drukowanego, lecz być może wskaże nowe kierunki jego rozwoju i nowe możliwości realizacji istniejących już koncepcji podręczników obudowanych, programowanych czy audiowizualnych [30].

Mają jednak podręczniki multimedialne tak wiele zalet, iż mówi się, że komputer daje każdemu uczniowi swojego własnego Arystotelesa – indywidualnego nauczyciela kierującego poznawaniem danej dziedziny wiedzy. Multimedia poprzez animację, wizualizację modeli, wykorzystanie obrazów naturalistycznych, symulację procesów komunikacji międzyludzkiej, aktywizują nowe procesy poznawcze, w których wyobraźnia i rzeczywistość spleta się w jedno. Włączanie tak przygotowanych podręczników multimedialnych w strukturę danego przedmiotu z nadzieją na sukces dydaktyczny wiąże się ze szczególnie starannym przygotowaniem strategii pracy z nimi, zarówno w przypadku wykorzystywania zbiorowego, jak i indywidualnego. Tylko z pozoru bowiem mogą one zastąpić nauczyciela, w rzeczywistości jednak stawiają go w odmiennej sytuacji dydaktycznej.

5. STRUKTURA I TREŚCI AKADEMICKIEGO PODRĘCZNIKA MULTIMEDIALNEGO *DYDAKTYKA OCHRONY ŚRODOWISKA*

Jak powiedziano wcześniej jednym z podstawowych czynników decydujących o edukacyjnej skuteczności programów komputerowych i multimedialnych jest odpowiedni dobór i układ zawartych w nich treści. Treści te powinny być zorganizowane w atrakcyjny i przejrzysty sposób, z zachowaniem zasad dydaktycznych charakterystycznych dla danego przedmiotu i poziomu nauczania. Jednak, aby dostęp do tych treści był dogodny dla użytkownika, a sposób prezentacji czytelny i efektowny konieczne jest zaprojektowanie właściwej struktury programu i przygotowanie wszyst-

kich elementów cząstkowych, które mają się na nią składać, a następnie połączenie wszystkich części w zwartą i atrakcyjną całość. Doprowadzenie do pożądanego rezultatu wymaga użycia odpowiednich narzędzi programowania.

Prace programistyczne nad tworzeniem podręcznika multimedialnego *Dydaktyka ochrony środowiska* obejmowały opracowanie struktury podręcznika, a następnie wprowadzenie do opracowanej struktury tekstów, ilustracji, filmów i innych elementów. Jako narzędzie programowania wybrano system Macromedia Authorware, który umożliwia tworzenie aplikacji dostępnych w sieci internetowej, w sieciach komputerowych i na nośnikach CD-ROM oraz DVD-ROM. Bazuje on na algorytmicznym systemie projektowania aplikacji, co implikuje łatwość obsługi nie ograniczając równocześnie bogactwa możliwości programistycznych. Tworzenie aplikacji opiera się na przenoszeniu ikon odnoszących się do formy prezentacji treści na schemat blokowy aplikacji, następnie przez modyfikację tych ikon możliwe jest dodawanie różnego poziomu interaktywności i dynamiki prezentacji graficznej. Wbudowane możliwości przeszukiwania tekstów, tworzenia historii pracy z aplikacją oraz kilkunastu innych różnorodnych sposobów interakcji zwiększa zastosowanie systemu Authorware w tworzeniu interaktywnych programów uczących. Rozbudowane techniki kompresji danych i ich szeregowego transferu ułatwia dostępność gotowych aplikacji w Internecie. Narzędzia systemu Authorware umożliwiają śledzenie postępów użytkownika, dając możliwość późniejszej ich analizy oraz prezentacji uzupełniających treści w zależności od postępów edukacyjnych odbiorcy aplikacji. Dzięki tym i wielu innym cechom Authorware stał się systemem do tworzenia interaktywnych prezentacji, encyklopedii multimedialnych i innych systemów wykorzystywanych w edukacji.

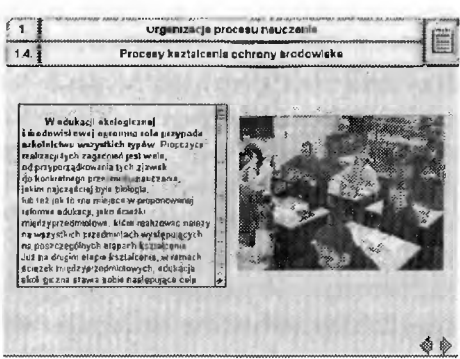
ROZDZIAŁY PODRĘCZNIKA *DYDAKTYKA OCHRONY ŚRODOWISKA*

Podręcznik *Dydaktyka ochrony środowiska* został, podobnie jak każdy podręcznik konwencjonalny podzielony na rozdziały (jest ich dziesięć) i podrozdziały. Są one zgodnie z tradycjami przyjętymi dla tego typu publikacji dostępne ze spisu treści. Dodatkowe udogodnienie stanowi możliwość korzystania z licznych hipertekstów (wyróżnionych w tekście słów, których wskazanie ułatwia uzyskanie dodatkowych informacji) lub połączeń hipermedialnych (wyróżnionych elementów obrazu, których wskazanie pozwala na szybkie przejście do innej części podręcznika lub odpowiedniego zadania). Podręcznik *Dydaktyka ochrony środowiska* tym m.in. różni się od podręcznika konwencjonalnego, że każda jego strona jest ilustrowana nie tylko obrazem, rysunkiem, czy schematem, ale filmem, animacją lub symulacją i jeszcze tym, że wszystkie czynności uczącego (studenta, nauczyciela) są rejestrowane, co umożliwia dostarczenie mu w odpowiednim momencie właściwych zadań, czy testów. Jest więc to podręcznik interaktywny, a rozgałęziona, modułowa struktura stwarza szansę na nieskomplikowane poszerzania jego treści.

Rozdział 1. Organizacja procesu nauczania

W rozdziale przedstawiono problemy związane z ochroną środowiska naturalnego i potrzebą szeroko rozumianej edukacji społeczeństwa, przez którą rozumiemy przekazywanie rzetelnych, lecz odpowiednio dobranych informacji na tematy dotyczące form i rozmiarów degradacji środowiska oraz możliwości zapobiegania pojawiającym się zagrożeniom.

W edukacji ekologicznej i środowiskowej znacząca rola przypada szkolnictwu wszystkich typów. Propozycji realizacji tych zagadnień jest wiele, od przyporządkowania określonych zjawisk do konkretnego przedmiotu nauczania, jakim najczęściej była biologia, do, jak to ma miejsce w realizowanej reformie edukacji, wprowadzenia tzw. ścieżek międzyprzedmiotowych, których szukać należy na wszystkich poziomach kształcenia. Już na drugim jego etapie, w ramach bloku przyroda, edukacja ekologiczna stawia sobie następujące cele: dostrzeganie zmian zachodzących w otaczającym środowisku oraz ich wartościowanie, jak również rozwijanie wrażliwości na problemy środowiska. Osiągnięcia, jakie uczeń powinien uzyskać w wyniku wdrażania tych zagadnień to prowadzenie obserwacji przyrodniczej w najbliższej okolicy oraz wskazywanie pozytywnych i negatywnych aspektów integracji człowieka ze środowiskiem.

<p>1. Organizacja procesu nauczania</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aspekty wpływu człowieka na przyrodę • Ochrona środowiska, a ekologia • Aspekty dydaktyczne ochrony środowiska • Kształcenie w zakresie ochrony środowiska • Kierunki realizacji dydaktyki ochrony środowiska <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	 <p>The screenshot shows a presentation slide with the following content:</p> <p>1.4 Organizacja procesu nauczania</p> <p>1.4.1 Procesy kształcenia ochrony środowiska</p> <p>W edukacji ekologicznej i środowiskowej ogromną rolę przypada szkolnictwu wszystkich typów. Propozycji realizacji tych zagadnień jest wiele, od przyporządkowania określonych zjawisk do konkretnego przedmiotu nauczania, jakim najczęściej była biologia, do, jak to ma miejsce w proponowanej reformie edukacji, jako element międzyprzedmiotowy. Kierunkiem należy na wszystkich poziomach kształcenia, w ramach ścieżek międzyprzedmiotowych, których szukać należy na wszystkich poziomach kształcenia.</p> <p>Uczeń powinien uzyskać w wyniku wdrażania tych zagadnień to prowadzenie obserwacji przyrodniczej w najbliższej okolicy oraz wskazywanie pozytywnych i negatywnych aspektów integracji człowieka ze środowiskiem.</p> <p>The slide also features a photograph of a classroom where students are engaged in a group activity, possibly a role-play or a project, related to environmental education.</p>
--	--

Rozdział 2. Cele nauczania

W rozdziale podano cele kształcenia przyrodniczego, mając na uwadze, iż założone oraz przyjęte cele kształcenia i wychowania wpływają na dobór treści programowych, decydują o doborze metod, strategii i form nauczania oraz uczenia się, a także doborze środków dydaktycznych. Omówiono także zasady operacjonalizacji celów kształcenia, która polega na ich przedstawieniu w postaci konkretnych rezultatów nauczania i uczenia się, a także na wskazaniu sposobu ich sprawdzenia. Cele operacyjne wyraża się poprzez opis zachowań, jakie przejawiać mają studenci lub

uczniowie po ukończeniu nauki. Zachowania te mogą mieć charakter werbalny (słowny) i behawioralny (czynnościowy). Cele operacyjne określają to, co uczący się winni odtworzyć z pamięci, wymienić, opisać, rozpoznać, odróżnić, wykryć, uzasadnić.

2. Cele nauczania

- Charakterystyka celów kształcenia i wychowania
- Procedura wprowadzania celów operacyjnych
- Taksonomia celów kształcenia

Pytania i zadania kontrolne

2. Cele nauczania

2.3. Taksonomia celów kształcenia

Tabliczka ABC

W związku z koniecznością prowadzenia oddzielnych programów dydaktycznych na bardzo użyteczną służy taksonomia ABC opracowana przez B. Nierstiko w 1976 roku

CELE KSZTAŁCENIA

POZNAWCZE

Wiedomości	A - zapamiętanie wiadomości B - zapamiętanie ze zrozumieniem
Umiejętności	C - zastosowanie wiadomości w sytuacjach typowych D - rozwiązywanie problemów

WYCHOWAWCZE

Działania	A - uczestnictwo w działaniu B - podejmowanie działań
Postawy	C - nastawienie na działanie D - kształtowanie systemu działań

Rozdział 3. Zasady dydaktyczne

Zasady dydaktyczne, jako reguły zachowań uczących się i nauczyciela, spełniają pomocniczą funkcję instruktazową i decyzyjną w procesie uczenia się i nauczania, a tym samym ułatwiają osiągnięcie zamierzonych celów kształcenia.

3. Zasady dydaktyczne

- Podział zasad dydaktycznych
- Zasada systematyczności
- Zasada świadomości i aktywnego uczestnictwa w procesie kształcenia
- Zasada pogłębowości
- Zasada wiązania teorii z praktyką
- Zasada przystępności

Pytania i zadania kontrolne

3. Zasady dydaktyczne

3.3. Zasada świadomości i aktywnego uczestnictwa w procesie kształcenia


Aktywność samostudiowa

Aktywność samostudiowa jest związana z poznaniem zmiłowym.

Aktywność motoryczna związana jest z czynnościami ruchowymi.

Aktywność intelektualna oddzielna lub są powiązane ze sobą.

W kształceniu chemicznym i zagrożeniem ochrony środowiska do przedstawionych czynności metodycznych wykonanych przez ucznia należą przede wszystkim: laboratoryjne zapalenie parafiny, testowanie próbki w łopatkę stalową, sprawdzanie próbki wapiennej, cząstki, obserwacja i zamknięcie butelki z udejmowaniem.

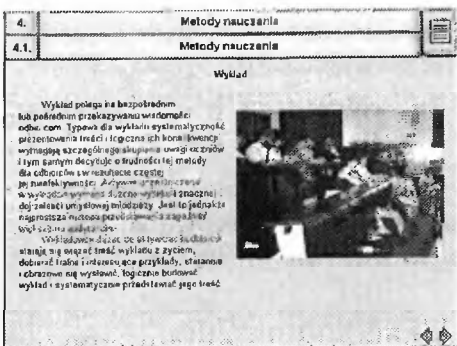


zdjęcie 1 / 4

Celowość formułowania i rozpowszechniania takich norm wynika z praktycznych potrzeb każdego nauczyciela, który w swojej codziennej pracy dydaktycznej chciałby korzystać z syntetycznego kodeksu wzorców postępowania. Rozdział zawiera omówienie poszczególnych zasad dydaktycznych charakterystycznych dla dydaktyki ochrony środowiska oraz przybliżenie czynności dydaktycznych towarzyszących realizacji przedstawionych zasad dydaktycznych.

Rozdział 4. Metody nauczania

W rozdziale tym mowa jest o metodach kształcenia przyrodniczego. Metoda kształcenia jest to wypróbowany i systematycznie stosowany układ czynności nauczycieli i uczniów, realizowanych świadomie w celu spowodowania założonych zmian w osobowości uczniów. O wartości metody kształcenia decydują czynności nauczycieli i uczniów oraz środki dydaktyczne wspierające lub zastępujące niektóre czynności. Wartość metody zależy zwłaszcza od tego, czy i w jakim stopniu wywołuje ona poznawczą, emocjonalną i praktyczną aktywność uczących się. Metoda kształcenia winna służyć realizacji określonych celów kształcenia z równoczesnym spełnieniem jak najszerszego zakresu zasad dydaktycznych. Punktem wyjściowym doboru metody kształcenia jest określenie zagadnień merytorycznych i celów kształcenia.

<p>4. Metody nauczania</p> <ul style="list-style-type: none"> • Metody kształcenia • Metody słowne • Metody oglądowe • Metody naprowadzające • Metody problemowe • Metody aktywizujące: praktyczne, heurystyczne, wyzwajające, sytuacyjne, gry waloryzujące <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	 <p>The screenshot shows a presentation slide with the following content:</p> <p>4. Metody nauczania</p> <p>4.1. Metody nauczania</p> <p>Wykład</p> <p>Wykład polega na bezpośrednim lub pośrednim przekazywaniu wiadomości odciskiem. Typowo dla wykładu systematyczność, precyzowanie treści i logiczna ich kolejność, wyrażająca szczególne skupienie uwagi uczniów i tym samym decyzję o trudności tej metody dla odbiorców. W rezultacie często jest mało dynamiczny. Aby wykład był ciekawym i skutecznym, należy dobrać odpowiednie środki dydaktyczne, dobrać język i sposób wykładu. Jeśli to jest możliwe, stosować dużo przykładów i zadań. Wykład jest najlepszym sposobem na przekazanie wiedzy, którą nie sposób zobaczyć, wykonać, doświadczyć, dobrać i odnieść do życia, dlatego jest najlepszym sposobem na przekazanie wiedzy, którą nie sposób zobaczyć, wykonać, doświadczyć, dobrać i odnieść do życia, dlatego jest najlepszym sposobem na przekazanie wiedzy, którą nie sposób zobaczyć, wykonać, doświadczyć, dobrać i odnieść do życia.</p> <p>The slide also features a photograph of a classroom with students at their desks.</p>
--	--

Rozdział 5. Środki dydaktyczne i ich wykorzystanie w nauczaniu

W rozdziale zwrócono uwagę na możliwości zastosowania technicznych środków dydaktycznych do wzbogacenia poznania bezpośredniego poznaniem pośrednim. Jest ono uboższe od bezpośredniego, ale umożliwia oglądanie obrazów niezauważalnych gołym okiem, upogładowienie abstrakcji przez zastosowanie rysunków symbolicznych, dynamizowanie nauczania przez animacje graficzną, przyspieszanie i zwalnianie oraz inwersję ruchu. Obrazy i dźwięki prezentowane z pomocą środków technicznych weryfikują powstałe u uczących się wyobrażenia, sformułowane wnioski i twierdzenia. Mogą wpływać na kształtowanie postaw, przekonań, wartości, woli, cech charakteru, pozytywnej motywacji.

<p>5. Środki dydaktyczne</p> <ul style="list-style-type: none"> • Środki dydaktyczne w procesie edukacyjnym • Materiały graficzne • Symboliczne środki dydaktyczne • Audialne środki dydaktyczne • Wizualne środki dydaktyczne • Audiowizualne środki dydaktyczne <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	
--	--

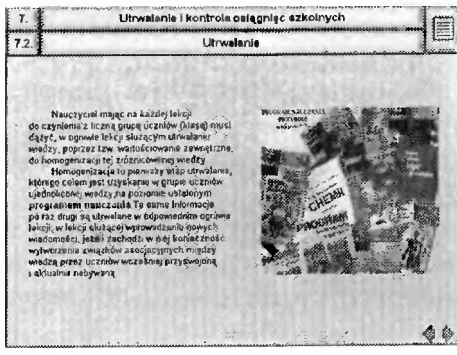
Rozdział 6. Pracownia ochrony środowiska

Jednym z najważniejszych elementów kształcenia chemicznego jest eksperyment. Z tego też względu szczególnie ważną rolę w nauczaniu odgrywa pracownia chemiczna. W rozdziale tym zaprezentowano pracownie chemiczne z różnym wyposażeniem. Przedstawiono sposób ustawienia mebli oraz sprzętu laboratoryjnego. Podano spis odczynników, które powinny znajdować się w laboratorium gimnazjalnym i licealnym; zwrócono także uwagę na warunki przechowywania odczynników chemicznych i zasady obchodzenia się z nimi; podano ogólne przepisy bezpiecznej pracy podczas wykonywania doświadczeń oraz sposoby udzielania pierwszej pomocy w razie wypadku. W rozdziale tym można również znaleźć opisy doświadczeń chemicznych z zakresu dydaktyki ochrony środowiska.

<p>6. Pracownia ochrony środowiska</p> <ul style="list-style-type: none"> • Projektowanie pracowni chemicznej • Zasady eksperymentowania • Wyposażenie pracowni chemicznej • Znaczenie metod badawczych w kształceniu osobowości uczniów • Upodobniczenie procesu nauczania chemii do badania naukowego • Projektowanie szkolnych doświadczeń chemicznych <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	
--	--

Rozdział 7. Utrwalanie i kontrola osiągnięć szkolnych

Proces nauczania jest związany z procesem utrwalania. Nauczyciel dąży do uzyskania wśród uczniów ujednoliconej wiedzy, na poziomie ustalonym programem nauczania, a dalej dostosowuje proces utrwalania do potrzeb wynikających z realizacji treści nauczania i trwałości przyswojonych przez uczniów wiadomości. W rozdziale przedstawiono typowe formy powtarzania: powtarzanie wiadomości przez ich reprodukcję, rekonstrukcję, systematyzowanie i stosowanie wiedzy oraz wyróżniono następujące rodzaje kontroli: wstępna, bieżąca (kształtująca) i wynikowa (końcowa, sumująca). Zilustrowano także funkcje kontroli: diagnostyczną, prognostyczną, terapeutyczną i profilaktyczną i techniki kontrolowania: kontrola ustna, pisemna, testowa, laboratoryjna.

<p>7. Utrwalanie i kontrola osiągnięć szkolnych</p> <ul style="list-style-type: none"> • Proces utrwalania wiadomości • Formy powtarzania wiadomości • Kontrola osiągnięć szkolnych: <ul style="list-style-type: none"> – rodzaje kontroli; – funkcje kontroli; – techniki kontrolowania; • Ocena wyników nauczania • Niepowodzenia szkolne • Nowa matura <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	 <p>The screenshot shows a presentation slide with the following content:</p> <p>7. Utrwalanie i kontrola osiągnięć szkolnych</p> <p>7.2. Utrwalanie</p> <p>Nauczyciel mając na każdej lekcji do czynienia z liczną grupą uczniów (niezależnie od tego, w opowieści lekcji) powinien utrwalanie wiedzy, poprzez tzw. wartościowanie zewnętrzne, do homogenizacji tej, trójzmienną wiedzy.</p> <p>Homogenizacja to pierwszy etap utrwalania, którego celem jest osiągnięcie w grupie uczniów ujednoliconej wiedzy na poziomie ustalonym programem nauczania. To sama informacja po raz drugi jest utrwalana w odpowiednim czasie lekcji, w lekcji kolejnej wprowadzając nowe wiadomości, jeżeli zachodzi w niej konieczność wytworzenia skojarzeń i skojarzonych między sobą przez uczniów wartości przywołują i aktualnie odbywają.</p> <p>W tle widoczna jest okładka książki z tytułem 'CIEKAWOŚCI'.</p>
--	---

Rozdział 8. Przygotowanie się nauczyciela do lekcji

Plan nauczania dla danego typu szkoły winien obejmować rejestr realizowanych w niej przedmiotów, ich rozkład na poszczególne lata nauki, a także liczbę godzin nauczania każdego przedmiotu. Tego rodzaju plan stanowi podstawę do opracowania programów nauczania poszczególnych przedmiotów.

W rozdziale przedstawiono reguły sporządzania szczegółowego rozkładu materiału nauczania, na które składa się: oszacowanie liczby godzin, którą będzie dysponował w danym semestrze; rozplanowanie tematów lekcyjnych: sporządzenie listy potrzebnych środków dydaktycznych (w tym ilości odczynników, które musi wcześniej zakupić); przygotowanie planu wycieczek tematycznych: skorelowanie poruszonych treści z treściami podawanymi na lekcjach innych przedmiotów: opracowanie systemu kontroli i oceny.

<p>8. Przygotowanie nauczyciela do lekcji</p> <ul style="list-style-type: none"> • Planowanie pracy nauczyciela • Lekcja – podstawowa jednostka w procesie nauczania • Przygotowanie się nauczyciela do lekcji • Ocena lekcji • Konspekt • Zajęcia pozalekcyjne <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	
--	--

Rozdział 9. Wybrane zagadnienia nauczania ochrony środowiska

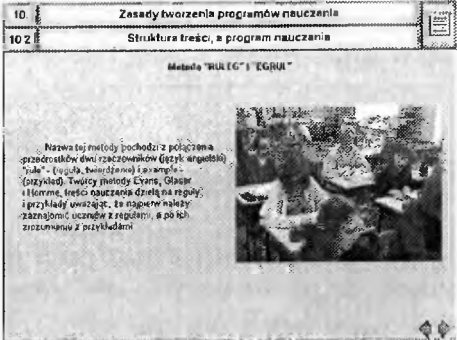
Ekologia to dziedzina nauk przyrodniczych badająca wzajemne stosunki pomiędzy organizmami żywymi (lub ich grupami), a otaczającym je światem zewnętrznym (środowisko). W rozdziale wyróżniono rodzaje zagrożenia ekologicznego o globalnym charakterze: rozprzestrzenianie się substancji toksycznych, chemicznych lub radioaktywnych, niszczenie lasów i zakwaszanie akwenów przez trucizny przemysłowe, zanieczyszczenie atmosfery przez chlorofluorowęglowodory uszkadzające warstwę ozonu i powodujące wzrost przenikania szkodliwych promieni ultrafioletowych.

<p>9. Wybrane zagadnienia ochrony środowiska</p> <ul style="list-style-type: none"> • Środowisko • Ekologia i zagrożenia ekologiczne • Materia w przyrodzie <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	
---	--

Rozdział 10. Zasady tworzenia programów nauczania

W rozdziale omówiono najważniejsze elementy w procesie tworzenia programów nauczania, do których należą: konstruowanie celów nauczania: poznawczych, kształcących i wychowawczych; ustalenie zakresu materiału przystosowanego do

możliwości percepcyjnych uczących się, na danym poziomie nauczania, selekcja treści programowych, układ treści programowych, organizacja procesu uczenia się wybranych treści, ustalenie liczby godzin do realizacji poszczególnych działów, uwzględnienie korelacji międzyprzedmiotowej; przygotowanie środków eksponujących treści, ocena rozwoju i postępów uczących się, wykaz umiejętności, które winni oni opanować, ocena efektywności społecznej i ekonomicznej całości programu.

<p>10. Zasady tworzenia programów nauczania</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tworzenie programów nauczania • Struktura treści w programach nauczania • Badania pilotażowe <p>Pytania i zadania kontrolne</p>	 <p>10 Zasady tworzenia programów nauczania</p> <p>10.2 Struktura treści, a program nauczania</p> <p>Metoda "RULIC" i "EGRA"</p> <p>Nazwa tej metody pochodzi z połączenia literałów dwi znaczących dźwięk: "r" (reguła) i "e" (egzemplar). (przykład) Twórcy metody Evans, Glaser i Horne, treści nauczania dzielą na reguły i przykłady uwzględniając, że reguły należy zapamiętać, a przykłady zrozumieć i wykonać, a po ich zrozumieniu z przykładem</p>
---	--

6. OBRAZOWANIE ZAGADNIENŃ OCHRONY ŚRODOWISKA W PODRĘCZNIKU AKADEMICKIM *DYDAKTYKA OCHRONY ŚRODOWISKA*

Procesy przyrodnicze (fizyczne, chemiczne biologiczne i geograficzne) przebiegają w dynamicznej przestrzeni trójwymiarowej i przedstawienie ich w zmniejszonej liczbie wymiarów powoduje często ich błędne rozumienie. Uzasadnione wydaje się więc poszukiwanie efektywnych metod wizualizacji wybranych zagadnień dydaktycznych. Szczególnie użyteczna jest w tym zakresie technika komputerowa umożliwiająca, dzięki złożonym narzędziom, tworzenie unikalnych obrazów ilustrujących lub wizualizujących nauczane zagadnienia.

Środki dydaktyczne oparte na technice komputerowej zajęły ważną i wyraźną określoną pozycję w dydaktyce chemii i przyrodznawstwa. Wspomagają one w sposób znaczący kształcenie na różnych poziomach edukacji. Obecnie coraz większą uwagę skupia się na zagadnieniach nauczania zdalnego zwłaszcza w kontekście wzrostu popularności Internetu. Nauczanie w tym zakresie może być także wspomagane technicznymi środkami dydaktycznymi bazującymi na hipermedialnych programach komputerowych w Internecie.

W pracy badawczej prowadzonej w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM zrealizowano liczne wizualizacje zagadnień przyrodznawstwa dla potrzeb nauczania za pośrednictwem multimedialnego podręcznika *Dydaktyka ochrony środowiska*, a mia-

nowicie zobrazowano zagadnienia z następujących zakresów: struktury atomowe, proste związki chemiczne, makrostruktury, procesy i zjawiska fizyczne, mechanizmy reakcji chemicznych, procesy i zjawiska ekologiczne, wykresy i grafy, schematy cykli bio-geochemicznych pierwiastków i związków chemicznych [31].

Podczas tworzenia sekwencji filmowych obrazujących zagadnienia zawarte w podręczniku *Dydaktyka ochrony środowiska* korzystano z narzędzi komputerowych o różnym poziomie złożoności, do których należały:

- programy wizualizujące związki chemiczne;
- programy do statycznego i dynamicznego modelowania przestrzennego obiektów;
- programy do składu cyfrowych sekwencji filmowych;
- programy do składu stron w HTML;
- programy do rejestracji materiałów cyfrowych w formacie CDR oraz DV.

Modelowanie obiektów przestrzennych było jednym z najczęściej stosowanych metod tworzenia bazy do wizualizacji. Zastosowano tu programy deklarowane do specyficznych zadań (jak to było w przypadku edytorów wzorów strukturalnych oraz edytorów modeli – „CambridgeSoft ChemOffice”), a także uniwersalne programy graficzne pozwalające modelować proste i złożone obiekty przestrzenne. Z tych ostatnich wybrano programy z opcjami umożliwiającymi obrazowanie obiektów o zmiennej lub nieokreślonej geometrii („MetaCreation Infini-D”), gdyż przewidywano ich zastosowanie w obrazowaniu dynamicznych procesów chemicznych i przyrodniczych. Wybrano także nowoczesne programy do modelowania pejzaży i obrazów środowisk przyrodniczych („MetaCreation Bryce”) [32].

Projektowanie dynamicznych wizualizacji było kluczową metodą tworzenia bazy do wizualizacji. Przygotowanie modelu statycznego jest zwykle tylko pierwszym etapem prac. Projektowanie dynamicznych wizualizacji opiera się na odpowiednim zdefiniowaniu w czasie przekształceń modeli lub ich przemieszczenia. Stosowano także wyspecjalizowane programy do tworzenia animacji interakcyjnych („Macromedia Director”) [33].

Wszystkie przygotowane wizualizacje zostały zarejestrowane na płycie CD-ROM oraz taśmie DV. Rejestracja na obu nośnikach pozwala na prezentację otrzymanego materiału na ekranie komputera i monitora telewizyjnego, dzięki czemu wzrasta jego dostępność. Przygotowane sekwencje animowane oraz ilustracje uzupełniają internetowy zbiór tego typu sekwencji dostępny na internetowych stronach ZDCh.

Przed dokonaniem wyboru elementów przydatnych do wizualizacji stron podręcznika *Dydaktyka ochrony środowiska* wyselekcjonowano bloki tematyczne, obejmujące charakterystyczne przykłady stosowanych wizualizacji. Jako podstawa wyboru zagadnień do wizualizacji posłużyła podstawa programowa nauczania chemii i przedmiotów przyrodniczych. Przygotowane wizualizacje reprezentują najistotniejszą część wybranych do obrazowania zagadnień i stanowią podstawę do tworzenia kolejnych wizualizacji w danej grupie. W ramach pracy przygotowano sto osiemdziesiąt dynamicznych i interaktywnych sekwencji, których ogólna charakterystyka

zostanie przedstawiona na kolejnych stronach. Wybrano następujące bloki zagadnień:

1. Obrazowanie struktur atomowych, np.:
 - a. schemat modelu atomu;
 - b. orbitale atomowe i cząsteczkowe.
2. Obrazowanie związków chemicznych, np.:
 - a. gazy cieplarniane;
 - b. alkany;
 - c. estry;
 - d. stany wibracyjne cząsteczek;
 - e. aspiryna;
 - f. witamina C.
3. Obrazowanie makrostruktur, np.:
 - a. makrocząsteczki DNA, RNA;
 - b. kryształy i minerały.
4. Obrazowanie procesów i zjawisk fizycznych, np.:
 - a. model procesu rozpuszczania;
 - b. zmiany stanu skupienia;
 - c. doświadczenie Rutherforda;
 - d. oddziaływanie promieniowania na materię;
 - e. etapy rozszczepienia jądra atomu.
5. Obrazowanie mechanizmów reakcji chemicznych, np.:
 - a. reakcje fotochemiczne;
 - b. fotosynteza.
6. Obrazowanie mechanizmów biologicznych, np.:
 - a. kataliza enzymatyczna;
 - b. glikoza;
 - c. cykl Krebsa;
 - d. oddychanie komórkowe;
 - e. cutotrofizm;
 - f. cykl Calvina;
 - g. skurcz mięśni;
 - h. replikacja DNA;
 - i. klonowanie genów.
7. Obrazowanie procesów i zjawisk ekologicznych, np.:
 - a. efekt cieplarniany;
 - b. dziura ozonowa.
8. Wykresy i grafy, np.:
 - a. krzywe miareczkowania;
 - b. krzywe kinetyczne.
9. Schematy, np.:
 - a. przemysłowe metody otrzymania amoniaku;
 - b. schemat oczyszczalni ścieków.
10. Schematy cykli bio-geochemicznych pierwiastków i związków chemicznych, np.:
 - a. wody;
 - b. tlenku węgla(IV);
 - c. tlenu;
 - d. azotu;
 - e. siarki;
 - f. ołowiu;
 - g. fosforu.

Obrazy orbitali atomowych zostały stworzone na podstawie funkcji falowych i stanowią odzwierciedlenie aktualnych poglądów na ten temat. Wizualizacja została stworzona w programie „Electron Cloud Mapper (ECM Alpha)” [34]. Umożliwia on projektowanie chmur elektronowych atomów o najprostszych stanach energetycznych. W zależności od całej liczby kwantowych możliwe jest rysowanie prawdopodobieństwa elektronowego w dwóch i trzech wymiarach. W oparciu o stale dostępną instrukcję, możliwe jest definiowanie orbitali (orbital f nie jest załączony, ale program może go stworzyć).

Wizualizacja orbitali atomowych p_x, p_y, p_z oraz orbitali cząsteczkowych s i p została stworzona w programie: „MetaCreation Infini-D” [35]. Poszczególne orbitale

powstały poprzez modyfikację obiektu obrotowego, któremu za pomocą opcji „Edit object” nadawano odpowiednie kształty i fakturę w kolejnych odstępach czasu.

Interaktywna wizualizacja budowy alkanów i estrów powstała kolejno w programach: „CambridgeSoft ChemDraw 4.5”, „CambridgeSoft Chem3D” i „Macromedia Director”. Obrazy cząsteczek poszczególnych alkanów po narysowaniu w programie „CambridgeSoft ChemDraw” i zapisaniu ich obrazowego modelu w formacie CSCD, zostały wprowadzone do programu „CambridgeSoft Chem3D”, gdzie utworzono sekwencje animowane (36). Sekwencje te zostały wprowadzone do programu „Macromedia Director” i tam odpowiednio uszeregowane i uzupełnione o teksty i interakcje.

Zasadnicza część wizualizacji aspiryny powstała w programie „MetaCreation Infini-D”. Model cząsteczki aspiryny stworzono w programie „CambridgeSoft ChemDraw”, została ona importowana do programu „CambridgeSoft Chem3D”, gdzie zapisano obrazowy model cząsteczki w formacie PDB. Aby cząsteczka mogła być importowana do programu „Infini-D” plik PDB został przekonwertowany do postaci 3DMF za pomocą programu do konwersji „PDB-na-3DMF”. Dzięki temu można było uniknąć tworzenia jej bezpośrednio w programie „MetaCreation Infini-D” co pozwoliło na zachowanie odpowiednich proporcji i ujednolicenia kolorystyki wizualizowanych atomów. Pozostałe elementy animacji powstały bezpośrednio w programie „MetaCreation Infini-D”.

Skąły i minerały skałotwórcze zostały przedstawione z pomocą trzech różnych wizualizacji: w postaci sekwencji filmowych, interaktywnych sekwencji w systemie wirtualnej rzeczywistości oraz filmów stereoskopowych. Sekwencje filmowe powstały poprzez rejestrację jednego, pełnego obrotu kryształu lub minerału. Następnie wszystkie sekwencje zostały zapisane w postaci cyfrowej w programie „Quick Time Player”. Te podstawowe wersje filmów zostały wykorzystane do stworzenia sekwencji interaktywnych i stereoskopowych. Sekwencje interaktywne powstały w programie „QuickTime VR”, gdzie z podstawowej sekwencji filmowej stworzono obiekt QTVR. Aby stworzyć film stereoskopowy z wersji podstawowej utworzono w programie „Quick Time Player” dwie wersje robocze filmów, które następnie złożono w jeden film w programie „AdobePremiere”.

Wizualizacja efektu cieplarnianego powstała w programie „MetaCreation Bryce”. Obiekt szklarni został stworzony w programie „MetaCreation Infini-D” i przesłany do programu „MetaCreation Bryce” w formacie 3DMF, gdzie została mu nadana tekstura szkła. Wszystkie strzałki (czyli obrazujące promieniowanie UV i wydzielające się ciepło) powstały również w programie „MetaCreation Infini-D”, poprzez modyfikację innych obiektów. Po wyeksportowaniu do programu „MetaCreation Bryce”, nadano im odpowiednie tekstury. Animacja powstała poprzez zmianę położenia poszczególnych strzałek w kolejnych odstępach czasu i zrenderowaniu projektu w formacie „QuickTime Movie”.

Wizualizacja uzupełniająca powstała w programie „MetaCreation Bryce”. Fragmenty przyrody powstały poprzez modyfikację obiektu „góra”, który można modelować w dowolny sposób. Do zobrazowania deszczu posłużył obiekt w kształcie

walca. Nadano mu teksturę deszczu (Rain Map), a następnie zmieniono jej kolor. Animacja powstała poprzez zmianę położenia kamery w kolejnych odstępach czasu.

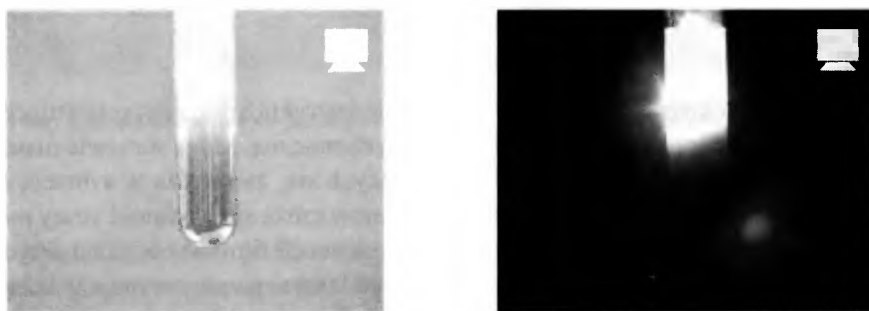
Łącznie wybrano piętnaście ogólnych tematów wizualizacji w sześciu kategoriach. W ramach pracy przygotowano sto osiemdziesiąt dynamicznych i interaktywnych sekwencji. Większość z nich (w zależności od charakteru wizualizacji) uzupełniono o adekwatny komentarz słowny. Przygotowane w ramach tego projektu sekwencje animowane oraz ilustracje udostępniono w postaci internetowej zbioru sekwencji dostępnych na internetowych stronach Zakładu Dydaktyki Chemii UAM: (<http://zdch.amu.edu.pl>). W ten sposób mogą one skutecznie wspomagać proces nauczania wybranych zagadnień w znacznej liczbie szkół polskich i zagranicznych. Przygotowane sekwencje poddano ocenie odnosząc ich cechy do charakterystyki obrazowania chemicznego. Poddano je siedmiopunktowej charakterystyce wyróżniającej odpowiednio: kategorie, wymiarowość, stopień, funkcje, kontekst metodyczny, stosunek do eksperymentu oraz medialność wizualizacji [37]. Ustalono zakres stosowania wybranych kategorii. Ważnym elementem pracy było ustalenie podstawowych metod obrazowania za pomocą narzędzi komputerowych. Drogą jaką w ten sposób wyznaczono mogą postępować studenci i uczniowie chętni do rozszerzenia przygotowanego zbioru sekwencji.

7. OBRAZY STATYCZNE I SEKWENCJE FILMOWE W PODRĘCZNIKU MULTIMEDIALNYM *DYDAKTYKA OCHRONY ŚRODOWISKA*

Ważnym elementem ilustracji treści zawartych w podręczniku multimedialnym *Dydaktyka ochrony środowiska* są zdjęcia i sekwencje filmowe. Obraz filmowy jest wręcz nie do przecenienia w każdym nauczaniu przedmiotowym, a szczególnie w kształceniu przyszłych nauczycieli przedmiotów przyrodniczych. Dzięki tym technikom można bowiem śledzić zarówno przebieg doświadczeń chemicznych wykonywanych w laboratorium, jak i przebieg zjawisk przyrodniczych w bliskim i dalekim nam środowisku, można także zobaczyć przebieg zajęć dydaktycznych prowadzonych w różnych szkołach i uczelniach w kraju i za granicą przez nauczycieli z większym stażem dydaktycznym oraz przez najlepszych wykładowców i specjalistów z danej dziedziny. To dzięki filmom właśnie możemy zajrzeć do wnętrza probówki, do zakładu produkującego tworzywa sztuczne i do sali wykładowej, aby podziwiać sprawność eksperymentowania, profesjonalizm w wykonywaniu czynności zawodowych lub erudycję wybitnego dydaktyka. Reasumując podkreślić należy raz jeszcze tę niezaprzeczalną różnicę między podręcznikiem tradycyjnym i multimedialnym, którego użytkownik dzięki zastosowanym technikom może przenosić się w czasie i przestrzeni m.in. oglądając sekwencję filmową przybliżającą te tematy, o których była mowa na kolejnej stronie.

Sekwencje filmowe zamieszczone na stronach (ekranach) podręcznika można pogrupować w kilka zasadniczych modułów.

Moduł 1. Sekwencje filmowe wyjaśniające przebieg procesów, które są niedostępne bezpośredniej obserwacji, a więc przedstawiające przebieg reakcji chemicznych, które zachodzą z tak dużą szybkością, że ich śledzenie w warunkach naturalnych nie jest możliwe: filmy, które ukazują etapy przebiegu reakcji chemicznych zachodzących szczególnie wolno, a także filmy prezentujące zjawiska lub sytuacje, które nie mogą być odtwarzane w warunkach typowej pracy laboratoryjnej. Do tej kategorii filmów umieszczonych w omawianym podręczniku należą też sekwencje prezentujące przebieg tych doświadczeń, które są zbyt niebezpieczne, aby mogły być wykonywane przez nauczyciela, studenta, czy ucznia w trakcie tradycyjnie realizowanego procesu dydaktycznego [38, 39].



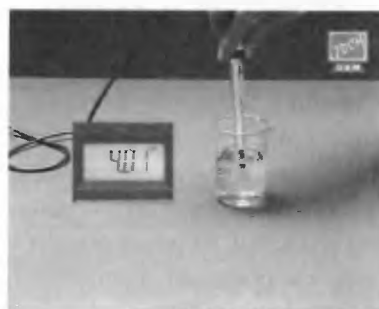
Filmy należące do modułu 1 – prezentacje przebiegu reakcji chemicznych, np. reakcji utleniania i redukcji

Moduł 2. Sekwencje filmowe wyjaśniające zasady bezpiecznej pracy w laboratorium chemicznym. Ich celem jest zapoznanie użytkownika multimedialnego podręcznika z podstawowymi technikami laboratoryjnymi, metodami unikania zagrożeń w czasie pracy w laboratorium chemicznym (wskazówki dotyczące korzystania z różnych technik laboratoryjnych), metodami udzielania pierwszej pomocy poszkodowanym w pracowni chemicznej (poparzenia, okaleczenia, pożar, porażenie prądem), zasadami utylizacji substancji pozostałych po zakończeniu reakcji chemicznych. Uświadomienie potencjalnego zagrożenia bywa czasami trudne, szczególnie, gdy o grożącym niebezpieczeństwie informuje jedynie punkt w regulaminie pracowni, a wyobrażenie sobie konsekwencji niewłaściwego postępowania nie zawsze jest adekwatne z konsekwencjami, jakie mogą zdarzyć się w rzeczywistości. Zaletą więc przygotowanych filmów jest pokazanie w sugestywny sposób czego nie należy lub nie wolno robić przebywając w pracowni chemicznej oraz jak należy postępować, by osiągnąć spodziewane wyniki badawcze nie narażając się na niebezpieczeństwo utraty zdrowia. Wykorzystanie możliwości jakie niesie ze sobą prezentacja filmowa pozwala na bezpieczne, a jednocześnie interesujące przeprowadzenie szkolenia z zakresu BHP.



Filmy należące do modułu 2 – prezentacje zasad bezpiecznej pracy w laboratorium chemicznym, np. prawidłowe i nieprawidłowe rozcieńczanie stężonego kwasu siarkowego(VI)

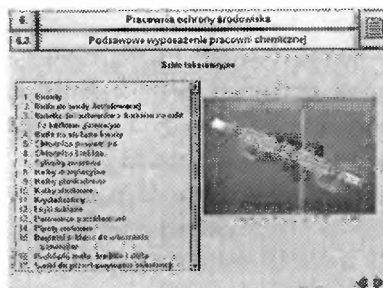
Moduł 3. Sekwencje filmowe pełniące rolę instruktażową, przygotowujące do wykonania eksperymentu lub pracy z aparaturą chemiczną. Mogą stanowić materiał weryfikujący wiadomości i umiejętności uczących się, zwłaszcza w sytuacji, gdy nieprawidłowe korzystanie z drogiej aparatury może spowodować straty materialne. Możliwość wielokrotnego odtwarzania sekwencji filmowych winna przyczynić się do niezbędnego w procesie kształcenia efektywnego powtarzania wiadomości, a przede wszystkim ćwiczenia umiejętności.



Filmy należące do modułu 3 – prezentacje zasad korzystania z wybranej aparatury chemicznej, np. badanie odczynu wody destylowanej i wody deszczowej za pomocą pH-metru

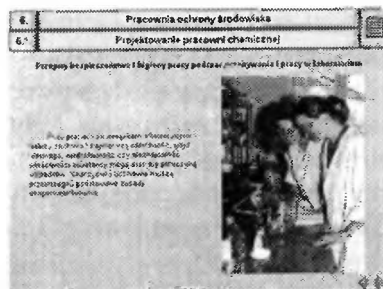
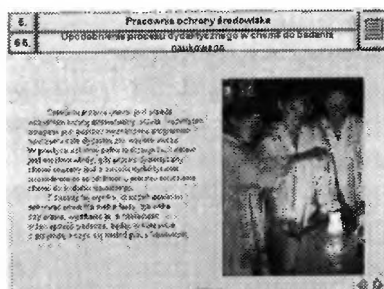
Moduł 4. Sekwencje filmowe przybliżające ogólne zasady tworzenia szkolnej pracowni chemicznej wraz z konkretnymi przykładami pracowni chemicznych, w których można prowadzić prace z pomocą różnych technik laboratoryjnych. Zakwalifikowane do tej kategorii filmy znajdujące się w omawianym podręczniku mogą więc pełnić rolę instruktażową w zakresie wyposażenia pracowni chemicznej oraz efektywnej i bezpiecznej pracy w takiej pracowni. Znaleźć tu można szereg zdjęć i schematów wyjaśniających zasady nowoczesnego urządzenia pracowni chemicznej (rozmieszczenie mebli i niezbędnych instalacji, urządzenie pokoju przygoto-

wawczego), a także opis podstawowego wyposażenia pracowni chemicznej (sprzęt laboratoryjny, szkło laboratoryjne, odczynniki chemiczne). W filmach zwrócono także uwagę na zasady przechowywania odczynników chemicznych oraz metody pozwalające na zabezpieczenie i konserwację sprzętu laboratoryjnego [40, 41].



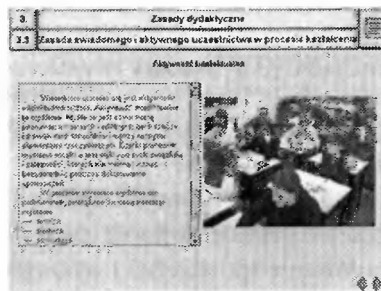
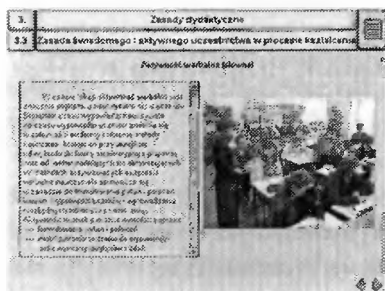
Filmy należące do modułu 4 – projektowanie pracowni chemicznej oraz prezentacja podstawowego sprzętu laboratoryjnego

Moduł 5. Sekwencje filmowe ukazujące przebieg etapów doskonalenia umiejętności eksperymentowania (planowanie eksperymentu, wykonanie eksperymentu, formułowanie spostrzeżeń i wyciąganie wniosków). Prezentacja wybranych eksperymentów z chemii i chemii środowiska przeznaczonych zgodnie z podstawą programową do realizacji na lekcjach chemii w gimnazjum i liceum. Filmy mogą stanowić instrukcję wizualną zachęcającą do samodzielnego wykonania takich samych lub podobnych eksperymentów lub też być elementem weryfikującym poprawność wykonywanych czynności badawczych. Uzyskane z pomocą takich prezentacji wizualnych praktyczne umiejętności mogą być wykorzystywane w dalszych etapach zdobywania wiadomości z gwarancją poprawnego merytorycznie startu. Należy jednak pamiętać i o tym, że podręcznik multimedialny stanowi jedynie pomoc w kształceniu umiejętności i nie można oczekiwać by nauczał, lecz by towarzyszył i wspomagał oraz by tworzył podstawy do dalszego rozwoju intelektualnego.



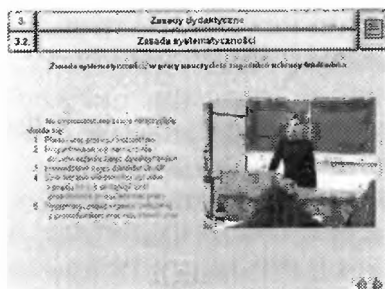
Filmy należące do modułu 5 – prezentacje przykładowych sytuacji dydaktycznych w czasie kształcenia umiejętności eksperymentowania i pracy laboratoryjnej

Moduł 6. Sekwencje filmowe ukazujące sytuacje dydaktyczne charakterystyczne dla danego typu i poziomu nauczania, przedstawiające udział uczniów lub studentów w realizacji jakiegoś zadania, a także postępowanie nauczyciela i wykładowcy podczas zajęć o charakterze teoretycznym i praktycznym. W module tym zamieszczono rozmowy i wywiady z nauczycielami, w których przedstawiają oni swoje spostrzeżenia dotyczące realizacji zarejestrowanego fragmentu zajęć (trafności założonych celów nauczania i ich realizacji, przyjętej metody nauczania i zastosowanych środków dydaktycznych, a także przyczyn ewentualnych niepowodzeń). Nadając filmom należącym do modułu charakter bezpośredniej rozmowy użytkowników podręcznika z doświadczonymi dydaktykami i nauczycielami starano się zachęcić do korzystania z cudzych doświadczeń, co powinno przynieść korzyści pedagogiczne w postaci przemyślanej adaptacji najlepszych zachowań [42].



Filmy należące do modułu 6 – prezentacje przykładowych sytuacji dydaktycznych w czasie zajęć teoretycznych i praktycznych z chemii

Moduł 7. Sekwencje filmowe ukazujące sposób realizacji podstawowych zasad dydaktycznych typowych dla procesu kształcenia chemicznego w zależności od poziomu nauczania. Filmy te dają możliwość wielokrotnej analizy przebiegu procesu dydaktycznego i sposobu realizacji poszczególnych zasad dydaktycznych w kształceniu przyrodniczym. Zasady dydaktyczne, jako specjalnie wyeksponowane reguły zachowań uczących się i nauczycieli, spełniają pomocniczą funkcję instruktażową i decyzyjną w procesie kształcenia, tym samym ułatwiają osiągnięcie zamierzonych celów kształcenia. Dzięki zamieszczonym w omawianym podręczniku filmom studenci przygotowujący się do wykonywania zawodu nauczycielskiego mogą wielokrotnie analizować różne sytuacje dydaktyczne stanowiące kodeksy powinności nauczyciela określonego przedmiotu i na tej podstawie tworzyć zasady dydaktyczne na własny użytek, a następnie systematycznie wzbogacać ich liczbę i treść w toku swojej aktywnej pracy zawodowej [43].



Filmy należące do modułu 7 – prezentacje realizacji typowych zasad dydaktycznych podczas zajęć dla nauczycieli chemii

Podsumowując warto podkreślić, że przygotowane sekwencje filmowe mogą pełnić w kształceniu chemicznym funkcję kierującą, badawczą, stymulacyjną i ćwiczeniową, a także funkcję samokształceniową i wychowawczą. Pod pojęciem funkcji kierującej i badawczej należy rozumieć dążenie do wskazania użytkownikowi sposobów samodzielnego rozwiązywania problemów, a także umiejętności samodzielnego myślenia. Funkcje: stymulacyjna i ćwiczeniowa polegają na nakłonieniu do poszukiwania odpowiedzi na zadane pytania oraz do rozwiązywania zadań i ćwiczeń rozwijających określone umiejętności. Funkcja samokształceniowa i wychowawcza natomiast obejmują pomoc w samokontroli własnych osiągnięć.

8. SKUTECZNOŚĆ MULTIMEDIÓW W KSZTAŁCENIU CHEMICZNYM

Przeprowadzone w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu badania miały na celu weryfikację hipotezy o efektywności wykorzystywania programów multimedialnych w nauczaniu niektórych zagadnień chemii i chemii środowiska, w porównaniu z podobnymi sytuacjami dydaktycznymi, w których badane osoby korzystały z równie atrakcyjnych środków wspomagających nauczanie, jak eksperymenty chemiczne, programy komputerowe, czy nagranie filmowe. Badania prowadzono w odniesieniu do realizacji takich zadań edukacyjnych, jak: indywidualizacja nauczania, aktywizacja intelektualna, systematyzacja wiedzy, skrócenie czasu nauki, zwiększenie liczby poprawnie rozwiązywanych problemów, doskonalenie umiejętności. Za zmienną niezależną przyjęto przygotowane i wprowadzone do systemu nauczania programy multimedialne oraz zaprojektowane drogi uczenia się. Zmienna zależna globalna to efektywność nauczania mierzona aktywnością poznawczą uczących się. Wskaźnikami wymienionych zmiennych zależnych były liczby punktów uzyskanych przez uczących się za poprawne rozwiązanie zadań, polegających na wykazaniu się wiadomościami, umiejętnościami oraz działaniami, określonymi przez te zmienne. Badania prowadzono w szkołach różnego typu i na różnym poziomie kształcenia. Liczebność grup biorących udział w poszczególnych eksperymentach obejmowała każdorazowo od 60 do 200 osób. Badania prowadzono

w formie eksperymentu pedagogicznego, w którym korzystano z kanonu jedynej różnicy oraz techniki grup równoległych. Eksperyment obejmował badania wstępne, końcowe i dystansowe [44].

Badania wykazały, że emocje generowane w procesie multimedialnego kształcenia chemicznego w zależności od zastosowanej struktury programu multimedialnego i sposobu jego wykorzystywania mogą dostarczać uczącym się potrzebnej im do pracy energii albo ich jej pozbawiać, czyniąc proces nauczania efektywnym lub nieefektywnym. Wyniki te potwierdzają doniesienia opublikowane w 1996 roku przez Marlene Katz, znanego technologa kształcenia, a zarazem wykładowcę chemii [45]. Rezultaty innych eksperymentów dowodzą, że ustalenie reguł korzystania z programów multimedialnych podnosi efektywność procesu nauczania, w którym są one stosowane. Rezultaty te stanowią pewną nowość w tej dziedzinie badań, gdyż do niedawna uważano, że najlepsze efekty nauczania można uzyskać pozostawiając uczącym się całkowitą swobodę pracy z programami komputerowymi [46].

Część badań zmierzała do określenia zależności stopnia aktywności studentów lub uczniów od zastosowanego środka wspomagającego przebieg uczenia się. Stosunkowo niską liczbę punktów uzyskanych przez grupy korzystające wyłącznie z programu komputerowego można wyjaśnić sięgając do rezultatów badań prowadzonych w 1996 r podczas zajęć z fizyki na Wydziale Budownictwa Lądowego Politechniki Poznańskiej, które wykazały ścisłą zależność między wynikami nauczania a wywoływaniem przez stosowane programy poziomem zaangażowania emocjonalnego studentów. Elementem budzącym takie zaangażowanie mogą być sekwencje filmowe, co potwierdzają wyniki grup korzystających w prowadzonym eksperymencie z programu magnetowidowego [47]. Mniejszą, niż można by oczekiwać, liczbę punktów tej grupy w kategorii zrozumienia wiadomości można wyjaśnić sięgając do artykułu przeglądowego „Multimedia technology: A catalyst for change in chemical education” opublikowanego w czasopiśmie „Pure and Applied Chemistry”, w którym stwierdza się, że aby filmy mogły służyć nie tylko przekazywaniu informacji, lecz również ich zrozumieniu muszą być one wspomagane szeregiem dodatkowych działań, jak to ma miejsce w programach multimedialnych. Działania takie, jak tworzenie odniesień hipermedialnych zwiększają efekt nauczania [48]. Rezultaty kolejnego eksperymentu dowodzą, że zarówno rozłożenie w czasie uczenia się z pomocą programów multimedialnych, jak i dłuższe odstępy czasu między poszczególnymi etapami pracy z programami ułatwiają uczenie się i zmniejszają liczbę błędów popełnianych w teście końcowym. Wyniki te nasuwają wnioski dotyczące sposobu konstruowania programów multimedialnych, doboru ich struktury i planowania dróg pracy z nimi oraz stanowią przestrożę dla zbyt wielkich entuzjastów komputeryzacji i preferowanego często nauczania blokowego.

Te i inne wyniki badań prowadzonych w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu wykazały, że zmiany, jakie wywołują programy multimedialne w procesie kształcenia chemicznego nie sprowadzają się jedynie do wzrostu efektywności nauczania, mierzonej szybkością uczenia się i liczbą zapamiętanych informacji, ale przede wszystkim wprowadzają i rozwijają nową jakość tego procesu. Badania po-

twierdziły możliwość wykorzystania systemów multimedialnych w nauczaniu chemii, m.in. do wizualizacji przebiegu eksperymentu chemicznego, jak również do wspomagania badań chemicznych i badań parametrów stanu środowiska [8].

Przeprowadzona analiza organizacji kształcenia chemicznego z wykorzystaniem programów multimedialnych pozwoliła na ustalenie roli, jaką może i powinien w tym kształceniu odegrać nauczyciel i wykładowca oraz doprowadziła do opracowania metodologii kształcenia i doksztalcenia nauczycieli w zakresie umiejętności i kompetencji informatycznych. Metodologia ta stanowi zasadniczą modyfikację propozycji opracowanej na Uniwersytecie Stanforda, a określanej jako *microteaching*. Prowadzone badania stanowiły również podstawę do opracowania struktury i przebiegu zajęć dydaktycznych wspomaganych edukacyjnymi programami multimedialnymi, w ramach których przewidziane zostało prowadzenie eksperymentów chemicznych sterowanych komputerowo [8].

Udzielenie odpowiedzi na pytania związane z efektywnością korzystania z technologii informacyjnych w procesie kształcenia chemicznego pozwoli, miejmy nadzieję, chemikom i nauczycielom chemii wykorzystywać z powodzeniem programy multimedialne w swojej pracy, a technologom kształcenia zweryfikować poprawność postulowanych założeń. Warto też pamiętać i o tym, że nawet jeśli badania z dydaktyki chemii przyczyniają się do wytworzenia i modyfikacji teorii uczenia się oraz doskonalenia modeli procesu nauczania, to jednak głównym celem tych badań jest spowodowanie lepszego poznania wiedzy chemicznej.

9. SKUTECZNOŚĆ SYSTEMU ZDALNEGO KSZTAŁCENIA

Omówione badania potwierdziły skuteczność edukacyjnych produktów multimedialnych, o skuteczności kształcenia na odległość świadczą liczby dyplomów ukończenia studiów uniwersyteckich w systemie zdalnym. Uczelnie prowadzące edukację na odległość udostępniają wirtualne laboratoria, w których przeprowadza się najbardziej skomplikowane doświadczenia. Nie narzucają studentom sztywnych ram programowych, wspierają indywidualny tok kształcenia i uczestnictwo w projektach międzyuczelnianych. Edukacja na odległość wymaga stosowania nowoczesnych technologii i odpowiednio dobranych metod nauczania, co wiąże się z koniecznością starannego przygotowania zajęć dydaktycznych, między innymi w odniesieniu do planowanych materiałów i środków edukacyjnych.

Pierwsze wyniki pracy dydaktycznej nauczycieli korzystających z modułowego systemu zdalnego kształcenia polegającego na pracy z multimedialnym podręcznikiem *Dydaktyka ochrony środowiska* pozwalają sądzić, że system ten ze względu na sposób prezentacji informacji (obraz statyczny i dynamiczny, możliwości docierania do dodatkowych wiadomości przez hiperteksty, sekwencje filmowe), a przede wszystkim dzięki stworzeniu swoim użytkownikom warunków do aktywnej i interakcyjnej pracy stanowić może narzędzie intelektualne, które w rękach dobrze przygotowanego wykładowcy przekształci się w nowoczesną metodę kształcenia. Realiz-

zacja i powodzenie przyjętych założeń w czasach trwającej transformacji systemu edukacyjnego zależeć będzie w dużej mierze od ogólnych zasad kształcenia i doksztalcenia nauczycieli oraz tworzenia systemów przekwalifikowania ich do nowych zadań dydaktyczno-wychowawczych.

System szkolenia nauczycieli chemii z pomocą akademickiego podręcznika *Dydaktyka ochrony środowiska* okazał się przydatny w praktyce studiów stacjonarnych i podyplomowych realizowanych na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Można więc sądzić, że jest godny polecenia w kształceniu nauczycieli na innych uczelniach wyższych. Ułatwia on bowiem utrwalanie wiadomości i zdobywanie nowych doświadczeń dzięki takim cechom, jak:

- możliwość regulowania tempa uczenia się;
- różnicowanie poziomu i zakresu poznawanych w danym momencie wiadomości;
- interdyscyplinarne ujęcie informacji;
- konstruowanie własnych wiadomości w wyniku indywidualnych poszukiwań.

Podręcznik *Dydaktyka ochrony środowiska* odgrywa znaczącą rolę także w innym obszarze wykorzystania multimediów, a mianowicie jako materiał ilustracyjny, pełniąc funkcje:

- poznawczą (jest źródłem informacji o rzeczywistości);
- kształcącą (pomaga rozwijać zdolności intelektualne, wspomaga proces zapamiętywania);
- motywacyjną (rozbudza zainteresowanie nauką, zwiększa zaangażowanie uczących się);
- aktywizującą (poprzez atrakcyjną formę zachęca do pracy, dostarcza przeżyć i fascynacji);
- sterującą (kieruje procesem samokształcenia);
- kontrolną (sprawdza poziom przyswojonych wiadomości i opanowanych umiejętności).

Uważa się, że dzięki tym funkcjom efektywność uczenia się z pomocą multimediów osiąga wyższy poziom ponieważ maleją o 20–40% nieporozumienia przy przekazywaniu informacji, wzrasta o 50–60% zakres przyswojonych wiadomości i zrozumienia tematu, a o 38–70% tempo uczenia się [49]. Pozostaje więc sprawdzić czy zaproponowane w przypadku pracy z akademickim podręcznikiem multimedialnym *Dydaktyka ochrony środowiska* rozwiązania dydaktyczne przyniosą podobne, a przede wszystkim długoterminowe pozytywne skutki. Na efekt taki można mieć nadzieję, jeśli spełnione zostaną podstawowe założenia systemu kształcenia, a mianowicie, jeśli nauczyciel zostanie optymalnie przygotowany do samodzielnej pracy w systemie zdalnego doksztalcenia [50].

Założenia i efektywność modułowego systemu zdalnego kształcenia nauczycieli winny być zweryfikowane w eksperymencie pedagogicznym realizowanym przede wszystkim w kontekście porównania skuteczności dydaktycznej:

- nauczania konwencjonalnego (realizowanego w czasie spotkań z nauczycielami);
- nauczania przemiennego (gdzie po bezpośrednim spotkaniu następowałby okres samodzielnej pracy nauczyciela z modułowym systemem kształcenia zdalnego na dysku CD-ROM lub DVD-ROM, zakończony spotkaniem weryfikującym nabyte umiejętności);
- nauczania zdalnego (kształcenie odbywałoby się wyłącznie w miejscu zamieszkania osób uczących się z wykorzystaniem modułowego systemu zdalnego kształcenia nauczycieli).

Badania te winny odpowiedzieć na pytania:

- jakie cele można realizować stosując kształcenie zdalne z wykorzystaniem multimedialnych.
- jakie kwalifikacje winni mieć nauczyciele, aby móc kształcić się w systemie zdalnym.
- jakie treści można eksponować stosując techniki medialne w systemie zdalnym.
- jak organizować kształcenie zdalne studentów i nauczycieli.
- jakie formy kształcenia zdalnego są przez uczących się najlepiej akceptowane.

Udzielenie odpowiedzi na powyższe pytania umożliwi nie tylko określenie efektywności wykorzystania multimedialnych w kształceniu zdalnym, lecz ułatwi dydaktykom przedmiotowym stosowanie programów multimedialnych w pracy edukacyjnej, a technologom kształcenia pomoże opracować ogólne zasady i reguły obowiązujące dla tego typu kształcenia zdalnego.

Akademicki podręcznik multimedialny *Dydaktyka ochrony środowiska* został opracowany w ramach projektu badawczego Nr 3T09A 080 15 finansowanego przez Komisję Badań Naukowych w latach 1998–2001.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] H. Gulińska, A. Burewicz, *Pedagogika Pracy*, 1997, 30, 132.
- [2] D. Keegan, [w:] D. Sewart, D. Keegan, B. Holmberg (red.), *In Distance Education International Perspectives*, London: Routledge, 1988.
- [3] K. Wieczorkowski, [w:] B. Siemieniecki (red.), *Perspektywy edukacji: komputerem*. Toruń Płock, 1995.
- [4] D.F. Treagust, B.G. Waldrip, J.R. Horley, *Distance Education*, 1993, 14, 315.
- [5] D.R. Garrison, *Understanding distance education*, London Routledge 1989.
- [6] R.M. Whitnell, E.A. Fernandes, F. Almassizadeh, J.J.C. Love, B.M. Dugan, B.A. Sawrey. K.Wilson, *J. Chem. Educ.*, 1994, 71, 721.
- [7] A. Burewicz, *Media a edukacja*, Wyd. eMPI², Poznań 2000.
- [8] H. Gulińska, *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*, Wyd. Naukowe UAM Poznań 1997.
- [9] A. Burewicz, *Media a edukacja*, Wyd. eMPI², Poznań 1997.
- [10] <http://www.uniedu> – strona University of Northern Iowa.

- [11] P. Topól, *Media a edukacja*, Wyd. eMPI², Poznań 2000.
- [12] <http://www.mila.edu.pl>
- [13] A. Żuławski, *Edukacja Medialna*, 1997, 4, 25.
- [14] R. Michałowski, *Media a edukacja*, Wyd. eMPI², Poznań 2000.
- [15] A. Burewicz, N. Miranowicz, projekt internetowy „Obraz chemii”, Poznań 1997.
<http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [16] A. Burewicz, N. Miranowicz, projekt internetowy „Kryształy w przestrzeni”. Poznań 1998.
<http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [17] A. Burewicz, N. Miranowicz, projekt internetowy „Reprezentacje chemiczne”. Poznań 1999–2000.
<http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [18] A. Burewicz, N. Miranowicz, projekt internetowy „Interaktywne Instrukcje Internetowe”, Poznań 2000–2001, <http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [19] A. Burewicz, M. Miranowicz, projekt internetowy „Zagrożenia ekologiczne”. Poznań 1998.
<http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [20] A. Burewicz, M. Miranowicz, projekt internetowy „Ołów”, Poznań 1999. <http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [21] A. Burewicz, N. Miranowicz, J. Lange, projekt internetowy „Wiązania chemiczne wycieczka do *Bindarium*”, Poznań 1999, <http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [22] A. Burewicz, N. Miranowicz, projekt internetowy „Wirtualne laboratorium”, Poznań 1996.
<http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [23] A. Burewicz, H. Gulińska, R. Płoszyńska, projekt internetowy „Szkołna pracownia chemiczna”, Poznań 2000, <http://ZDCh.amu.edu.pl>.
- [24] A. Burewicz, M. Miranowicz, *Informatyka w Szkole*, 2001, XVII, 593.
- [25] H. McLuchan, kanadyjski socjolog, myśliciel i publicysta, twórca koncepcji współczesnego świata jako globalnej wioski.
- [26] C. Freinet, twórca systemu pedagogicznego premiującego samodzielność uczących się i ich poczucie odpowiedzialności za siebie.
- [27] K. Zanussi, polski reżyser filmowy.
- [28] Cz. Maziarz, *Dydaktyka studiów dla pracujących*, PWN, Warszawa 1976.
- [29] Cz. Maziarz, *Ruch Pedagogiczny*, 1964, 5, 64.
- [30] J. Skrzypczak, *Konstruowanie i ocena podręczników*, Wyd. ITE, Poznań - Radom 19%.
[31] N. Miranowicz, A. Burewicz, *Materiały Zjazdu PTCh*, 1996.
- [32] „Bryce”, Metacreation Corp., San Francisco, CA, USA.
- [33] „Director”, Macromedia Inc., San Francisco, CA, USA.
- [34] „ECM Alpha”, K. Takeuchi, M. Kim.
- [35] „InfiniD”, Metacreation Corp., San Francisco, CA, USA.
- [36] „ChemOffice”, CambridgeSoft Corp., Cambridge, MA, USA.
- [37] A. Burewicz, N. Miranowicz, *Materiały Symposium „Computer assistance to chemical research”*, Moscow 2001.
- [38] A. Burewicz, P. Jagodziński, *Doświadczenia chemiczne dla szkół podstawowych cz. 1*. WSiP. Warszawa 1997.
- [39] A. Burewicz, P. Jagodziński, *Doświadczenia chemiczne dla szkół średnich cz. 2*. WSiP. Warszawa 1998.
- [40] K. Łopata, [w:] A. Burewicz, H. Gulińska (red), *Dydaktyka chemii*, Wyd. Naukowe UAM. Poznań 1993.
- [41] A. Burewicz, *0*, Wyd. eMPI², Poznań 1997.
- [42] W. Skrzydlewski, *Technologia kształcenia. Przetwarzanie informacji. Komunikowanie*. Wyd. UAM, Poznań 1990.
- [43] M. Konieczna, *Eksperymentalne rozwiązywanie zadań problemowych w chemii*. WSiP. Warszawa 1992.

- [44] H. Gulińska, A. Burewicz, *Wiad. Chem.*, 2000, **54**, 653.
- [45] M. Katz, *J. Chem. Educ.*, 1996, **73**, 440
- [46] M.J. Hannafin, *Educ. Comm. Technol. J.*, 1985, **33**, 235.
- [47] M. Kozielska, *Wpływ wielostronnego studiowania wspomaganego komputerem na aktywność poznawczą studentów*; Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997.
- [48] L.L. Jones, S.G. Smith, *Pure and Appl. Chem.*, 1993, **65**, 245.
- [49] B. Siemieniecki, *Komputer w edukacji. Podstawowe problemy technologii informacyjnej*. Wyd. A. Marszałek, Toruń 1996.
- [50] H. Gulińska, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 77.

Praca wpłynęła do Redakcji 18 stycznia 2002

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
XLIII. CIĄGI WSPOMNIEŃ

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 22 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 7 książek, 250 prac oryginalnych i ponad 80 artykułów przeglądowych oraz dotyczących historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”.

Zdarza się, że nawet błahe wydarzenie, albo przypadkowa lektura, uruchamia w nas łańcuch wspomnień, w którym poszczególne ogniwa wynikają z poprzednich ogniw i układają się w sekwencję połączoną w logicznie rozwijającą się całość. Taki ciąg wspomnień tym się jednak różni od matematycznego ciągu, że nie ma w nim jakiegokolwiek algorytmu określającego stosunki pomiędzy kolejnymi jego członami. Kiedy więc uruchomi się w nas taki ciąg, nie wiemy dokąd nas zaprowadzi. Notatka, którą uważam za przedkładam, jest próbą zapisu takiego ciągu. A uruchomiła go lektura stosunkowo niedawnego artykułu D.A. Folino, zamieszczonego w „Journal of Chemical Education” [1]. Artykuł ten traktuje o roli anegdoty w nauczaniu chemii, a zwłaszcza w wykładzie akademickim. Zwróciła tam moją uwagę anegdota o Williamie Thomsonie (późniejszy lord Kelvin), której, trzeba się przyznać, nie znałem. Mówi zaś ona o tym, że czasami zwykła zmiana pojedynczego znaku pisarskiego całkowicie może zmienić sens jakiegoś przekazu.

Thomson, jako profesor wyższej uczelni, gorliwie przykładał się do zajęć dydaktycznych. I otóż, pewnego razu zdarzyło się, że nie mógł odbyć przewidzianych na określony dzień zajęć, gdyż musiał na krótko wyjechać. Wobec tego na tablicy ogłoszeń umieścił taki tekst: „Professor Thomson will not meet his classes today”. Jakiś student – żartowniś stał jednak pierwszą literę w słowie „classes” i komunikat brzmiał teraz tak: „Professor Thomson will not meet his lasses today”. (A „lass” to słowo wywodzące się z języka szkockiego i oznaczające „dziewczátko”). Po swoim powrocie Thomson jeszcze raz poprawił hasło, ścierając kolejną literę, co w wyniku dało: „Professor Thomson will not meet his asses today”.

Czytając tekst tej anegdoty przypomniało mi się podobne wydarzenie z własnego podwórka. Pracowałem wtedy w Zakładzie Chemii Fizjologicznej wrocławskiej Akademii Medycznej. Były to lata 60., dziekanem wydziału lekarskiego był stomatolog, profesor Owiński. Był on zwolennikiem propagandy wizualnej, wymyślał i kazał umieszczać w salach wykładowych różne mobilizujące hasła. W sali Zakładu Mikrobiologii, gdzie odbywały się też wykłady z biochemii pojawiło się więc hasło: „Zdawaj w pierwszym terminie!” Cóż kiedy studenci nadali mu natychmiast frywolne zgoła brzmienie zamazując pierwszą literę.

Dziekan Owiński był dość popularny wśród studentów. Średniego wzrostu, z łysą i zwężającą się ku górze czaszką. Pewnie to z racji kształtu głowy krążyła o nim plotka, że kiedyś nosił nazwisko „Jajko”, które później zmienił na „Owiński”. Ta plotka przypadła wielce do smaku bliskiej mojej znajomej, Jadzi Ładoszowej, żonie znanego filozofa-marksisty, Jarka Ładosza. Jadzia pracowała w Zakładzie Mikrobiologii, a przyszła do nas z Warszawy, z Państwowego Zakładu Higieny. Jej mąż prowadził przez jakiś czas na Akademii Medycznej zajęcia z filozofii i był prawdziwym postrachem lekarzy, zdających egzamin doktorski z tego przedmiotu. Z Jadzią łączyła mnie koleżeńska przyjaźń i wspólne działania politycznej natury. I otóż odbyła się w Akademii jakaś feta, na którą przyjechał dyrektor departamentu studiów wyższych Ministerstwa Zdrowia, docent Tysarowski. Jadzia była jego dobrą znajo-

mą, jeszcze niedawno pracowali razem w Państwowym Zakładzie Higieny. Stoimy więc z Jadzią w gęstym tłumie okupującym schody i przejścia niewielkiego budynku rektoratu szkoły. Dyrektor Tysarowski przyłączył się do nas i tak sobie gawędzimy. I oto, u podnóża schodów pojawia się dziekan Owiński. – Wicie, wicie – mówi do Tysarowskiego zaafierowana Jadzia – tam w dole to profesor Owiński. Ale co jest zabawne, on wcale się tak nie nazywał. On się nazywał... i nagle Jadzia milknie i cała czerwienieje. Docent Tysarowski patrzy na nią zdziwiony, Jadwiga jest coraz bardziej zbита z pantałyku, ja zupełnie nie wiem o co chodzi. Wreszcie Tysarowski odchodzi od nas. Wtedy pytam Jadzię: co ci się właściwie stało? Zamilkłaś tak w pół słowa. – Bo widzisz – jąka się – w ostatniej chwili przypomniałam sobie, że Tysarowski nie nazywał się Tysarowski tylko Trąbka.

Ten jubel w Akademii odbywał się chyba za rektoratu Bobrańskiego? A ten rektorat przypadał na lata 1957–1962? Młode pokolenie chemików nie pamięta już tej ważnej w dziejach chemii wrocławskiej postaci. Profesor Bobrański wywodził się z lwowskiej szkoły badawczej Edwarda Suchardy. Zajmował się chemią farmaceutyczną, a w spisie jego 114 publikacji oryginalnych dominuje chemia barbituranów [2]. Profesor wprowadził do praktyki lekarskiej nowe leki o działaniu kojącym. Był rasowym syntetykiem, ale nadążał za aktualnymi trendami w nauce. Zajął się więc np. spektroskopią NMR i przy jej pomocy skonstatował, że pierścień w cząsteczkach 5,5-dialkilo pochodnych kwasu barbiturowego nie jest płaski [3]. Kiedy zaś tę nową wtedy technikę badawczą poznawał, miał już 65 lat.

Całe to wydarzenie utrwaliło mi się w pamięci dzięki pracującemu w Warszawie koledze, który był jednym z pierwszych NMR-owców w naszym kraju. – „Popatrz – powiedział mi kiedyś – wydawałoby się, że to taki zwyczajny syntetyk, ten Bobrański. A tu taka niespodzianka.”

Profesor Bobrański kontynuował wieloletnie tradycje lwowskiej szkoły chemii związków heterocyklicznych. Do wczesnych jego osiągnięć należało np. dokonanie reakcji substytucji elektrofilowej na *N*-tlenku pirydyny. *N*-tlenek pirydyny otrzymał wprawdzie wcześniej Meisenheimer [4], ale Bobrański jako pierwszy wykorzystał nowe możliwości syntetyczne tkwiące w tym związku [5].

Profesor Bobrański nie uciekał zresztą i od zadań czysto praktycznych. Był autorem 15 patentów, a wśród nich „sposobu otrzymywania kwasu moczowego z odchodów ptasich, zwłaszcza kurzych”. Patent na tę metodę uzyskał profesor w roku 1953. – „Sam pan rozumie – opowiadał mi kiedyś – jak korzystna była taka metoda. Kwas moczowy to przecież końcowy produkt metabolizmu azotu u ptaków. Ich odchody to w wielkim procencie ten kwas. Surowiec do produkcji tani jak... A jakie piękne miałem wydajności! Wzięła się za produkcję jedna spółdzielnia pracy. I rozgłosiła, że metoda kiepska, bo nic im nie wychodzi. Idę do nich. A oni, okazuje się, ładują do produkcji nie wysuszony surowiec, taką maź po prostu. To jak wy – pytam – chcecie coś mieć z tego! Bo, mówią, chodzi o koszty, o dodatkowe nakłady... No i w ten sposób całą sprawę diabli wzięli.

Profesor Bobrański lubił sobie pogadać. Taką chęć do „pogadania sobie” zaobserwowałam zresztą u wielu zawodowo aktywnych pracowników nauki. Jest to za-

pewne sposób na odreagowanie, przewietrzenie mózgowicy, zbyt obsesyjnie zajętej rozmyślaniami o rozwiązywanym zagadnieniu. Mój nieco starszy, nieżyjący już kolega, profesor Władysław Czuba, który był przez jakiś czas adiunktem „u Bobrańskiego”, ostrzegał mnie nawet kiedyś: tylko jak będziesz u Bobrańskiego nie daj się wciągnąć do jakiejś dyskusji. Bo wtedy zginąłeś. Godzina, to najmniejszy przedział czasu, jaki cię to będzie kosztowało. I oto zdarza się taka sytuacja. Wracałem pociągiem z Warszawy. Wchodzę do przedziału, szukając zarezerwowanego miejsca. A w tym przedziale siedzą dwaj rektorzy. Byli – profesor Bobrański, i aktualny – profesor Leonard Kuczyński. Nie było odwrotu. Kuczyński coś tam mruknął na przywitanie, poczem sięgnął do teczki, wyjął z niej jakiś kryminał i zagłębił się w lekturze. Nie odezwał się już więcej słowem, aż do Wrocławia, kiedy to schował książkę do teczki i powiedział „do widzenia”. A profesor Bobrański? Zadowolony, że ma interlokutora nie ustawał w rozmowie na wszelkie możliwe tematy. Z tej rozmowy utkwiła mi w pamięci opowieść o przemysłowej przygodzie profesora w zajęтым przez Rosjan Lwowie. Profesor był bodaj głównym menadżerem w założonej przez profesorów lwowskich spółdzielni chemicznej „Laokoon”. Spółdzielnia wytwarzała głównie organopreparaty, ale zaczęła się już przymierzać i do leków syntetycznych. Nowa władza upaństwowiła zakład i mianowała profesora jego dyrektorem. – Jakiś czas – opowiadał mi profesor – sprawy szły swoim trybem. Ale przyszedł nowy rok, 1940. Przysyłają mi plany roczne produkcji. Wszystkie wskaźniki niebotycznie zwiększone! I żadnych planów surowcowego zaopatrzenia. No to ja jadę do Kijowa, do Gławku. Pan wie, tak się nazywała zarządzająca gałęzią centrala. Przedstawiam sprawę naczelnemu dyrektorowi. Jak, pytam, mam te plany wykonać, kiedy nie dajecie żadnego zaopatrzenia. A on na to: a u ciebie spirt jest? Coś się – mówię – z przedwojennych jeszcze zapasów znajdzie. I wtedy on: raz u ciebie spirt jest, wsio u ciebie najdiotsia! Wróciłem do Lwowa i myślę sobie – nic tylko stąd uciekać. I zaraz też zwolniłem się z tej roboty. I proszę pana – powiedział profesor z naciskiem – wtedy zdałem sobie sprawę, że ten ustrój gospodarczy nie ma żadnej przyszłości. Nie przekona mnie pan, że jest inaczej.

Innym razem – było to chyba przy okazji świętowania 80-lecia profesora – wykladał mi on swoje credo w sprawach postępu społecznego. – Proszę pana – mówił – piszą, że to masy pracujące kreują postęp. Przecież to jest absolutne głupstwo! Jakie tam masy! Postęp zależy od wielkich odkryć naukowych. Z nich biorą się społeczne zmiany, nowe sposoby życia i organizacji społeczeństw. Z osiągnięć pojedynczych wielkich uczonych! Nie protestowałem wtedy, ale i podziwiałem po cichu ten upór profesora, żeby jednak błędzącego, za którego mnie zapewne uważał, oświecić.

Z profesorem Bobrańskim zbliżyły mnie sprawy „Wiadomości Chemicznych”. Jak wiadomo, redagował on to czasopismo ponad 30 lat. Pod koniec tej działalności zaczął być mocno krytykowany przez środowisko naszej stolicy. Zwłaszcza, gdy przez nieuwagę puścił dwukrotnie w dwóch kolejnych numerach czasopisma ten sam artykuł. (Los zechciał później na podobny defekt skazać inne nasze chemiczne – bardzo zacne – czasopismo, a więc na swój sposób ukarał krytyków). Profesor uległ w końcu i ze stanowiska redaktora naczelnego ustąpił. Zależało mu tylko, aby

redakcja pozostała nadal we Wrocławiu. – Dlatego – mówił – ktoś z was, z obecnego składu komitetu redakcyjnego musi wziąć to wydawnictwo na siebie. Ja widzę trzech kandydatów: profesor Pigoń, Mastalerz, albo Siemion. – Pigoń kategorycznie odmówił. Z nas dwóch pozostałych ja miałem lepsze kontakty w świecie warszawskim i to zadecydowało. Na moje redakcyjne dziesięciolecie w „Wiadomościach” namaścił mnie więc profesor Bobrański.

Wraz z profesorem Bobrańskim stanowiliśmy, w 1982 roku, delegację Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego na pogrzeb profesora Trzebiatowskiego. Pogrzeb był świecki i profesor, stojąc obok mnie, wyrażał swoje z tego powodu zdegustowanie. – Brak mi tu jednak – mówił półgłosem – tego kościelnego ceremoniału. Ale uszanowano przekonania zmarłego, których zresztą, o ile wiem, specjalnie nie demonstrował. Kiedyś, w instytucie, który profesor Trzebiatowski stworzył, Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (który zresztą nosi dzisiaj imię profesora) mój przyjaciel, Zenek Radziwolski miał wykład natury światopoglądowej. Zenek był z wykształcenia biologiem, ale z zawodu filozofem. Zajmował się religioznawstwem i rzeczywiście dużo wiedział o tych sprawach. Umiał też o nich bardzo ciekawie opowiadać. – Wiesz – mówił Zenek po odbyciu tego wykładu – przyszedł nawet sam Trzebiatowski. A ja mówiłem o różnych nowych prądach w kościele katolickim i żeby towarzystwo rozbawić, opowiedziałem, że czarnym ludom Afryki zezwala się mniemać – bo tak właśnie Murzyni sądzą – że diabeł jest biały, nie czarny. Trzebiatowski siadł sobie w cieniu i wyglądało, że śpi. A potem, jak już skończyłem, podszedł do mnie i powiedział: Wie pan, to co pan nam mówił o białym diable, to rzeczywiście było bardzo ciekawe.

Jeśli chodzi o mnie, to do Wrocławia przyjechałem dopiero w roku 1955, po skończeniu studiów chemicznych, i nie było mi dane poznać profesora Trzebiatowskiego jako wykładowcy i egzaminatora. Ale z jego potężnym już wtedy imieniem zetknąłem się niemal natychmiast o przyjeździe. Jesienią 55-go przyjechał z wizytą na Politechnikę młody chemik indyjski. Kręcił się po różnych katedrach. I oto stojmy z nim w kilku na podwórzu Politechniki i wypytujemy o wrażenia, o to co myśli o naszych szefach, a on wypowiada się o nich z całą niefrasobliwością młodości. I rzecz zachodzi o Trzebiatowskim. Nasz Hindus natychmiast poważnieje. – Profesor Trzebiatowski – mówi – to prawdziwy profesor (real professor).

Na mnie osobiście największe wrażenie zrobiło wystąpienie profesora na naradzie pracowników nauki Wrocławia. Odbyła się ona na początku lat 60. Doprowadził do jej zwołania Roman Werfel, którego powrót Gomułki do władzy pozbawił możliwości działania w Warszawie (Werfel był autorem broszury *Trzy kłęski reakcji polskiej*, a tą trzecią kłęską miało być rozgromienie „prawicowo-nacjonalistycznego” odchylenia, reprezentowanego przez Gomułkę. Nie był to wtedy zbyt dobry tytuł do tego, by Werfel mógł działać politycznie w Warszawie). Dlaczego Werfel, jako sekretarz Komitetu Wojewódzkiego m.in. do spraw szkół wyższych podjął inicjatywę zwołania takiej konferencji, trudno mi powiedzieć. Może chodziło mu tylko o to, by się tym działaniem wyróżnić? Na naradzie miano mówić o znaczeniu nauki dla rozwoju kraju i ocenić wkład w to dzieło miejscowego środowiska. Narada odby-

wała się w auli Politechniki. Jak zwykle w takich przypadkach, dyskusję zdominowały branżowe narzekania na aktualne warunki pracy i wołania o pomoc w wyposażeniu poszczególnych placówek w sprzęt, etaty, itp. I oto w ten chór normalnych wyrzekań na stan rzeczy i ostrożnych obietnic, że przecież moglibyśmy coś zrobić dla kraju, ale... włączył się profesor Trzebiatowski stwierdzeniem: – Nie zapominajmy, że nauka powołana jest do tego, by rozwiązać dręczącą zagadkę Wszechświata! Wtedy, w latach wczesnych 60., mało kto już pamiętał o tym pradawnym wyzwaniu nauki. A profesorowi, gdy to mówił, głos zadrżał i na chwilę uwiązał w gardle. I dziś, gdy zadania nauki wyznacza utylitaryzm codzienności, często przypominam sobie ten drżący głos profesora Trzebiatowskiego, protestujący przeciw takiemu przyziemnemu traktowaniu spraw nauki.

Ta nieoczekiwana wypowiedź profesora Trzebiatowskiego często przypomina mi się teraz, w dobie zaciętej konkurencji o punkty do rankingu, tak pojedynczych badaczy, jak i instytucji, w których pracują. W dobie, gdy w nauce zwyciężył (oby przejściowo) duch sportu zawodowego, kiedy nikt już nie myśli o tych prometejskich celach i zadaniach nauki, a tylko o tym, by okazać się o te kilka punktów lepszym, sprawniejszym. W profesorze Trzebiatowskim, na pozór oschłym człowieku, tkwił więc nie lada romantyk.

Profesor miał zresztą, jak się to mówi klasę. Doświadczyłem tego sam na sobie, a to z racji dość głupawego własnego zachowania. Wydarzenie to nie przynosi mi chluby i wspominam je z mieszanymi uczuciami i pewnym zawstydzeniem. Zawiniła moja skłonność do kalamburu, do żartu – bo wiadomo przecież, że Polak nawet hymn narodowy gotów w kalambur wbudować. Było to w epoce „centralnie sterowanych programów badawczych”. Profesor Trzebiatowska stała na czele programu obejmującego niemal wszystko, bo „układy molekularne, struktury elektronowe i fazy skondensowane”. No i powołała mnie do prezydium zespołu zarządzającego tym programem. I oto, w gabinecie profesora Stalińskiego, podówczas dyrektora Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, odbywa się posiedzenie prezydium. Gabinet dość mały, nas cała gromada, zasiedliśmy gęsto. Byłem odprężony, rozsiadłem się wygodnie i nawet wyciągnąłem nogi. A tu wchodzi spóźniony profesor Trzebiatowski. Przepycha się do niezajętego jeszcze krzesła i traf chce, potyka się o moje nogi. Bo się zagapiłem i nie podkurczyłem ich w porę. Zachwiał się mocno, niemal upadł. A ja, zamiast podskoczyć, pomóc, no i przeprosić, wypaliłem: no, nareszcie ktoś i panu profesorowi nogę podstawił! Przeszedł obok mnie jak gradowa chmura. Zebrani roześmieli się, choć dość dyskretnie. A profesor nadal siedzi nadąsany, nawet w moją stronę nie spojrzy. I boczył się tak całe pół godziny. Ale po sali krążyła lista obecności, podpisał ją i podał w moją stronę, choć przez chwilę jakby się zawahał. Opuścił więc. A niejeden przecież chował by urazę latami.

Ale wróćmy do opowieści o konferencji uczonych Wrocławia. Odbywała się w auli Politechniki, chyba już o tym mówiłem? Wielka, choć może zbyt przyciśnięta do ziemi sala. Weszliśmy tam we dwoje z Jadzią Ładosz, wyraźnie spóźnieni. Sala była już wypełniona wielką liczbą profesorów wszystkich naszych szkół wyższych. Byłem wtedy bardzo jeszcze młody, spojrzałem na salę i oniemiałem. Rzędami świe-

ciły dostojne łysiny i połyskiwały niemniej dostojne siwizny. – Popatrz Jadziu – nieomal wykrzyknąłem – jakie to zgromadzenie jest brzydkie! – No bo świat nauki nie pięknieje na starość, dziś gdy sam nie jestem młodzikiem wolno mi to powiedzieć. Jadwiga spojrzała zdziwiona na salę i przyznała mi rację. Bo nie powinno się w jednym miejscu zbierać jednego tylko i to najstarszego pokolenia ludzi nauki!

(W tej auli Politechniki odbywała się w tym czasie również i pierwszomajowa akademia naszej uczelni. Bo Akademia Medyczna nie miała własnej dużej sali i koryzstała z różnych pożyczek. No a udział w akademii pierwszomajowej był rodzajem pracowniczego obowiązku i potrzebne nam było duże pomieszczenie. Jadzia, jako pierwszy sekretarz organizacji partyjnej PZPR uczelni, miała programowy referat. Referat jak referat, był jak zwykle nijaki. Tyle, że zaferowana Jadzia zakończyła swoje wystąpienie okrzykiem: – Niech się święci Święty Maj! Sala wybuchnęła huraganem śmiechu. Potem obstąpili Jadzię dostojni profesorowie. – No, proszę pani – mówił do niej profesor Marciniak (szef zakładu anatomii) – z tym Świętym Majem to się pani naprawdę udało. Ale wróćmy do wątku chemicznego, bo widzę, że znów skręcam w inną stronę i może mnie ponieść w „stronę Marciniaka”, bo też było by o kim opowiadać).

Więc wróćmy do konferencji urządzonej przez Romana Werfla. I do tezy, że nie powinno się razem zbierać jednego tylko pokolenia ludzi nauki. Moje nienajlepsze wrażenie optyczne, jakie stamtąd wyniosłem, potwierdziła niechęć po iluś tam latach pani Trzebiatowska. Powszechnie wśród chemików jako wielkie nazwisko znany Noblista, profesor Siemionow z Moskwy, odbierał u nas dyplom doktora *honoris causa* uniwersytetu. Z tej racji profesor Trzebiatowska podjęła w swoim domu gro- no gości świetną, jak zwykle, kolację. Siemionow był już (było to w roku 1977) wtedy wiekowy. Ale prezentował się świetnie, z tym swoim sumiastym wąsem. Wyglądał niczem polski szlagon kresowy. (– Jaki tam szlagon – sprostował po iluś latach w prywatnej ze mną rozmowie rosyjski historyk chemii, Kricman – przecież on jest z Cyganów!). Towarzyszyła mu żona, bardzo przystojna i zgrabna kobieta, o dobre – na oko sądząc – pół wieku od uczonego młodsza. – Muszę powiedzieć – skomentowała to później pani Trzebiatowska – że oni to dobrze robią. Ci Rosjanie. Bo to żal patrzeć, jak na różnych konferencjach idzie taka naukowa sława, a za nią drepce zaniedbana starowinka, zniszczona i pomarszczona starucha, jako żona. To takie przykre. A u nich nie. Taki ich akademik ma jednak przyzwoitą asystę.

O pani Trzebiatowskiej też można wspominać godzinami. – Czasami – mówiła mi – ja się tak na pana gniewam, że po prostu nienawidzę, a potem mi przechodzi. A wie pan dlaczego? Bo my obydwójce mamy poczucie humoru. Zdarzało się, że pani Trzebiatowska opowiadała mi o swoim życiu i różnych w nim wydarzeniach. Żałuję dziś, że nie prowadziłem notatek i wiele już pozapominałem. Na przykład – o jej działalności w lwowskim podziemiu, podczas okupacji. Pani profesor była w jakiejś tajnej komórce zajmującej się przygotowaniem chemikaliów dla podziemnego wojska, był też tam jakiś ksiądz... Ale szczegóły mi uciekły. Musiała to być przecież działalność zauważalna, bo pani profesor była za nią odznaczona przez rząd londyński krzyżem zasługi z mieczami. Nie każdy też wie, że w swoim czasie

wyróżniono ją tytułem Sprawiedliwego wśród Narodów Świata i że ma swoje drzewko w alei zasłużonych w Izraelu. Profesor Trzebiatowska wywodziła się z ormiańskiej rodziny lwowskiej. Mówiła mi raz nawet, że często na kongresach naukowych przyznają się do niej jacyś Ormianie, a przecież ona nie zna zupełnie ich języka. Bo Ormianie lwowscy byli całkowicie spolonizowani. Kiedy podczas okupacji Niemcy upaństwowili fabryczkę, którą zarządzała, pozostawili w niej panią Bogusławę, jako Treuhändera. W tej fabryczce, na strychu, przechowywała pani Trzebiatowska późniejszego twórcę gdańskiej szkoły chemii peptydów, Emila Taschnera. – Wie pan – opowiadała mi pani profesor – w dzień siedział na tym strychu, a w nocy schodził na dół, pracował w laboratorium. I niech pan sobie wyobrazi, przychodzi kiedyś do mnie taki przywódca załogi, dziś powiedzielibyśmy, mąż zaufania załogi i mówi – pani doktor (bo tak mnie oni nazywali) my wszyscy, cała załoga, dobrze wiemy, że pani tu go ukrywa. Niech pani coś z nim zrobi, bo to nas wszystkich naraża. Rozstrzelają nas i panią. A ja – opowiadała dalej pani profesor z pewną emfazą w głosie – pytam go. To co mam z nim zrobić? Zamordować? To on posiedział jeszcze chwilę. – No tak, powiedział, no tak. I poszedł. No i Taschner przesiedział na tym strychu do końca okupacji. A jego żona? Myślała, że lepiej się ukryje w Warszawie, wyjechała tam i padła ofiarą jakiegoś szmalcownika. Inna rzecz, że cała ta sprawa świadczy o niezwykle wprost zachowaniu załogi. Było w tej fabryczce coś prawie dwustu pracowników a nikt nie zdradził, Taschnera nie wydał. Musieli ci ludzie bardzo kochać swoją „panią doktor”.

Taschner był zresztą też bardzo bogatą osobowością i wiele czasu mogłaby zająć niezależna o nim opowieść. Ale wracajmy do pani Trzebiatowskiej. Ostatnią z nią rozmowę odbyłem niedługo przed jej śmiercią. Było to późną jesienią 1991 roku. Na uniwersytecie odbywała się uroczysta promocja na doktora h.c. profesora Teodora Wielanda, syna sławnego chemika-Noblisty i człowieka, który sam też otarł się o tę nagrodę. W bibliotece Wydziału Chemii uniwersytetu szereg półek zajmują tomy „Chemisches Zentralblatt” z biblioteki Wielanda – Ojca, które do naszej biblioteki przekazał jego syn. Przekazał też zbiór „Chemical Abstracts”, ale większość z nich to były u nas dublety. Przekazaliśmy je do biblioteki Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego. Podczas tej uroczystości pełniłem rolę promotora. Wieczorem, po promocji zakończonej niezłym koncertem muzycznym, zasiedliśmy z Wielandami przy piwie (był Bawarczykiem, preferował piwo) w bufecie uniwersyteckiego hoteliku. Poprosiłem panią Trzebiatowską, by zechciała nam towarzyszyć. Sądziłem, i jak się okazało słusznie, że Wielandowie będą się lepiej czuli w towarzystwie kogoś ze swojego pokolenia. To był bardzo udany wieczór. I pewnej chwili pani profesor zaczęła mówić do mnie tylko i do mojej żony, bo po polsku, trochę jakby w pośpiechu, mocno akcentując słowa. – Proszę pani – muszę powiedzieć, że jestem szczęśliwa. Bo miałam życie bardzo ciekawe, barwne, pełne wrażeń. To prawdziwe szczęście takie życie przeżyć!

Mówiła to, przeczuwając jakby swoją śmierć. Wielandowie chcieli wiedzieć o czym mowa. Tłumaczyłem więc słowa pani Trzebiatowskiej dość niezdarnie, bo czyż można przetłumaczyć na inny język ten splot uczuć, który je wypełniał? Ale

Teodor kiwał swoją wielką głową z aprobatą. To wielkie szczęście – zdawał się mówić – móc tak własny żywot podsumować.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D.A. Folino, *Stories and anecdotes in the chemistry class room*, J. Chem. Educ., 2001, **78**, 1616.
- [2] T. Zawisza, *O pracach profesora Bogusława Bobrańskiego*, Wiadomości Chem., 1992, **46**, 259–268.
- [3] B. Bobrański, *Roczniki Chem.*, 1969, **43**, 1971–1985.
- [4] J. Meisenheimer, *Ber.*, 1926, **59**, 1948.
- [5] B. Bobrański, L. Kochańska, A. Kowalewska, *Ber.*, 1938, **71**, 2385.

KRONIKA



SPRAWOZDANIE KOMITETU GŁÓWNEGO OLIMPIADY CHEMICZNEJ Z XLVIII OLIMPIADY W ROKU SZKOLNYM 2001/2002

W roku szkolnym 2001/2002 odbyła się XLVIII Olimpiada Chemiczna. Zawody, tak jak w latach poprzednich, rozpoczęły się etapem wstępnym, w trakcie którego uczniowie indywidualnie w dowolnym miejscu i czasie, a także korzystając z potrzebnych im materiałów, rozwiązyali zadania zamieszczone w folderze. Folder, poprzez Sekretarzy Okręgowych, dotarł do szkół w czerwcu 2001 r. Na podstawie rozwiązanych zadań etapu wstępnego nauczyciele zakwalifikowali 855 uczniów do etapu pierwszego (tabela 1).

Etap I odbył się 24 listopada 2001 r. w kilkunastu większych miastach Polski, pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązyali 5 zadań teoretycznych. Na podstawie uzyskanych wyników Komitety Okręgowe zakwalifikowały do następnego etapu 346 zawodników (tabela 1).

Etap II zorganizowano 1 i 2 lutego 2002 r. w 13 punktach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych. Uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz jedno zadanie laboratoryjne. Do III etapu (finału) Komitet Główny zakwalifikował 109 uczniów.

Finał odbył się 5 i 6 kwietnia 2002 r. w salach i pracowniach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Podczas etapu III, podobnie jak w etapie II zawodnicy mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych oraz tym razem dwa zadania laboratoryjne. Jedno z zadań dotyczyło identyfikacji związków organicznych a drugie polegało na oznaczeniu mieszaniny do posypywania dróg pokrytych lodem.

Po dwukrotnym sprawdzeniu każdego zadania Komitet Główny wyłonił 29 laureatów i 11 wyróżnionych (tabela 2) oraz 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową. Zwycięzca otrzymał 87,25 pkt., laureatem można było zostać po uzyskaniu 50,25 pkt..

Tabela 1. Uczestnicy XLVIII Olimpiady Chemicznej w poszczególnych okręgach

L.p.	Okręg	Etap I	Etap II	Finał	Wyróżnieni	Laureaci	Szkoły*
1	Białostocki	21	10	2	0	0	9
2	Gdański	57	30	10	1	1	16
3	Katowicki	75	23	7	2	0	23
4	Kielecki	31	21	11	2	0	12
5	Krakowski	104	28	6	1	2	27
6	Lubelski	56	18	3	0	1	17
7	Łódzki	107	50	22	3	9	17
8	Poznański	66	31	10	0	3	17
9	Rzeszowski	74	29	10	0	4	20
10	Szczeciński	41	12	2	1	1	12
11	Toruński	78	37	7	1	1	13
12	Warszawski	55	27	10	0	2	19
13	Wrocławski	90	30	9	0	4	28
		855	346	109	11	28	230

* Liczba szkół reprezentowanych przez uczniów w I etapie olimpiady

Na XXXIV Olimpiadę Międzynarodową do Groningen w Holandii pojadą: Wojciech Skomorowski z VI L.O. im. J. Kochanowskiego w Radomiu, Jacek Bil z L.O. im. F. Chopina w Sochaczewie, Marcin Kałek z XXXI L.O. im. L. Zamenhoffa w Łodzi i Michał Karbownik z I L.O. im. M. Kopernika w Łodzi.

Laureaci, wyróżnieni i ich opiekunowie zostali zaproszeni na uroczyste zakończenie Olimpiady w sobotę 25 maja br. do Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Uroczystość w zastępstwie nieobecnego (przebywał za granicą) prof. dr hab. Jerzego Szydłowskiego poprowadził prof. dr hab. Marek Kalinowski.

W tym uroczystym dniu odwiedzili nas goście, którzy wspierali Komitet Główny zarówno w pracy jak i finansowo w nagradzaniu laureatów, byli nimi: p. mgr Krystyna Wojda przedstawicielka MENiS, prof. dr hab. Roman Mierzecki z Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, dr Andrzej Konował, który reprezentował Komitet Chemii PAN oraz dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN profesora Mieczysława Mąkoszę, doc. dr hab. Stanisław Filipek, dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN, prof. dr hab. Zbigniew Marjańczyk dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. Stanisław Głąb i dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik dziekan i prodziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, dr Jarosław Pawlak przedstawiciel FQS Poland, mgr Zbigniew Majka z firmy Adamed, mgr Katarzyna Łastawska z Zakładów Farmaceutyczno-Aerozolowych „UNIA”,

mgr Jacek Romanowski Redaktor Naczelny „Rynku Chemicznego” oraz Dyrektor Gimnazjum Nr 30 w Warszawie p. Ewa Duvnjak.

Profesor Stanisław Głąb oraz dr Tadeusz Mizerski wręczyli Laureatom, Wyróżnionym oraz ich Nauczycielom (tabela 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej; były to: komputer dla zwycięzcy a dla pozostałych cyfrowe aparaty fotograficzne, kalkulatory graficzne, mikrowieże, radiomagnetofony i kalkulatory inżynierskie oraz książki подарowane przez PWN, upominki od Zakładów Farmaceutycznych POLFA Warszawa a także programy komputerowe do modelowania cząsteczek подарowane przez FQS Poland z Krakowa. Redaktor Naczelny „Rynku Chemicznego” wręczył wszystkim Laureatom listy gratulacyjne oraz egzemplarze gazety. Jak zwykle od kilku lat były też nagrody specjalne.

Pani Ewa Duvnjak w imieniu federacji stowarzyszeń: Towarzystwa Szkół Twórczych, Stowarzyszenia Szkół Aktywnych i Stowarzyszenia Nauczycieli Olimpijskich wręczyła dyplom Członka Honorowego Federacji Panu prof. dr hab. Markowi Kalinowskiemu za 17 lat przewodniczenia Olimpiadzie Chemicznej oraz wspieranie Twórczych Nauczycieli i rozwijanie zainteresowań chemicznych młodzieży szkół średnich, poprzez wspiane otwarte wykłady prowadzone na Wydziale Chemii U.W.

Wszyscy finaliści otrzymali zaświadczenia, które wystawia Komitet Główny. Są one podstawą odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych oraz zwalniają z notą najwyższą z egzaminu maturalnego zarówno ze „starej” jak i „nowej” matury. Pięć osób otrzymało zaświadczenia uprawniające do rozpoczęcia (bez egzaminów) studiów medycznych w wybranej przez siebie uczelni.

Lista sponsorów, którzy przyczynili się do wzbogacenia nagród XLVIII Olimpiady Chemicznej to :

1. Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego,
2. Komitet Chemii Polskiej Akademii Nauk,
3. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN,
4. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN,
5. Dziekan Wydziału Chemii U.W.,
6. Dziekan Wydziału Chemicznego P.W.,
7. Zarząd PKN ORLEN S.A. Płock,
8. Dyrektor ADAMED sp. z o.o.; Czostów k/ Warszawy,
9. Dyrektor Zakładów Farmaceutycznych POLFA w Grodzisku Mazowieckim,
10. Zarząd Tarchomińskich Zakładów Farmaceutycznych POLFA,
11. Zarządca Zakładów Farmaceutycznych POLFA w Warszawie,
12. Zarządca Przedsiębiorstwa Farmaceutycznego AMPHARM S.A. w Warszawie,
13. Wydawnictwo Naukowe PWN, Dział Matematyki, Fizyki i Chemii,
14. Prezes FQS Poland z Krakowa,
15. Prezes Zakładów Farmaceutyczno- Aerozolowych „UNIA” z Warszawy,
16. Zarząd SIGMA – ALDRICH z Poznania,
17. Prezes laboratorium Kosmetycznego dr Irena Eris,
18. Redaktor Naczelny miesięcznika „Rynek Chemiczny”.

Tabela 2. Laureaci XLVIII Olimpiady Chemicznej 2001/2002 r.

1	Skomorowski	Wojciech	IV	VI LO im. J. Kochanowskiego	Radom	dr Stanisław Banaszkiewicz; mgr Ewa Serafin
2	Bil	Jacek	IV	LO im. F. Chopina	Sochaczew	mgr Grażyna Zelińska
3	Kalek	Marcin	IV	XXXI LO im. L. Zamenhofs	Łódź	mgr Jan Antoniuk
4	Kowalska	Joanna	IV	VI LO im. J. Kochanowskiego	Radom	dr Stanisław Banaszkiewicz; mgr Ewa Serafin
5	Joreńko	Łukasz	III	VII LO im. K.K. Baczyńskiego	Wrocław	mgr Irene Wikar
6	Karbownik	Michał	IV	I LO im. M. Kopernika	Łódź	mgr Stanisława Hejwowska; mgr Justyna Staluszka
7	Maj	Łukasz	IV	VI LO im. J. Kochanowskiego	Radom	dr Stanisław Banaszkiewicz; mgr Ewa Serafin
8	Żuralski	Piotr	IV	LO im. Wł. Broniewskiego	Lubawa	mgr Zdzisław Zaleski
9	Sledź	Paweł	II	XIII LO	Szczecin	dr inż. Małgorzata Kepińska-Zerko
10	Stanek	Jan	III	V LO im. Ks. Józefa Poniatowskiego	Warszawa	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
11	Jaroń	Tomasz	IV	LO im. M. Skłodowskiej-Curie	Ryki	przygotowanie samodzielne
12	Sochacki	Marcin	IV	I LO im. M. Kopernika	Łódź	mgr Stanisława Hejwowska; mgr Justyna Staluszka
13	Jamróż	Krzysztof	IV	IV LO im. M. Kopernika	Rzeszów	mgr Alicja Cwiok
14	Swierczek	Maciej	IV	III LO im. A. Mickiewicza	Tarnów	mgr Teresa Jarosz
15	Miehalik	Jakub	IV	I LO im. Jana Długosza	Nowy Sącz	mgr Zbigniew Kasprzak
16	Smaczniak	Cezary	IV	III LO im. M. Skłodowskiej-Curie	Opole	mgr Krystyna Chudzia
17	Putyrski	Mateusz	IV	LO im. Stanisława Staszica	Trzebiatka	mgr Czesława Mickiewicz
18	Studzian	Maciej	III	I LO im. M. Kopernika	Łódź	mgr Stanisława Hejwowska; mgr Justyna Staluszka
19	Gawor	Monika	III	VI LO im. J. Kochanowskiego	Radom	dr Stanisław Banaszkiewicz; mgr Ewa Serafin
20	Lewandowski	Jakub	IV	I LO im. Juliusza Słowackiego	Skarżysko-Kamienna	mgr Magdalena Magiera
21	Januróz	Grzegorz	II	IV LO im. M. Kopernika	Rzeszów	mgr Alicja Cwiok
22	Nycz	Krzysztof	IV	LO im. Króla Władysława Jagielly	Dębica	mgr Krystyna Barszcz
23	Filipiak	Jan	IV	IV LO im. J.J. Śniadeckich	Bydgoszcz	mgr Alojzy Markwitan
24	Zawadzki	Paweł	III	II LO im. prof. Kazimierza Morawskiego	Przemysł	mgr inż. Marian Sztaba
25	Dudek	Hanna	IV	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	Wrocław	dr Ludmiła Szterenber
26	Kuzynowski	Tomasz	IV	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	Wrocław	dr Ludmiła Szterenber
27	Grzyb	Tomasz	V	Zesp. Szkół Chemicznych	Poznań	mgr Janusz Przybył
28	Rogański	Maciej	III	I LO im. M. Kopernika	Łódź	mgr Stanisława Hejwowska; mgr Justyna Staluszka
29	Waligórski	Marek	IV	XV LO im. prof. Wiktora Degi	Poznań	mgr Bożena Antoszewska; mgr Wiesława Marciniak
Wyróżnieni XLVIII Ol. Chemicznej 2001/2002						
30	Kwiatkowski	Jacek	III	XXXI LO im. L. Zamenhofs	Łódź	mgr Jan Antoniuk
31	Łebek	Agnieszka	III	Z. Sz. IX LO im. C.K. Norwida	Częstochowa	mgr Barbara Chrabąszcz
32	Adamek	Jakub	III	IV LO im. St. Staszica	Sosnowiec	mgr Beata Jaromin
33	de Silva	Piotr	III	II LO im. Mieszka I	Szczecin	mgr Teresa Kologrecka Bajek
34	Chojnacki	Marek	IV	VI LO im. Jana Kochanowskiego	Radom	dr Stanisław Banaszkiewicz; mgr Ewa Serafin
35	Jagiella	Jeremiasz	III	I LO im. B. Nowodworskiego	Kraków	mgr Maria Kluz; Piotr Liguziński
36	Kosiński	Wojciech	III	II LO im. E. Plater	Sosnowiec	dr Bogna Koźbial; mgr Bożena Wilk
37	Paszek	Jarosław	IV	III LO im. Marynarki Wojennej RP	Gdynia	mgr Sylwia Ilniuk; mgr Jolanta Niedostatkiwicz
38	Frydrych	Mateusz	V	T.Ch. Im. M. Skłodowskiej-Curie	Kielce	mgr Dorota Kosztolowicz; mgr Piotr Kosztolowicz
39	Nowakowski	Karol	V	Z.SZ.T. im. J i J Śniadeckich	Grudziądz	mgr inż. Kazimierz Olszewski
40	Maj	Marta	IV	I LO im. M. Kopernika	Łódź	mgr Stanisława Hejwowska; mgr Justyna Staluszka

34. MIĘDZYNARODOWA OLIMPIADA CHEMICZNA

W dniach 5–14 lipca 2002 roku w Groningen (Holandia) odbyła się 34. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w której wzięło udział 225 zawodników z 57 krajów. Polskę reprezentowali laureaci XLVIII Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej: **Jacek Bil** z L.O. im. F. Chopina w Sochaczewie – uczeń p. mgr Grażyny Zielińskiej, **Marcin Kałek** z XXXI L.O. im. L. Zamenhoffa w Łodzi przygotowywany przez p. mgr Jana Antoniaka instruktora z Pałacu Młodzieży w Łodzi, **Michał Karbownik** z I L.O. im. Mikołaja Kopernika w Łodzi – uczeń p. mgr Stanisławy Hejwowskiej i mgr Justyny Staluszki oraz **Wojciech Skomorowski** z VI L.O. im. Jana Kochanowskiego w Radomiu – uczeń mgr Ewy Serafin i dr Stanisława Banaszkiwicza. Opiekunami byli dr Tadeusz Mizerski z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej i dr hab. Marek Orlik z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Podczas dwudniowych zawodów uczniowie mieli do wykonania 3 zadania laboratoryjne – pierwszego dnia, oraz 4 zadania teoretyczne – drugiego dnia. Pozostałe dni zawodnicy spędzili na wycieczkach krajoznawczych a Międzynarodowe Jury na ocenie rozwiązanych zadań. Rozdano 27 medali złotych, 49 srebrnych i 67 brązowych. Polscy zawodnicy uzyskali bardzo dobre wyniki: złote medale zdobyli **Marcin Kałek** (4 miejsce w świecie i 1 w Europie) i **Jacek Bil** (16 miejsce), medal srebrny – **Michał Karbownik** a medal brązowy – **Wojciech Skomorowski**.

W Olimpiadzie brał udział jeszcze jeden Polak Wojciech Koryczan, który był laureatem XVII Olimpiady Chemicznej (wówczas uczeń III klasy I L.O. w Łodzi), a w roku szkolnym 2001/2002 przebywał na stypendium w Anglii i został zakwalifikowany do reprezentacji Wielkiej Brytanii. Uzyskał najlepszy rezultat z drużyny angielskiej i zdobył srebrny medal.

Sponsorami drużyny polskiej na 34 IChO do Holandii byli:

1. Polski Koncern Naftowy ORLEN S.A. w Płocku
2. Zarząd SIGMA – ALDRICH z Poznania
3. Zarządca Warszawskich Zakładów Farmaceutycznych
4. Dyrektor Zakładów Farmaceutycznych „POLFA” w Grodzisku Mazow.
5. Dyrektor ADAMED sp. z o.o. z Czosnowa/k Warszawy

Wanda Szelągowska

NOWE WYDAWNICTWA



Adolf Kiszka, *Elektrochemia, cz. II: Elektrodyka*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001, ss. 312, cena 44 zł

Jest to druga część *Elektrochemii* opracowana przez profesora Uniwersytetu Wrocławskiego Adolfa Kiszę. Część pierwsza, wydana w 2000 roku i poświęcona jonice, stanowi nie tylko merytorycznie, ale także edytorsko całość z obecnym drugim tomem, opublikowaną w ramach serii wydawniczej „Wykłady z chemii fizycznej”.

Dość obszerny rozdział pierwszy omawianej pracy został poświęcony pojęciom wstępnym związanym z reakcjami elektrodowymi, obok których omawiane są obwody zastępcze, przepływ prądu przez granicę faz, polaryzacja elektrod i koncepcja warstwy dyfuzyjnej.

Rozdział drugi nosi tytuł „Granice faz elektroda–roztwór elektrolitu”. Jest to również dość obszerny fragment pracy, ale jego Czytelnikom należy przypomnieć, że problematyka ta jest szerzej potraktowana w pracy E. Dutkiewicza, która została wydana wcześniej również w ramach tej samej serii wydawniczej.

Prof. Kiszka szerzej omawia problematykę krzywej elektrokapilarnej, a także krócej izotermę adsorpcji. Więcej miejsca poświęcono także strukturze warstwy podwójnej wraz z opisującymi ją modelami i nowszymi koncepcjami w tej dziedzinie. Omawiana jest także specyfika granicy faz półprzewodnik–elektrolit. Końcowa część drugiego rozdziału poświęcona jest zjawiskom elektrokinetycznym i problemom pokrewnym. Może szkoda, że zbyt zdawkowo potraktowana została problematyka elektroforezy, ponieważ ta metoda odgrywa obecnie istotną rolę.

Rozdział trzeci poświęcony kinetyce reakcji elektrodowych jest ważny dla problematyki omawianej książki. Autor wprowadza Czytelnika, w przystępny sposób, w problematykę nadpotencjałów, aby przejść w logicznym wykładzie do równań Tafela i Butlera–Volmera. Zbyt krótko może potraktowane zostały teorie przeniesienia elektronu (część 3.7), a to zagadnienia kluczowe dla zrozumienia natury reakcji elektrodowych.

W kolejnym czwartym rozdziale przedstawiono problematykę mechanizmów procesów elektrodowych, co wiąże się w znacznym stopniu z wieloelektronowymi reakcjami elektrodowymi. Prof. Kiszka rozważa także bardziej złożone reakcje, adaptuje podane wcześniej równania, aby powiązać mechanizm reakcji elektrodowej z nachyleniem zależności Tafela. Rozdział kończy problematyka rzędów reakcji elektrodowych. Brak w tym rozdziale, dla młodego Czytelnika, pełniejszej analizy mechanizmu reakcji elektrodowej, prostszej niż reakcja anodowa w procesie otrzymywania glinu.

Rozdział piąty poświęcono omówieniu różnych czynników, które wpływają na kinetykę i mechanizm reakcji elektrodowych. Rozważane są kolejno wpływy substancji zaadsorbowanych, a także wpływ chemicznych reakcji sprzężonych z reakcjami elektrodowymi. Dość szeroko omawiane są podstawy elektrostylizacji, chociaż przedstawione zależności odnoszą się raczej do osadzania metali na stałym podłożu niż na przykład elektrokryształizacji soli o małej rozpuszczalności.

Rozdział piąty kończy się fragmentem poświęconym elektrokatalizie. Mam wrażenie, że ze względu na rosnącą wagę tej ostatniej problematyki można było przedstawić ją trochę szerzej, ilustrując typowymi przykładami. W związku z tą problematyką należało może więcej powiedzieć o reakcjach zaadsorbowanych reagentów, a także o reagentach zamocowanych na powierzchniach elektrod.

Szósty, interesujący, rozdział poświęcony elektrochemicznym metodom badawczym jest obszerny, liczy bowiem 89 stron, a więc blisko 1/3 objętości całej pracy. Ważna jest w tym rozdziale część 6.1, poświęcona zachowaniu elementów obwodów zastępczych podczas wyprowadzania elektrody ze stanu równowagi, mająca charakter ogólny, podobnie jak część 6.2 poświęcona transportowi reagentów w metodach elektrochemicznych.

Prezentację podstawowych metod elektrochemicznych rozpoczyna polarografia. Może szkoda, że nie wspomniano o statycznej elektrodzie rzeźmowej, która w ostatnich latach jest często stosowana. Na stronie 201 zapis reakcji 6.3.45 i 6.3.46 sugeruje, że reakcja elektrodowa kompleksu jest z reguły poprzedzona jego rozpadem. Często tak nie jest.

W rozdziale tym dalej omawiana jest także chronoamperometria wraz z podstawowymi równaniami tej metody. Może tylko niepotrzebnie autor wszedł w szczegóły wyprowadzenia niektórych zależności, a zbyt mało analizował przykładów, które przybliżyłyby główne równania Czytelnikowi. Kolejne części poświęcone zostały podstawom metod chronopotencjometrycznej, chronowoltamperometrycznej. Przy okazji warto dodać, że szybkości polaryzacji stosowane w tej ostatniej metodzie osiągają wartości rzędu megawolta na sekundę.

Rozdział szósty kończy się omówieniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Jest to wartościowy fragment pracy, zawierający podstawowe założenia i zasadnicze równania tej metody. Mam jednak wrażenie, że przykład 6.8.1 lepiej byłoby zastąpić przykładem analizy konkretnego układu. Sądzę, że wartość rozdziału byłaby jeszcze większa, gdyby poświęcono w nim trochę miejsca także woltamperometrii hydrodynamicznej.

W rozdziale siódmym autor omawia wybrane, ważne procesy elektrodowe, ograniczając się do katodowego wydzielania wodoru, anodowego wytwarzania tlenu oraz elektrolitycznego wytwarzania glinu i magnezu ze stopionych soli. W przypadku wytwarzania magnezu w stopionych chlorkach postulowany jest rozpad $MgCl_4^{2-}$ do Mg^{2+} i jego bezpośrednia elektrodoredukcja. Czy reakcja taka jest w pełni uzasadniona?

Książka kończy się ósmym rozdziałem zatytułowanym „Elektrochemia stosowana”. Problematykę magazynowania energii autor umieścił jednak w pierwszym tomie. W tym rozdziale omawia elektrolizę i elektrorafinację metali. Bardziej szczegółowo omawiany jest proces elektrolitycznego otrzymywania glinu, który był częściowo omawiany w końcu poprzedniego rozdziału, a także elektrorafinacja miedzi stosowana w produkcji bardzo czystej miedzi.

Bardzo krótko zostały omówione problemy elektrosyntezy nieorganicznej (część 8.3) i organicznej (część 8.4). Są tu podane tylko krótkie wprowadzenia do kilku podstawowych elektrosyntez.

Pracę zamyka krótkie 10-stronicowe omówienie korozji metali, zarówno z uczestnictwem wodoru jak i tlenu. Przywołane są także w tych rozważaniach diagramy Pourbaix, które są pomocne w rozważaniach nad wpływem pH, a także potencjału na korozję metali. Są one także ważne w ochronie katodowej metali, która stosowana jest w ochronie dużych układów metalicznych. Omówiona jest także krótko kinetyka elektrochemicznej korozji oraz zjawiska pasywacji metali.

Praca kończy się niespełna 5-stronicowym skrótem.

Omawiana książka jest wartościowa. Sądzę, że w ewentualnych następnych wydaniach można byłoby podać (przy każdym rozdziale) krótki zestaw ogólnej literatury, która pozwoliłaby Czytelnikom poszerzyć wiedzę w zakresie rozwijanych w tej pracy problemów.

Jak poprzednia część poświęcona jonice, tak i ten tom będzie użyteczny dla studentów starszych lat studiów chemicznych zarówno uniwersytetów jak i politechnik, którzy zainteresowani są szeroko rozumianą problematyką reakcji elektrochemicznych. Będzie on stanowić także dobre wprowadzenie w problematykę elektrodyki dla słuchaczy studiów doktoranckich.

G. Patrick, *Krótkie Wykłady, Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 2002, 369 ss. Przekład z języka angielskiego. ISBN 83-01-13738-X. Tytuł oryginału: *Instant Notes in Organic Chemistry*, BIOS Scientific Publishers Limited, 2000.

W liczącym 369 stron podręczniku *Krótkie wykłady, Chemia organiczna*, zawarto zbiór zwięzłych notatek, przydatnych studentom uczącym się chemii organicznej.

Książka składa się z piętnastu sekcji. Pierwsze z nich dotyczą tematów ogólnych, niezbędnych dla rozumienia chemii organicznej, takich jak: struktura i wiązania chemiczne, stereochemia oraz reakcje kwasów i zasad. Zaprezentowano też podstawy teorii reakcji organicznych i ich mechanizmów. W następnych sekcjach omówiono chemię organiczną, zgodnie z jej tradycyjnym podziałem, traktując poszczególne grupy funkcyjne związków organicznych jako tematy sekcji. Pominięto jednak związki wielofunkcyjne, w tym aminokwasy i węglowodany, którym poświęca się dużo miejsca w tradycyjnych podręcznikach chemii organicznej. Brak też zagadnień spektroskopowych, jak również informacji o właściwościach fizycznych i toksycznych omawianych związkach organicznych i ich biologicznej roli.

Recenzowany podręcznik, podobnie jak inne książki z serii *Krótkie Wykłady*, charakteryzuje się oryginalnym układem materiału. Można go traktować jako *vademecum* dla osób szukających szybkiej, hasłowej odpowiedzi. Każdy rozdział rozpoczyna się krótką definicją podstawowych haseł, które będą kolejno omawiane w jego dalszej części. Omówienia są lapidarne i... dość nudne. Zawierają wyłącznie suche fakty – bez ciekawostek uatrakcyjniających czytany materiał, bez przykładów zastosowania wiedzy w praktyce, mogących inspirować czytelnika do nowych pomysłów i bez dyskusji pozwalającej na krytyczne analizowanie przeczytanych faktów. Brak też zadań i problemów pozwalających na sprawdzenie stanu wiedzy czytelnika. Dlatego książka ta nie zastąpi ani klasycznych podręczników, ani wykładów. Może też zniechęcić zdolniejszych studentów do uczenia się chemii organicznej.

Pomimo powyższych uwag sądzę, że książka *Krótkie wykłady, Chemia organiczna* będzie się cieszyła zainteresowaniem i uznaniem, zwłaszcza wśród mniej wymagających studentów. Jest ona przystępnie napisanym podręcznikiem, w którym skoncentrowano się wyłącznie na fundamentalnych pojęciach z zakresu chemii organicznej. Takie podejście będzie pomocne dla mniej zaawansowanych studentów, mających jeszcze kłopoty z wyborem najistotniejszych fragmentów czytanego tekstu. Pozwoli im się skupić na sprawach najważniejszych i szybko nauczyć podstawowych haseł. Książkę można też traktować jako zgrabne podsumowanie wcześniej przerobionego materiału z chemii organicznej, przydatne dla osób powtarzających wiadomości przed egzaminem.

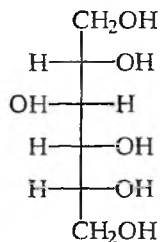
Podręcznik koncentruje się na tematach podstawowych, wykładanych zarówno na kierunkach chemicznych jak i biologicznych. Dlatego mogą z niego korzystać wszyscy studenci uczący się chemii organicznej, a nawet uczniowie szkół średnich. Książkę *Krótkie wykłady, Chemia organiczna* polecam, jako uzupełnienie do klasycznych podręczników chemii organicznej.

Zbigniew Szewczuk

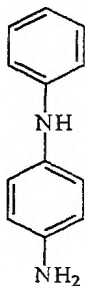
ERRATA

W artykule: B. Burczyk – Zielona chemia: zadania, cele, przykłady osiągnięć, *Wiad. Chem.*, 2002, **56** (9–10), 709–770, znalazły się następujące błędy:

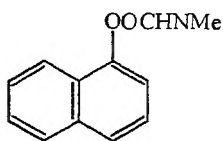
- na rys. 1. str. 715, wzór I winien być następujący:



- na schemacie 8, str. 723, wzór XXXII winien być następujący:



- na schemacie 22, str. 732, wzór LXIX winien być następujący:



- na schemacie 36, str. 760, wzór acetylo – CoA winien być następujący:
 $\text{CH}_3\text{CO} - \text{CoA}$.

Ponadto:

- na schemacie 2, str. 716, winno się znaleźć: $n = 9, 11, 13, 15, 17$;
- pod schematem na str. 733–734, winien być podpis: Schemat 23, a w wierszu dolnym na str. 733, po wzorze LXXI, winno być: $+ 2n \text{ NaCl}$;
- na schemacie 30 a), str. 742, pod: PEG = polioksyetylenoglikole winno się znaleźć: PS = polistyren.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” informuje, że są u nas do nabycia następujące pozycje „Biblioteki Wiadomości Chemicznych”:

Nomenklatura steroidów (Zalecenia 1989), tłum. J.W. Morzycki i W.J. Szczepek, cena 3 zł

J. Połtowicz, T. Młodnicka, *Metaloporfiryny jako katalizatory procesów utleniania*, cena 3 zł

Nomenklatura chemii nieorganicznej Zalecenia 1990, red. Z. Stasicka, cena 25 zł

Z. Kluz, M. Późniczek, *Nomenklatura związków chemicznych Poradnik dla nauczycieli*, cena 10 zł

Podstawowa terminologia stereochemii oraz Słownik podstawowych terminów w nauce o polimerach. Zalecenia 1996, red. O. Achmatowicz, B. Szechner i P. Kubisa, cena 12 zł

Nomenklatura węglowodanów Zalecenia 1996, tłum. i red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 18 zł

I.Z. Siemion, *Bronisław Radziszewski i lwowska szkoła chemii organicznej*, cena 18 zł

K. Maruszewski, *Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i żol-żelach*, cena 18 zł

Praca zbiorowa, *Uporządkowane materiały mezoporowate*, red. B. Burczyk, cena 18 zł

Skorygowana nomenklatura rodników, jonów, jonorodników i podobnych indywidualności chemicznych. Zalecenia 1993, red. T. Sokołowska i A. Wiśniewski, cena 15 zł

I.Z. Siemion, *Lutum sapientiae, czyli Notatek chaotycznych część pierwsza*, cena 18 zł

Bibliografia „Wiadomości Chemicznych” za lata 1988–1997, cena 3 zł

Książki wysyłamy na koszt zamawiającego. Zamówienia prosimy kierować pod adresem: Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław. Opłaty należy wносить na konto: BHP SA I O/Wrocław, Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Nr 10601679-320000400597.

Do nabycia jest również książka Z. Ruziewicz *Ludzie i dzieła. Studia nad historią chemii na ziemiach polskich*, wyd. Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, cena 10 zł.

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły publikowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z **prawej strony**; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Na pierwszej stronie pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz spis rozdziałów. Praca powinna zawierać obszerne streszczenie w języku angielskim (do 1,5 strony maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście). Na osobnej kartce prosimy o krótką (do 150 wyrazów) notkę z informacją o uprawianej przez Autora tematyce naukowej i przebiegu pracy. Prosimy o podanie tytułu naukowego i miejsca pracy oraz o dołączenie aktualnego zdjęcia. Przesłanie tych informacji będziemy traktować jako zgodę na ich publikację.

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. Artykuły powinny być napisane za pomocą komputera. Redakcja prosi o dołączenie dyskietki z tekstem pracy i ilustracjami wraz z wyczerpującą informacją o używanym edytorze. Pożyczany edytor Word (co najmniej wersja 6).

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunki. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych**, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie lub komputerze, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego **do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji**.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuły.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedną korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadtętek.

DO CZYTELNIKÓW „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 2003 r. wynosi od 1 stycznia 2003 r. 96 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 48 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-320000400597

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

– prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 2003 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 85 zł (składka – 75 zł, prenumerata – 10 zł);

– emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 35 zł (składka – 25 zł, prenumerata – 10 zł);

– dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 18 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 10 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
Millennium BIG BG SA, Nr 5711602202-0000000027202458

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”



SPIS TREŚCI

Krzysztof WINKLER, Monika Wysocka: Sonoelektrochemia, wpływ ultradźwięków na przebieg procesów elektrodowych oraz ich praktyczne wykorzystanie w elektrochemii	895
Angelika MRASS, Edward BALD: Miniaturyzacja w wysokosprawnej elektroforezie kapilarniej	931
Hieronim MACIEJEWSKI: Sililenowe kompleksy metali przejściowych	953
Anna TOMASZKIEWICZ-POTEPA, Magdalena PIĘKOŚ: Alkohol betuliny i jego pochodne	983
Tadeusz A. PRZYLIBSKI: Radon w środowisku wód podziemnych i górnej części litosfery	1003
Alfred BŁASZCZYK, Jan JASICZAK: Szybkie i ekonomiczne metody ekstrakcji pestycydów z produktów żywnościowych	1035
Andrzej BUREWICZ, Hanna GULIŃSKA, Piotr JAGODZIŃSKI, Małgorzata MIRANOWICZ, Nikodem MIRANOWICZ, Robert WOLSKI, Małgorzata ZIELIŃSKA: Akademicki podręcznik multimedialny <i>Dydaktyka ochrony środowiska</i>	1053
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XLIII. Ciągi wspomnień	1087
Kronika	1097
Nowe wydawnictwa	1103

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAŻĄ SIĘ:

- Joanna RYDZ, Marek KOWALCZUK: Syntezy modelowych polimerów biodegradowalnych z zastosowaniem katalizy enzymatycznej *in vitro*
- Izabela A. OWSIK, Bożena N. KOLARZ: Kompleksy metali przejściowych immobilizowane na polimerach jako katalizatory niektórych reakcji utleniania
- Joanna PRZYGÓRZEWSKA, Paweł RAKOCZY, Gabriel ROKICKI: Chromojonofory kaliksarenowe
- Izabela POLUS: Badania nad polikondensacją pochodnych chloronitrobenzenu z siarczkami sodu w *N*-metylo-2-pirolidynie
- Stanisław GRYGLEWICZ: Syntetyczne oleje estrowe
- Marzena WÓJCIK, Maria KOZIOLKIEWICZ: Wykorzystanie chromatografii z unieruchomionym jonem metalu do izolowania białek
- Bronisław K. GŁOD: Chromatografia wykluczania jonowego. Mechanizm retencji, przykłady praktycznego zastosowania

Felieton naukowy

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XLIV. Na 200-lecie atomistyki chemicznej Johna Daltona

Kronika

Informacje

Nowe wydawnictwa



WIADOMOŚCI CHEMICZNE 2002, 56

ARTYKUŁY

- Adam BIELAŃSKI: Chemia na przełomie wieku (1-2), 1.
- Radomir JASIŃSKI, Agnieszka MARKOWSKA, Andrzej BARAŃSKI: Kwantowochemiczne metody prognozowania selektywności [2+3] cykloaddycji (1-2), 9.
- Małgorzata BOCZKOWSKA: Dichroizm kołowy kwasów nukleinowych. Cz.I. Monomery (1-2), 39.
- Joanna ŁUKOMSKA, Franciszek KASPRZYKOWSKI, Leszek ŁANKIEWICZ, Zbigniew GRZONKA: Peptydowe toksyny cyjanobakterii (1-2), 57.
- Izabela SOB CZAK, Maria ZIÓŁEK: DeNO_x na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz.I. Fizykochemiczna charakterystyka katalizatorów (1-2), 83.
- Elwira K. WRÓBLEWSKA, Jacek A. SOROKA, Krystyna B. SOROKA: Solwatochromia i barwniki solwatochromowe (1-2), 113.
- Józef HURWIC: O Kazimierzu Fajansie na marginesie ostatnich Nagród Nobla z chemii (1-2), 151.
- Maciej SUFFCZYŃSKI, Paweł JANISZEWSKI, Stałe fizyczne, tłumaczenie i opracowanie, (1-2), I.
- Izabela SOB CZAK, Maria ZIÓŁEK: DeNO_x na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz.II. Katalityczny rozkład NO (3-4), 177.
- Małgorzata BOCZKOWSKA: Dichroizm kołowy kwasów nukleinowych. Cz.II. Polimery (3-4), 203.
- Barbara KRAJEWSKA: Ureazy: znaczenie, właściwości, kataliza (3-4), 223.
- Jan MILECKI: Chemiczna synteza oligorybonukleotydów (3-4), 255.
- Andrzej LEWICKI, Tadeusz PARYJCZAK, Wojciech K. JÓZWIAK, Jacek RYŃKOWSKI: Katalizatory reformingu metanu dwutlenkiem węgla (3-4), 279.
- Anna KAMECKA, Barbara KURZAK: Charakterystyka równowag kompleksowania kwasów iminodi(metylenofosfonowych) z jonami metali(II) (3-4), 315.
- Agata ŁAĆKA, Joanna LESZCZYŃSKA: Metody oznaczania L-karnityny (3-4), 341.
- Izabela SOB CZAK, Maria ZIÓŁEK: DeNO_x na sitach molekularnych zawierających miedź. Cz.III. Selektywna katalityczna redukcja NO (SKR NO) węglowodora-
mi. Wpływ O₂, H₂O i SO₂ (5-6), 377.

- Jerzy GĘBICKI, Andrzej MARCINEK, Jan ADAMUS: Produkty pośrednie wieloetapowej konwersji $\text{NADH} \rightleftharpoons \text{NAD}^+$ (5-6), 397.
- Kamil WOJCIECHOWSKI, Zbigniew BRZÓZKA: Rozpoznawanie anionów (5-6), 417.
- Teresa KOŁEK: Hydroksylacje enzymatyczne. Zastosowanie preparatywne i mechanizm reakcji z udziałem monooksygenaz cytochromowych P450 (5-6), 449.
- Halina HAJMOWICZ, Dominik JANCZEWSKI, Ludwik SYNORADZKI: Amlodypina, nowoczesny antagonistą wapnia – metody syntezy (5-6), 469.
- Przemysław MASTALERZ: Nie ma problemu środowiskowych estrogenów (5-6), 483.
- Elżbieta SKRZYDLEWSKA, Maria BALCERZAK, Piotr PASLAWSKI: Nowoczesne techniki analityczne wykorzystujące plazmę indukcyjnie sprzężoną jako źródło wzbudzenia i jonizacji (5-6), 495.
- Grzegorz GRYNKIEWICZ, Osman ACHMATOWICZ, Iza FOKT, Waldemar PRIEBE, Jan RAMZA, Barbara SZECHNER, Wiesław SZEJA: Syntezy naturalnych i modyfikowanych antybiotyków antracyklinowych ze wspólnego prekursora: 3,4-di-*O*-acetylo-L-ramnału (7-8), 535.
- Joanna RABICZKO, Dariusz SOCHA, Margarita JURCZAK, Marek CHMIELEWSKI: Synteza polihydroksyindolizydy z α,β -nienasyconych δ -laktonów (7-8), 561.
- Antoni RÓŻAŁSKI, Agnieszka TORZEWSKA, Beata BARTODZIEJSKA, Dorota BABICKA, Iwona KWIL, Andrei V. PEREPELOV, Anna N. KONDAKOVA, Sof'ya N. SENCHENKOVA, Yuriy A. KNIREL, Evgeny V. VINOGRADOV: Struktura chemiczna, swoistość antygenowa i znaczenie w chorobotwórczości lipopolisacharydu (LPS, endotoksyna) na przykładzie bakterii *Proteus vulgaris* (7-8), 585.
- Wiesław SZEJA, Joanna BUGLA, Aleksandra NIEMIEC, Gabriela PASTUCH, Anna KASPRZYCKA, Anna ŚLUSARCZYK, Ilona WANDZIK, Tadeusz BIEG, Bogdan PRZYBYSZ, Jadwiga BOGUSŁAK: Glikozylacja z zastosowaniem pochodnych 1-tiocukrów jako substratów (7-8), 605.
- Bogusław KRYCZKA, Stanisław PORWAŃSKI: Synteza glikozydów, disacharydów i pseudodisacharydów w reakcjach z udziałem związków palladu (7-8), 627.
- Sławomir JAROSZ, Stanisław SKÓRA, Katarzyna SZEWCZYK: Allilocynowe pochodne cukrów prostych w syntezie układów karbocyklicznych (7-8), 661.
- Barbara DMOCHOWSKA, Eugenia SKORUPOWA, Andrzej WIŚNIEWSKI: O czwartorzędowych solach *N*-glikopiranozyloamoniowych (7-8), 679.
- Bogdan BURCZYK: Zielona chemia: zadania, cele, przykłady osiągnięć (9-10), 709.
- Krzysztof ŁYCZKO: Chemia gazów szlachetnych (9-10), 771.
- Wojciech KROSCZYŃSKI, Bożena MORZYCKA, Jacek W. MORZYCKI: Nie kończąca się historia witaminy D (9-10), 793.
- Jan ZAWADIAK, Mirosław DANCH: Nadtlenki polimeryczne – otrzymywanie, właściwości, zastosowania (9-10), 811.
- Andrzej BARAŃSKI, Radomir JASIŃSKI: Reakcje [2+3] cykloaddycji sprzężonych nitroalkenów z nitronami (9-10), 829.
- Jan KALEMBKIEWICZ, Eleonora Socho: Rozdział i oznaczanie Cr(III) i Cr(IV) w próbkach środowiskowych (9-10), 855.

- Krzysztof WINKLER, Monika WYSOCKA: Sonoelektrochemia, wpływ ultradźwięków na przebieg procesów elektrodowych oraz ich praktyczne wykorzystanie w elektrochemii (11-12), 895.
- Angelika MRASS, Edward BALD: Miniaturyzacja w wysokosprawnej elektroforezie kapilarnej (11-12), 931.
- Hieronim MACIEJEWSKI: Sililenowe kompleksy metali przejściowych (11-12), 953.
- Anna TOMASZKIEWICZ-POTĘPA, Magdalena PIĘKOŚ: Alkohol betuliny i jego pochodne (11-12), 983.
- Tadeusz A. PRZYLIBSKI: Radon w środowisku wód podziemnych i górnej części litosfery (11-12), 1003.
- Alfred BŁASZCZYK, Jan JASICZAK: Szybkie i ekonomiczne metody ekstrakcji pestycydów z produktów żywnościowych (11-12), 1035.
- Andrzej BUREWICZ, Hanna GULIŃSKA, Piotr JAGODZIŃSKI, Małgorzata MIRANOWICZ, Nikodem MIRANOWICZ, Robert WOLSKI, Małgorzata ZIELIŃSKA: Akademicki podręcznik multimedialny *Dydaktyka ochrony środowiska*, (11-12), 1053.

FELIETONY

- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXVIII. Wokół prawa zachowania masy (1-2), 157.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XXXIX. O melatoninie, serotoninie i bufoteninie (3-4), 361.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XL. Czytając *Fausta* (5-6), 523.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XLI. W stronę gastronomii molekularnej (7-8), 691.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XLII. Portret literacki Józefa Jerzego Boguskiego (9-10), 877.
- Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XLIII. Ciągi wspomnień (11-12), 1087.

DYSKUSJE I POLEMIKI

- Ludwik TOMIAŁOJCZAK: Czemu jeszcze są winni ekowojownicy? (1-2), 167.

KRONIKA i INFORMACJE

- IV Ogólnopolska Konferencja: „Flawonoidy i ich zastosowanie”, Stanisław Korpacz (7-8), 701.

- Prof. dr hab. Wiesław Sobótka (1930-2002), Danuta Konopińska (9-10), 889.
Henryk Matusiewicz, XII Poznańskie Konwersatorium Analityczne, Poznań,
8-9 maja 2003 r. (9-10), 891.
Sprawozdanie Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej z XLIII Olimpiady
w roku szkolnym 2001/2002, Wanda Szelągowska (11-12), 1097.
34 Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, Wanda Szelągowska (11-12), 1101.

NOWE WYDAWNICTWA

- Jacek GLIŃSKI: Adam Hulanicki, *Współczesna chemia analityczna*. Wybrane zagadnienia (1-2), 173.
Zofia KOSTURKIEWICZ: Z. Bojarski, M. Cigla, M. Stróż, M. Surowiec, *Krystalografia* (1-2), 174.
Marek HOJNIAK: Z. Witkiewicz, J. Hetper, *Chromatografia gazowa* (1-2), 174.
Bogdan BANAŚ: Andrzej Molcki, *Wprowadzenie do kinetyki chemicznej* (3-4), 371.
Zbigniew SZEWCZUK: Susan McMurry, *Chemia organiczna. Rozwiązania problemów* (3-4), 373.
Ryszard JANIK: Clyde E. Stauffer, *Emulgatory* (7-8), 703.
Zbigniew GALUS: Adolf Kiszka, *Elektrochemia, cz.II. Elektrodyka*, (11-12), 1103.
Zbigniew SZEWCZUK: G. Patrick, *Krótkie wykłady, Chemia organiczna* (11-12), 1105.

INDEKS AUTORÓW

- | | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Achmatowicz Osman
(7-8), 535 | Bieg Tadeusz
(7-8), 605 | Burewicz Andrzej
(11-12), 1053 |
| Adamus Jan
(5-6), 397 | Bieleński Adam
(1-2), 1 | Chmielewski Marek
(7-8), 561 |
| Babicka Dorota
(7-8), 585 | Błaszczuk Alfred
(11-12), 1035 | Danch Mirosław
(9-10), 811 |
| Balcerzak Maria
(5-6), 495 | Boczkowska Małgorzata
(1-2), 39 | Dmochowska Barbara
(7-8), 679 |
| Bald Edward
(11-12), 931 | (3-4), 203 | Fokt Iza
(7-8), 535 |
| Banaś Bogdan
(3-4), 373 | Bogusiak Jadwiga
(7-8), 605 | Galus Zbigniew
(11-12), 1103 |
| Barański Andrzej
(1-2), 9 | Brzózka Zbigniew
(5-6), 417 | Gębicki Jerzy
(5-6), 397 |
| (9-10), 829 | Bugła Joanna
(7-8), 605 | Gliński Jacek
(1-2), 174 |
| Bartodziejska Beata
(7-8), 585 | Burczyk Bogdan
(9-10), 709 | |

- | | | |
|---|--------------------------------------|--|
| Grynkiewicz Grzegorz
(7-8), 535 | Kołek Teresa
(5-6), 449 | Matusiewicz Henryk
(9-10), 891 |
| Grzonka Zbigniew
(1-2), 57 | Kondakova Anna N.
(7-8), 585 | Milecki Jan
(3-4), 255 |
| Gulińska Hanna
(11-12), 1053 | Konopińska Danuta
(9-10), 889 | Miranowicz Małgorzata
(11-12), 1053 |
| Hajmowicz Halina
(5-6), 469 | Kopacz Stanisław
(7-8), 702 | Miranowicz Nikodem
(11-12), 1053 |
| Hojniak Marek
(1-2), 175 | Kosturkiewicz Zofia
(1-2), 174 | Morzycka Bożena
(9-10), 793 |
| Hurwic Józef
(1-2), 151 | Krajewska Barbara
(3-4), 223 | Morzycki Jacek W.
(9-10), 793 |
| Jagodziński Piotr
(11-12), 1053. | Kroszczyński Wojciech
(9-10), 793 | Mrass Angelika
(11-12), 931 |
| Janik Ryszard
(7-8), 704 | Kryczka Bogusław
(7-8), 627 | Niemiec Aleksandra
(7-8), 605 |
| Jańczewski Dominik
(5-6), 469 | Kurzak Barbara
(3-4), 315 | Paryjczak Tadeusz
(3-4), 279 |
| Jarosz Sławomir
(7-8), 661 | Kwil Iwona
(7-8), 585 | Paślowski Piotr
(5-6), 495 |
| Jasiczak Jan
(11-12), 1035 | Leszczyńska Joanna
(3-4), 341 | Pastuch Gabriela
(7-8), 605 |
| Jasiński Radomir
(1-2), 9
(9-10), 829 | Lewicki Andrzej
(3-4), 279 | Perepelov Andrei V.
(7-8), 585 |
| Jóźwiak Wojciech K.
(3-4), 279 | Łankiewicz Leszek
(1-2), 57 | Piękoś Magdalena
(11-12), 983 |
| Jurczak Margarita
(7-8), 561 | Łącka Agata
(3-4), 341 | Porwański Stanisław
(7-8), 627 |
| Kalembkiewicz Jan
(9-10), 855 | Łukomska Joanna
(1-2), 57 | Priebe Waldemar
(7-8), 535 |
| Kamecka Anna
(3-4), 315 | Łyczko Krzysztof
(9-10), 771 | Przybysz Bogdan
(7-8), 605 |
| Kasprzycka Anna
(7-8), 605 | Maciejewski Hieronim
(11-12), 953 | Przylibski Tadeusz A.
(11-12), 1003 |
| Kasprzykowski
Franciszek
(1-2), 57 | Marcinek Andrzej
(5-6), 397 | Rabiczko Joanna
(7-8), 561 |
| Knirel Yuriy A.
(7-8), 585 | Markowska Agnieszka
(1-2), 9 | Ramza Jan
(7-8), 535 |
| | Mastalerz Przemysław
(5-6), 483 | Różalski Antoni
(7-8), 585 |

- Rynkowski Jacek
(3-4), 279
- Senchenkova Sof'ya N.
(7-8), 585
- Siemion Ignacy Z.
(1-2), 157
(3-4), 361
(5-6), 523
(7-8), 691
(9-10), 877
(11-12), 1087
- Skorupowa Eugenia
(7-8), 679
- Skóra Stanisław
(7-8), 661
- Skrzydłowska Elżbieta
(5-6), 495
- Socha Dariusz
(7-8), 561
- Socho Eleonora
(9-10), 855
- Sobczak Izabela
(1-2), 83
(3-4), 177
(5-6), 377
- Soroka Jacek A.
(1-2), 113
- Soroka Krystyna B.
(1-2), 113
- Synoradzki Ludwik
(5-6), 469
- Szechner Barbara
(7-8), 535
- Szeja Wiesław
(7-8), 535, 605
- Szelągowska Wanda
(11-12), 1097, 1101
- Szewczuk Zbigniew
(3-4), 374
(11-12), 1105
- Szewczyk Katarzyna
(7-8), 661
- Ślusarczyk Anna
(7-8), 605
- Tomaszkiewicz-Potępa
Anna
(11-12), 983
- Tomiałojć Ludwik
(1-2), 167
- Torzewska Agnieszka
(7-8), 585
- Vinogradov Evgeny V.
(7-8), 585
- Wandzik Ilona
(7-8), 605
- Winkler Krzysztof
(11-12), 895
- Wiśniewski Andrzej
(7-8), 679
- Wojciechowski Kamil
(5-6), 417
- Wolski Robert
(11-12), 1053
- Wróblewska Elwira K.
(1-2), 113
- Wysocka Monika
(11-12), 895
- Zawadiak Jan
(9-10), 811
- Zielińska Małgorzata
(11-12), 1053
- Ziółek Maria
(1-2), 83
(3-4), 177
(5-6), 377

