

1 Preučevanje predeljenih sistemov s sledilnimi metodami

Seznani se bomo s principom sledilnih metod, s pojmom predelek in hitrostna konstanta ter z merjenjem koncentracije snovi s fotometrom.

Sistem, ki ga lahko obravnavamo kot sestavljenega iz posameznih delov, imenujemo predeljen sistem. Značilen primer predeljenih sistemov so živi organizmi, katerih posamezni sestavni deli so prostorsko ločeni z membranami. Posamezni sestavni del imenujemo predelek. To je lahko na primer notranjost celice, nek organ, vsa kri v telesu... Kaj vzamemo za predelek, je odvisno od procesa, ki ga preučujemo, in od natančnosti, s katero sistem obravnavamo. Posamezen predelek obravnavamo, kot da je v termodinamskem ravnovesju, kar pomeni, da je v predelku snov enakomerno porazdeljena, da so temperatura, tlak, koncentracije raztopljenih snovi... po celem predelku enake. Kadar so nekatere vrednosti termodinamskih količin v različnih predelkih različne, sistem kot celota ni v termodinamskem ravnovesju in v splošnem snov prehaja iz predelka v predelek.

Merilo za velikost predelka je lahko njegova prostornina, njegova masa, količina neke snovi v predelku ali kaj podobnega. Običajno nas zanimata velikost predelka in hitrost, s katero se snov izmenjuje med predelkom in okolico ali med predelki. Izmenjava snovi med predelkom in njegovo okolico lahko poteka tudi v stacionarnem stanju, ko se velikost predelka s časom ne spreminja.

1.1 Vpliv pritoka snovi in velikosti predelka na spreminjanje njegove velikosti

Kot primer pogledjmo, kako hitro se izmenjuje voda v telesu in koliko je vse vode v telesu. Voda prihaja v telo s hrano in pijačo, izloča pa se z urinom, potem, izdihanim vlažnim zrakom, solzami... Porazdelitev vode v telesu ni enakomerna, a nas zanima le celotna količina vode in njena izmenjava z okolico. Gledamo le daljša časovna obdobja, zato lahko privzamemo, da prihaja voda v telo enakomerno. Količino vode, ki jo vnesemo v telo, lahko reguliramo, medtem ko je izločanje predvsem odvisno od količine vode v telesu.

Za kvantitativni opis dogajanja označimo celotno maso vode (velikost predelka) s m , hitrost pritekanja pa z ϕ_m . Vzemimo tak primer, da je hitrost odtekanja mase (dm_{od}/dt) sorazmerna masi vode v telesu: $dm_{od}/dt = km$, kjer sorazmernostno konstanto k (z enoto s^{-1}) imenujemo hitrostna konstanta za izmenjavo vode z okolico. Sprememba mase vode (dm) je v majhnem časovnem intervalu (dt) podana z razliko med maso snovi, ki v tem času v telo priteče ($\phi_m dt$), in maso snovi, ki v tem času odteče ($kmdt$):

$$dm = \phi_m dt - kmdt \quad (1.1)$$

oziroma

$$\frac{dm}{dt} = \phi_m - km \quad (1.2)$$

Če se pritekajoči tok s časom ne spreminja ($\phi_m = \text{konst.}$), sistem doseže po določenem času stacionarno stanje. Ugotovimo namreč, da je masa vode v telesu ravno tolikšna, da je iztekajoči masni tok (km) enak pritekajočemu (ϕ_m). Potem se masa ne spreminja več:

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (1.3)$$

in velja (enačba 1.2)

$$m = \frac{1}{k} \phi_m . \quad (1.4)$$

To pomeni, da se ob povečanem pitju poveča tudi masa vode v telesu.

V stacionarnem stanju je celotna masa vode v telesu sorazmerna pritekajočemu toku in obratno sorazmerna hitrostni konstanti (enačba 1.4). Zato lahko hitrostno konstanto (k) določimo tako, da izmerimo pritekajoči tok in maso v stacionarnem stanju. To je za modelne sisteme izvedljivo, v našem primeru pa telo sicer lahko stehamo ali pa določimo njegov volumen, vendar nam to ne pokaže, koliko je v telesu vode.

Drug način za določanje hitrostne konstante bi bil, da bi prekinili vnos vode ($\phi_m = 0$) in opazovali zmanjševanje mase s časom zaradi iztekanja. Po enačbi (1.2) velja za ta primer

$$\frac{dm}{dt} = -km , \quad (1.5)$$

kar vodi do eksponentnega* zmanjševanja mase vode

$$m(t) = m_0 e^{-kt} , \quad (1.6)$$

kjer je m_0 masa v času $t = 0$. S poznavanjem odvisnosti mase od časa bi lahko določili hitrostno konstanto, vendar je za človeka to neprimerna metoda, ker ne moremo za dalj časa prekiniti vnosa vode brez posledic, pa še zaradi fiziološke regulacije bi se spremenila hitrost izločanja. Zato pri proučevanju predeljenih sistemov pogosto uporabljamo sledilne metode.

1.2 Določanje velikosti predelka in hitrostne konstante s sledilom

Sledilo (angleško: tracer), ki ga dodamo v predelek, mora imeti neko opazno lastnost, ki jo lahko merimo, hkrati pa se mora dobro mešati s snovjo, ki jo želimo proučevati, in hkrati z njo prehajati iz predelka v predelek. V medicini se za sledilo velikokrat uporabljajo kratkoživi radioaktivni izotopi. Merljiva količina je v tem primeru radioaktivnost[†].

Poglejmo, kaj se zgodi v trenutku, ko sledilo vnesemo v predelek, če se snov ne izmenjuje ali pa se zelo počasi izmenjuje z okolico. Merilo za velikost predelka naj bo prostornina vode, ki jo lahko določimo z radioaktivnim sledilom. V predelek prostornine V dodamo majhno količino sledila s prostornino V_0 in s specifično aktivnostjo (aktivnost na enoto

*Eksponentne funkcije so razložene v poglavju 10.1.

[†]Za določanje količine vode v telesu se bi lahko uporabljala voda, ki ima namesto vodika vezan njegov radioaktivni izotop tritij.

prostornine) a_0 . Dodano sledilo se enakomerno porazdeli po predelku, katerega prostornina je sedaj $V + V_0$, zato je specifična aktivnost v predelku manjša (a_1). Celotna aktivnost se seveda ne spremeni, zato velja:

$$a_0 V_0 = a_1 (V + V_0) . \quad (1.7)$$

Odtod lahko zapišemo izraz za izračun prostornine predelka

$$V = V_0 \left(\frac{a_0}{a_1} - 1 \right) . \quad (1.8)$$

Običajno je pri takih meritvah prostornina sledila mnogo manjša od prostornine predelka ($V_0 \ll V$), tako da približno velja

$$V = V_0 \frac{a_0}{a_1} . \quad (1.9)$$

Z uporabo sledila lahko tudi izmerimo hitrostno konstanto. Poglejmo si primer predelka, ki je v stacionarnem stanju in izmenjuje snov z okolico. Opazljiva lastnost naj bo specifična aktivnost. V pritekajoči snovi naj ne bo sledila, tako da sledilo le izteka skupaj z iztekajočo snovjo in se njegova koncentracija s časom zmanjšuje. Hitrostno konstanto k , ki je enaka za sledilo kot za snov, lahko izmerimo tako, da dodamo predelku ob času $t = 0$ sledilo s specifično aktivnostjo a_0 in merimo časovno odvisnost specifične aktivnosti predelka (a_1). Sledilo se zaradi izmenjave snovi z okolico porazdeljuje po prostoru izven predelka. Če predpostavimo, da je prostornina izven predelka veliko večja od prostornine predelka, je specifična aktivnost snovi izven predelka zelo majhna in zato se sledilo, ki iz predelka izhaja, ne vrača več vanj. Ker v predelek ne pride nič sledila, je sprememba aktivnosti sledila na časovno enoto ($d(a_1 V)/dt$) sorazmerna s samo aktivnostjo ($a_1 V$)

$$\frac{d(a_1 V)}{dt} = -k a_1 V . \quad (1.10)$$

Ker je predelek v stacionarnem stanju ($V = \text{konst.}$), lahko prostornino v enačbi (1.10) krajšamo in dobimo

$$\frac{da_1}{dt} = -k a_1 , \quad (1.11)$$

za spreminjanje specifične aktivnosti s časom pa

$$a_1(t) = a_1(0) e^{-kt} , \quad (1.12)$$

pri čemer je $a_1(0)$ specifična aktivnost v predelku ob času $t = 0$. Specifična aktivnost v predelku pade na polovično vrednost v času $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} . \quad (1.13)$$

Z merjenjem časovne odvisnosti specifične aktivnosti ($a_1(t)$) lahko določimo tudi prostornino predelka (V). Če poznamo prostornino in specifično aktivnost sledila (V_0 in a_0),

ki smo ga vnesli v predelek, in če z ekstrapolacijo določimo začetno specifično aktivnost ($a_1(0)$), ki jo je predelek imel, ko ni še nič sledila odteklo v okolico, lahko po enačbi (1.9) izračunamo prostornino predelka.

Časovno odvisnost specifične aktivnosti pri človeku dobimo z merjenjem aktivnosti izločenega urina. Pri merjenju z radioaktivnimi sledili moramo upoštevati tudi, da se celotna aktivnost zmanjšuje zaradi radioaktivnega razpada. Razpadni časi za posamezne izotope so znani, aktivnost zaradi radioaktivnega razpada pa pada eksponentno, tako da tega popravka ni težko upoštevati.

1.3 Simulacija sledilnih metod s hidrodinamskim modelom

Za razumevanje dogajanj v naravnih sistemih si velikokrat pomagamo z opazovanjem in merjenji na modelnih sistemih. Modelni sistem je lahko vsak sistem, za katerega veljajo enake zakonitosti kot za sistem, ki nas zanima.

Sledilno meritev predeljenih sistemov lahko simuliramo s hidrodinamskim modelom. Pretakanje snovi ponazorimo s pretakanjem vode, vlogo sledila pa igra barvila. Koncentracija barvila ustreza specifični aktivnosti, količina barvila pa celotni aktivnosti.

Hidrodinamski model za sisteme z enim predelkom je posoda, v katero priteka čista voda, iz nje pa odteka, kar je v posodi. Če v vodo dodamo barvilo in začnemo meriti čas, se koncentracija barvila v posodi manjša eksponentno s časom (enačba 1.12). Koncentracije posameznih vzorcev bomo določali primerjalno, glede na to koliko svetlobe se v tekočini absorbira.

1.4 Absorpcijski zakon

Kolorimetrija je analitski postopek, s katerim določamo koncentracije obarvanih raztopin.

Pri prehodu skozi obarvano raztopino ali neko drugo ne popolnoma prozorno snov se žarek oslabi, ker se del svetlobe absorbira v snovi. Oslabitev vpadlega žarka (dI) je za tanke plasti sorazmerna debelini te plasti (dx) in jakosti vpadle svetlobe (I). Sorazmernostni koeficient imenujemo absorpcijski koeficient (μ). Absorpcijski koeficient določene raztopine je odvisen od valovne dolžine svetlobe (λ) in koncentracije topjenca (c): $\mu = \mu(\lambda, c)$. Če enačbo, ki podaja oslabitev vpadajočega žarka dI ,

$$dI = -\mu(\lambda, c)I dx, \quad (1.14)$$

integriramo, dobimo **absorpcijski zakon***

$$I = I_0 e^{-\mu(\lambda, c)x}, \quad (1.15)$$

kjer je x debelina plasti, skozi katero je šel svetlobni žarek, I_0 in I pa sta jakosti vpadnega in izstopnega žarka. Za majhne koncentracije barvila v prozornem topilu je absorpcijski

*Absorpcijski zakon velja tudi za absorpcijo žarkov γ (enačba (13.14) na strani 131).

koeficient za svetlobo dane valovne dolžine kar sorazmeren koncentraciji barvila: $\mu = k'(\lambda)c$, zato velja

$$I = I_0 e^{-k'(\lambda)cx}, \quad (1.16)$$

kjer je $k'(\lambda)$ sorazmernostna konstanta. Za različne valovne dolžine je absorpcijski koeficient lahko različen, a še vedno sorazmeren s koncentracijo. Kar pomeni, da pri osvetljevanju z belo svetlobo izhodni žarek ni več bel, a je njegova jakost še vedno odvisna od koncentracije. Vidimo, da je oslabitev žarka eksponentno odvisna od dolžine, ki jo žarek prepotuje po snovi, in od koncentraciji raztopine.

1.5 Fotometer

Za določanje neznane koncentracije obarvane raztopine bomo uporabljali preprosto napravo za merjenje svetlobnega toka, fotometer. Sestavljata ga izvor svetlobe (svetlobna dioda) in polprevodniški detektor svetlobe (ki je enak kot pri vaji št. 7). Napetost na detektorju je premosorazmerna svetlobnemu toku. Fotometer je shematsko prikazan na sliki 1.1. Med izvor svetlobe in detektor se vloži kiveta z vzorcem. Čim bolj vzorec absorbira svetlobo, manjši svetlobni tok pride na detektor in manjšo napetost izmerimo. Vplivu samega topila in kivete na svetlobni tok pri določanju koncentracije topila se izognemo tako, da naredimo referenčno meritev s kiveto napolnjeno s topilom, v našem primeru vodo. Referenčna napetost je sorazmerna svetlobnemu toku (I_R), ki pride na detektor skozi kiveto s topilom (vodo):

$$U_R = bI_R = bI_0 e^{-\mu_T x - \tilde{\mu}}, \quad (1.17)$$

kjer so: b sorazmernostna konstanta, μ_T je absorbnost topila, z $\tilde{\mu}$ pa je označen vpliv kivete. Pri merjenju vzorca se svetloba dodatno absorbira zaradi topljenja, tako je izmerjena napetost:

$$U = bI = bI_0 e^{-\mu_T x - \tilde{\mu} - k'(\lambda)cx}. \quad (1.18)$$

Če napetost dobljeno pri meritvi vzorca delimo z referenčno napetostjo:

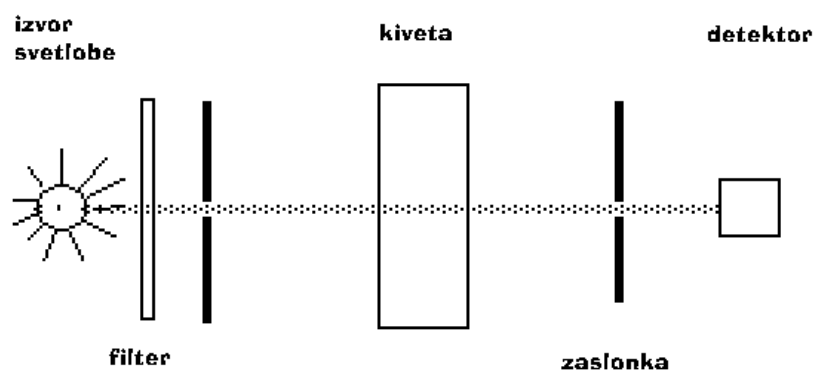
$$\frac{U}{U_R} = \frac{bI_0 e^{-\mu_T x - \tilde{\mu} - k'(\lambda)cx}}{bI_0 e^{-\mu_T x - \tilde{\mu}}} = e^{-k'(\lambda)cx}, \quad (1.19)$$

vidimo, da tako sorazmernostni faktor med napetostjo in svetlobnim tokom (b), kot tudi vpliv kivete in topila odpadeta (se pokrajšata) in je razmerje napetosti odvisno le od absorpcije zaradi topljenja. Če poznamo vrednost produkta ($k'(\lambda)x$), lahko koncentracijo topila izračunamo:

$$c = -\frac{1}{k'(\lambda)x} \ln\left(\frac{U}{U_R}\right), \quad (1.20)$$

Ker sta x (dolžina kivete) in vrsta topljenja pri vseh meritvah enaka, je produkt $k'(\lambda)x$ konstanten in ga lahko določimo iz umeritve.

- Naloge:**
1. Določite produkt $k'(\lambda)x$
 2. Določite velikost predelka v primeru, ko se snov ne izmenjuje z okolico.



Slika 1.1: *Skica sestavnih delov fotometra.*

3. Določite velikost predelka in hitrostno konstanto v primeru izmenjave snovi z okolico.

Potrebščine: sistem posod za pretakanje vode

magnetno mešalo

epruvete za vzorce in stojalo

merilna pipeta

standardne raztopine

raztopine sledila različnih koncentracij

štoparica

fotometer

voltmeter

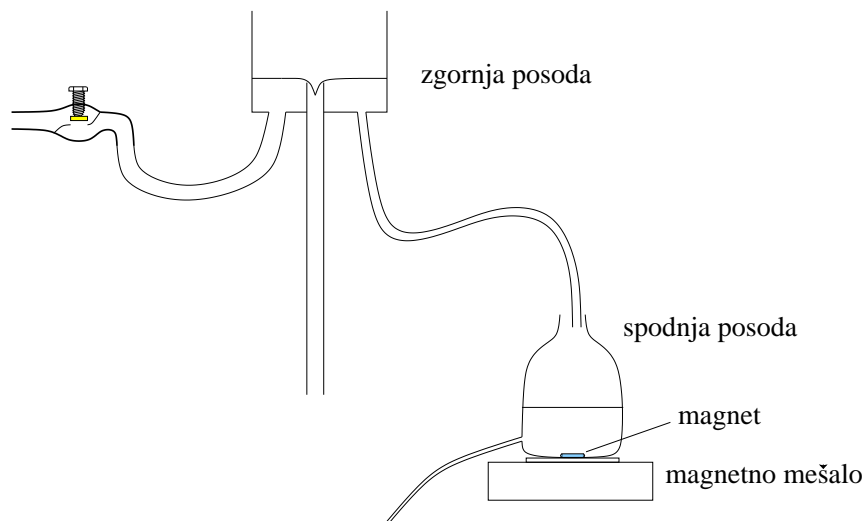
dve čaši

Izvedba

- 1) Priklopite fotometer na napetost in povežite voltmeter s kontakti na prednji strani fotometra. Voltmeter nastavite na merjenje enosmerne napetosti, na območje 20 V. S stikalom prižigate in ugašate izvor svetlobe v fotometru. Med meritvami svetila

ni potrebno ugašati. Kiveto napolnite malo čez polovico in jo vstavite v odprtino, tako, da je oznaka na kiveti (trikotnik) v smeri oznake na fotometru. Kiveta mora biti z zunanje strani suha, morebitni kondenz ali kapljice obrišite. Pokrijte kiveto s pokrovčkom, da preprečite, da bi svetloba iz okolice motila meritev, in odčitajte napetost. Včasih je potrebno počakati nekaj sekund, da se napetost ustali. Da pomotoma ne pride do mešanja različnih raztopin, jih ne vlivajte nazaj v steklenice ampak jih po uporabi zavržite.

- 2) **Naloga 1: Umeritev fotometra** oziroma določitev produkta $k'(\lambda)x$. S fotometrom izmerite referenčno napetost za referenčni vzorec (vodo) in napetosti za 4 vzorce z znanimi koncentracijami. Koncentracije raztopin so označene na stekleničkah. Vrednosti vnesite v graf, ki prikazuje odvisnost $\ln(\frac{U}{U_0})$ od koncentracije c . Ne pozabite vnesti tudi vrednosti za koncentracijo $c = 0$, saj ste jo tudi izmerili. Na grafu narišite še premico, ki se najboljše prilega meritvam (glej razdelek 0.6). Naklonski koeficient premice je negativna vrednost iskanega produkta $k'(\lambda)x$ (glejte en. 1.20).
- 3) **Naloga 2: Določitev velikosti predelka v primeru, ko se snov ne izmenjuje z okolico.** V posodo z neznano prostornino vode (V) vlijte 10 ml sledila (V_0) z znano koncentracijo ($c_0 = 0,5\%$). V posodo vstavite magnet, vklopite magnetno mešalo in počakajte, da se tekočini dobro zmešata. Nato vzemite vzorec in s fotometrom določite koncentracijo mešanice (c_1). Koncentracijo določite iz umeritvene krivulje in izračunajte iz produkta $k'(\lambda)x$ (en.1.20). Izračunajte V po enačbi za izračun prostornine predelka (en. 1.9).



Slika 1.2: Shema postavitve potrebščin, ko se snov izmenjuje z okolico.

- 4) **Naloga 3: Določitev velikosti predelka in hitrostne konstante v primeru, ko se snov izmenjuje z okolico.** Sistem pretočnih posod je že priključen na

vodovodno pipo (slika 1.2). Pipo toliko odprite, da le malo vode iz zgornje posode odteka skozi cev neposredno v korito. V spodnjo posodo vstavite magnet in vklopite magnetno mešalo. Izток iz zgornje posode napeljite v spodnjo in počakajte, da se višina vode v spodnji posodi ustali. Zdaj sta dotok in odtok vode izravnana. S štoparico izmerite čas, v katerem nateče iz spodnje posode v merilno časo 200 ml vode. Meritev ponovite petkrat in za izračun prostorninskega pretoka (ϕ_V) vzemite povprečno vrednost. Med meritvijo ne spreminjajte višin cevk, ki vodijo v in iz spodnje posode in ne prekinjajte pritoka.

Ko v posodo vlijete 5 ml sledila (V_0) – raztopine s koncentracijo barvila $c_0 = 5\%$, začnite takoj meriti čas. Po eni minuti prestrezite prvi vzorec v epruveto, nato še vsako minuto enega, da nabereite 10 vzorcev. Zaprite dotok vode. Prostornine vzetih vzorcev naj ne bodo prevelike, ker se koncentracija s časom spreminja. S fotometrom in določite koncentracijo barvila v vsakem vzorcu na enako kot ste to naredli pri prejšnji nalogi, le da koncentracije določite le na en način (ali preračunavate ali odčitavate iz grafa).

Narišite diagrama odvisnosti koncentracije od časa in odvisnosti naravnega logaritma koncentracije od časa. Na teh diagramih narišite še krivulji, ki se najbolj prilega meritvam (glej razdelek 0.6). Iz naklonskega koeficienta premice, ki določa odvisnosti naravnega logaritma koncentracije od časa, določite hitrostno konstanto*. Če je potrebno, podaljšate premico in pri času $t = 0$ iz logaritma koncentracije izračunajte začetno koncentracijo.† Iz te koncentracije in ustrezne koncentracije uporabljenega sledila izračunajte prostornino predelka (V). Iz prostornine predelka in izmerjenega pretoka (ϕ_V) še na drug način določite hitrostno konstanto (k) (glej enačbo 1.4).

Primerjajte vrednosti hitrostne konstante, ki ju dobimo iz obeh načinov.

*Iz teoretične odvisnosti naravnega logaritma koncentracije od časa ($\ln c_1 = \ln c_1(0) - kt$, prim. z en. 1.12), razberemo, da je naklonski koeficient premice negativna vrednost hitrostne konstante.

†Določanje vrednosti izven območja meritev se imenuje ekstrapolacija.