



<https://doi.org/10.15255/KUI.2021.012>

KUI-32/2021

Pregledni rad

Prispjelo 9. ožujka 2021.

Prihvaćeno 18. travnja 2021.

Klor u vodi – primjer kemijske ravnoteže i reaktivnosti

N. Raos*

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, p.p. 291, 10 001 Zagreb

Sažetak

Klorna voda nije, jednostavno, otopina klora u vodi, nego složena otopina koja sadrži elementarni klor, $\text{Cl}_2(\text{aq})$, klorovodičnu (HCl) i hipoklorastu kiselinu (HOCl) uz trikloridne ione (Cl_3^-) i možebitno zaostalu kuhinjsku sol, NaCl. Sve te komponente stoje u međusobnoj kemijskoj ravnoteži. U radu je opisana kratka povijest kemije i tehnologije klora, prikazane su ravnotežne reakcije u njegovoj vodenoj otopini te primjena HOCl kao dezinfekcijskog sredstva uz navođenje njezinih kemijskih i fizioloških učinaka. U posljednje je vrijeme razrijeđena klorna voda (50 – 100 ppm) postala popularna kao dezinfekcijsko sredstvo ("elektrokemijski aktivirana voda", ECA, i sl.). Iako se ECA jednostavno priprema, elektrolizom razrijeđene vodene otopine NaCl, veliku pozornost treba posvetiti njezinoj čistoći te režimu skladištenja kako bi ostala dugo vremena stabilna.

Ključne riječi

Nastava kemije, povijest kemije i kemijske tehnologije, hipoklorasta kiselina, dezinfekcijska sredstva, reakcije klora

Uvod

Klor je kemijski element koji je dvaput otkriven (tablica 1). Prvi put ga je otkrio 1774. godine švedski kemičar Carl Wilhelm Scheele (1742. – 1786.), reakcijom "crne magnezije" (piroluzita, MnO_2) sa solnom kiselinom, kao zagušljiv i vrlo reaktivan žutozeleni plin.¹ Nazvao ga "deflogistonirana solna kiselina" (*acidum muriaticum dephlogistorum*). Antoine Laurent Lavoisier (1743. – 1794.) smatrao ga je oksidom još neotkrivenog elementa (kojem je nadjenio ime *murium*), no svakako radikalom solne kiseline (*le radical muriatique*). John Dalton (1766. – 1844.) mu 1808. godine pripisuje formulu HO_4 (*oxymuriatic acid*),² a klorovodik također smatra spojem vodika i kisika (HO_3).^{**} Drugi je put klor otkriven 1810. Tada ga je Humphry Davy (1778. – 1829.) prepoznao kao novi kemijski element jer ni nakon mnogo raznovrsnih eksperimenata nije uspio dokazati da "oksisolna kiselina" sadrži kisik i vodik (vodu).^{3,4} Dao mu je ime *chlorine* ili *chloric gas*, izvodeći ga od grčke riječi *χλωρός* (zelen, zelenkastožut).

Zbog svoje reaktivnosti klor je brzo našao tehnološku primjenu. Godine 1785. Claude Louis Berthollet (1748. – 1822.), nastavljajući Scheeleova istraživanja klo-

Tablica 1 – Svojstva plinovitog klora
Table 1 – Properties of chlorine gas

Relativna molekulska masa / g mol^{-1} Relative molecular mass / g mol^{-1}	70,90
Talište / °C Melting point / °C	-101,5
Vrelište / °C Boiling point / °C	-34,04
Kritična temperatura / °C Critical temperature / °C	143,75
Latentna toplina isparavanja / kJ kg^{-1} Latent heat of evaporation / kJ kg^{-1}	288,1
Gustoća tekućeg klora / g cm^{-3} Density of liquid chlorine / g cm^{-3}	1,57
Topljivost u vodi ($p = 1 \text{ atm}$) / $m(\text{Cl}_2)/m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100$ Water solubility ($p = 1 \text{ atm}$) / $m(\text{Cl}_2)/m(\text{H}_2\text{O}) \cdot 100$	0,7293 (20 °C) 0,6413 (25 °C)
Topljivost u vodi ($p = 1 \text{ atm}$) / $V(\text{Cl}_2)/V(\text{H}_2\text{O})$ Water solubility ($p = 1 \text{ atm}$) / $V(\text{Cl}_2)/V(\text{H}_2\text{O})$	2,299 (20 °C) 2,019 (25 °C)
Granice eksplozivnosti / $V(\text{Cl}_2)/[V(\text{Cl}_2) + V(\text{H}_2)]$ Explosive range / $V(\text{Cl}_2)/[V(\text{Cl}_2) + V(\text{H}_2)]$	0,04 – 0,93

* Dr. sc. Nenad Raos

e-pošta: raos@imi.hr

** To je bilo sasvim u skladu s ondašnjom teorijom kiselina po kojoj su kiseline bile nužno spojevi s kisikom (odatle i Lavoisierov naziv *oxygène* – od grč. *ὀξύς* – kiselina i *γενής* – stvaralac, i naša prevedenica kisik ili kiselik). Davyjevo prepoznavanje klora kao elementa nije stoga važno samo zbog otkrića još jednog kemijskog elementa nego i zbog rušenja općeprihvaćene teorije da kiseline moraju sadržavati kisik – iako se Davy oprezno ogradio od takvog zaključka ("Should it [chlorine] thereafter be discovered to be compound, and even to contain oxygen, this name can imply no error, and cannot necessarily require a change").

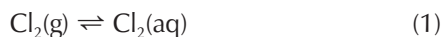
ra, pokušava njegovu sposobnost obezbojenja biljnih boja iskoristiti za bijeljenje tekstila, no nalazi ga neprikladnim zbog velike reaktivnosti – klor rastače vunu i svilu. Uskoro otkriva da se klor ne otapa samo u vodi – pri čemu nastaje "klorna voda" – nego i u lužini, pa 1789. godine podiže u Javelleu pokraj Pariza tvornicu za proizvodnju "javelijske

vode" (*eau de Javelle*), tj. vodene otopine kalijeva hipoklorita (KOCl). No 1799. godine engleski kemičar Smithson Tennant (1761. – 1815.) pronalazi da se isto djelovanje na tekstil može postići uvođenjem klora u mnogo jeftiniju kalcijevu lužinu, tj. u gašeno vapno, Ca(OH)₂. Tako je dobio kloro vapno, koje, međutim, nije čisti kalcijev hipoklorit, Ca(OCl)₂, nego smjesa kalcijeva hipoklorita, klorida i hidroksida. Njegov se sastav može opisati formulom 3Ca(OCl)Cl·Ca(OH)₂·5H₂O, no moguće je prirediti kloro vapno i u obliku smjese klorida i hipoklorita, Ca(OCl)Cl·4H₂O ili Ca(OCl)Cl (kaporit). Zbog jeftinoće i mogućnosti da se skladišti u krutom stanju, kloro vapno ubrzo je zamijenilo javellsku vodu za bijeljenje tekstila. Danas se, međutim, najviše upotrebljava vodena otopina natrijeva hipoklorita (*eau de Labarraque*), koja se proizvodi od 1820. godine. Primjenjuje se u stomatologiji, a u smjesi s bornom kiselinom rabila se za suzbijanje infekcija rana u Prvom svjetskom ratu (Dakin-Carrelova otopina). Kod nas je poznata pod trgovačkim imenom Varekina ili Varikina.

Klor se isprva proizvodio reakcijom klorovodične kiseline s MnO₂, postupkom koji je 1866. usavršio Walter Weldon (1842. – 1885.) tako da je regenerirao nastali MnCl₂ grijanjem na zraku (Weldonov postupak). Godine 1872. Henry Deacon (1822. – 1876.) izumio je postupak u kojem se klorovodik oksidira zrakom pri temperaturi 430 – 440 °C uz CuCl₂ kao katalizator. Danas se klor proizvodi poglavito elektrolizom zasićene otopine natrijeva klorida (da bi se snizila topljivost klora). Pri tome klor nastaje u anodnom, a natrijeva lužina u katodnom prostoru, koji – razumije se – moraju biti odvojeni dijafragmom. Zanimljivo je spomenuti da je nastajanje klora pri elektrolizi vodene otopine natrijeva klorida otkriveno još 1801. Godine 1885. podignuta je u Griesheimu prva tvornica za proizvodnju natrijeve lužine i klora elektrolitičkim postupkom (Griesheimski postupak), pri čemu je kationski prostor od anionskog bio odvojen cementnom dijafragmom (*Zementdiaphragma*). Na tu je tvornicu uoči Prvog svjetskog rata otpadala trećina svjetske proizvodnje klora,⁵ plina koji su Nijemci upotrijebili i kao (prvi) bojni otrov (zagušljivac), na bojišnici u Belgiji 22. travnja 1915.

Otapanje klora u vodi

Otapanje klora u vodi ("nastajanje klorne vode") nije jednostavan proces, poput otapanja kisika ili dušika (tablica 2). Riječ je naime o više procesa; prvi je fizičko otapanje:



Tablica 2 – Konstante ravnoteže za interakcije klora s vodom (ref. 36)

Table 2 – Equilibrium constants for interactions of chlorine with water (Ref. 36)

Interakcija Interaction	Konstanta ravnoteže Equilibrium constant	Jednadžba Equation
$\text{Cl}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g})$	10,87 atm l mol ⁻¹	(1)
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$9,6 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$	(5)
$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	$3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$ (pK = 7,5)	(3)
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_3^-$	0,18 l mol ⁻¹	(9)

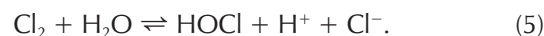
nakon čega slijedi reakcija s vodom (hidroliza) otopljenog klora:



Obje kiseline, hipoklorasta (HOCl) i klorovodična (HCl) mogu elektrolitički disociirati:^{*}



Klorovodična kiselina je jaka kiselina, pa se može smatrati da je potpuno disociirana. Stoga se jedn. (2) i (4) mogu spojiti u jednu:



Hipoklorasta kiselina je slaba kiselina, slabija od sumporovodične (H₂S → H⁺ + HS⁻, pK_a = 7,0). Njezina konstanta disocijacije,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}, \quad (6)$$

iznosi oko 10⁻⁸ (pK_a ≈ 8). Navodim približnu vrijednost zato jer K_a ovisi o temperaturi, ali i o uvjetima te metodi mjerenja. Najpouzdanija vrijednost za temperaturu 25 °C je K_a = 2,9 · 10⁻⁸ mol l⁻¹ (pK_a = 7,537), što je dosta različito od konstanti izmjerenih pri 0 °C (pK_a = 7,825) i 35 °C (pK_a = 7,463).⁶

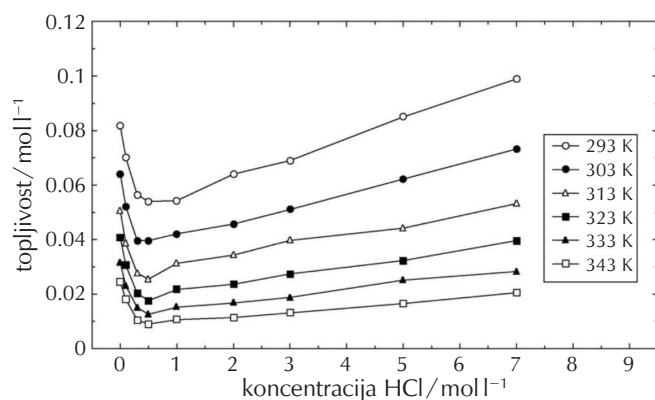
Za plinove koji kemijski ne reagiraju s otapalom vrijedi Henryjev zakon:

$$c = k p, \quad (7)$$

gdje je *p* parcijalni tlak plina iznad otopine, *k* je Henryjeva konstanta, a *c* ravnotežna koncentracija otopljene tvari (plina). Je li moguće izmjeriti Henryjevu konstantu klora (Cl₂) unatoč tome što reagira s vodom? Ili, drugim riječima, je li moguće odvojiti proces opisan jedn. (1) od svih drugih procesa?

Odgovor na pitanje je potvrđan. Jasno je naime da će se ravnoteža (jedn. 5) pomicati u lijevo, u smjeru nastajanja klora, ako se kloro voda zakiseli klorovodičnom kiselinom (jedn. 6).

^{*} To je skraćeni oblik pisanja, uobičajen u stručnoj literaturi; korektnije bi bilo pisati HOCl + H₂O ⇌ H₃O⁺ + OCl⁻. Formula u uglatoj zagradi, npr. [OCl⁻] (jedn. 8), označava ravnotežnu koncentraciju reaktanta. 1 atm = 1013,25 hPa.



Slika 1 – Ovisnost topljivosti klora o koncentraciji HCl (ref. 8)

Fig. 1 – Dependence of chlorine gas solubility on HCl concentration (Ref. 8)

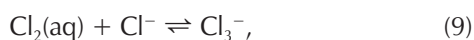
Ta je pojava iskorištena, zakiseljavanjem klorne vode klorovodičnom kiselinom koncentracije $0,096 \text{ mol l}^{-1}$, da bi se izmjerila Henryjeva konstanta za otapanje klora u vodi.⁷ Ona pri temperaturi od $20 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi $k = 0,07369 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, što pri atmosferskom tlaku odgovara masenoj koncentraciji klora $\gamma = 5,225 \text{ g l}^{-1}$. No u vodi se pri toj temperaturi i tlaku otapa više klora ($0,7293 \text{ g}$ na 100 g otapala, tablica 1), što ukazuje na kemijski proces, naime na hidrolizu $\text{Cl}_2(\text{aq})$, (jedm. 2).

Iz jedn. (5) slijedi da topljivost klora u vodi ne smanjuje samo koncentracija iona H^+ nego i iona Cl^- , tj. da se topljivost klora u vodi može smanjiti i dodavanjem klorida (porastom ionske jakosti). Ta je pojava također istražena u spomenutom radu,⁷ a u Uvodu sam već spomenuo da se klor dobiva elektrolizom zasićene otopine NaCl kako bi mu se smanjila topljivost.

Topljivost klora u vodi je međutim složeniji proces od onoga koji se može opisati jedn. (5), tj. konstantom ravnoteže koja iz nje proizlazi:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]}, \quad (8)$$

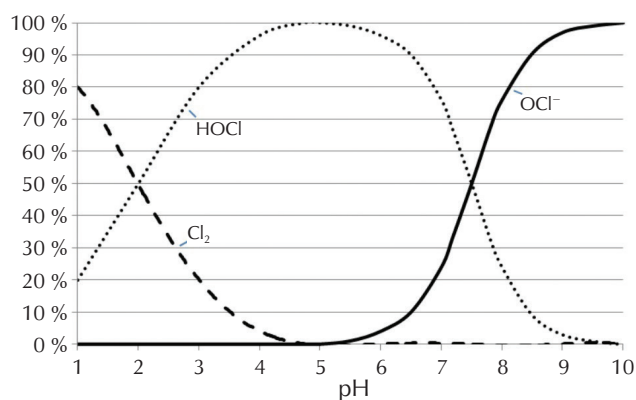
budući da pri višim koncentracijama HCl raste topljivost Cl_2 (slika 1). To se objašnjava još jednom reakcijom otopljenog klora, ovog puta s kloridnim ionima:⁸



Tablica 3 – Komercijalni pripravci razrijeđene klorne vode

Table 3 – Commercial formulations of diluted chlorine water

Ime Name	w(HOCl)/ppm	pH	Redoks-potencijal (ORP)/mV Redox potential (ORP)/mV	Ref.
NVC-101	100	3,5 – 4	≈ 1000	35,36
Medilox®	30 – 50	5,0 – 6,5	>950	13
Sterilox®	144	5,0 – 6,5	>950	29,37
Superoxide water (Tiaano)	50 – 200	5,5 – 7,0	750 – 900	20



Slika 2 – Ovisnost udjela tri klorne molekulske vrste o vrijednosti pH klorne vode

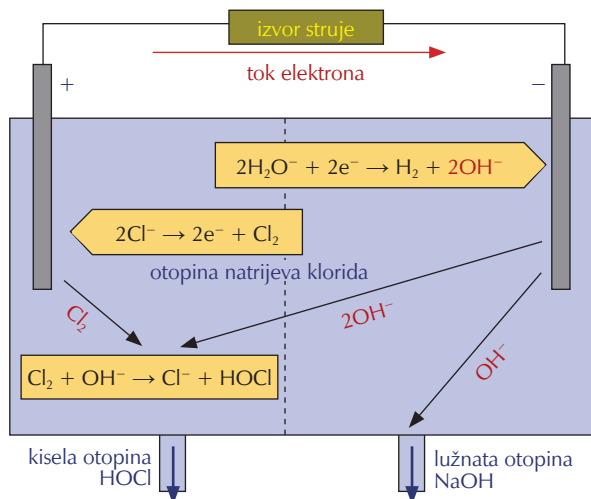
Fig. 2 – Dependence of the ratio of the three chlorine molecular species on pH of chlorine water

što je je analogno poznatoj reakciji nastajanja trijodida ($\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$). No bez obzira na takve suptilnosti, za klor u njegovoj vodenoj otopini može se reći da postoji u tri "aktivna" (oksidativna) oblika: kao diklor (Cl_2), kao hipoklorasta kiselina (HOCl) i kao hipokloritni ion (OCl^-). U jako kiselim otopinama prevladavat će prvi, u slabo kiselim otopinama ($\text{pH} = 4 - 6$) drugi, a u lužnatim otopinama treći oblik (slika 2).

Klorna voda kao dezinfekcijsko sredstvo

U posljednje vrijeme raste popularnost "hipokloraste kiseline" kao sredstva za dezinfekciju.^{9,10} Taj se pripravak pojavljuje pod zvučnim imenima poput "neutral electrolyzed water", "slightly acidic electrolyzed water" (SAE), "electrochemically activated water" (ECA), "electrochemically activated solutions" (ECAS), "super-oxidized water", "slightly acidic hypochlorous acid water" (SAHAW) i slično, te pod više komercijalnih naziva (tablica 3). Takve oto-

* Iako se često deklarira kao HOCl, klorna voda nije hipoklorasta kiselina iako se regulacijom vrijednosti pH nastoji da što više aktivnog klora bude u tom obliku. Uz hipoklorastu kiselinu klorna voda sadržava otopljeni Cl_2 i HCl koji stoje u ravnoteži s HOCl te NaCl koji nije do kraja razložen elektrolizom. Čista HOCl dobiva se uklanjanjem HCl (reakcijom s HgO ili Ag_2O) te odvajanjem od NaCl destilacijom pod sniženim tlakom (v. npr. ref. 6). Hipoklorasta kiselina može postojati samo u obliku vodene otopine, jer oduzimanjem vode prelazi u svoj anhidrid, klorov(II) oksid (Cl_2O), koji također služi kao dezinfekcijsko sredstvo.



Slika 3 – Shematski prikaz ćelije za elektrolizu vodene otopine NaCl s dijafragmom

Fig. 3 – Scheme of cell with a diaphragm for electrolysis of NaCl solution

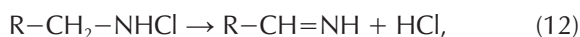
pine obično sadrže 100 do 200 mg l⁻¹ (100 – 200 ppm) aktivnog klora, poglavito u obliku HOCl, blago su kisele (pH = 2 – 5) te imaju redoks-potencijal (ORP) između +800 i +1200 mV.¹¹ Priređuju se, kao što im ime sugeriira, elektrolizom razrijeđene otopine natrijeva klorida u protočnoj ćeliji s dijafragmom (slike 3 i 4), pa sadržavaju i nešto otopljenog NaCl.

Hipoklorasta kiselina smatra se vrlo djelotvornim dezinfekcijskim sredstvom, posebice protiv virusa, pa i uzročnika bolesti COVID-19.¹² Velik broj patogenih bakterija (*Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhi*, *Escherichia coli* i dr.) te gljivica (*Candida albicans*) ubija HOCl koncentracije 30 mg l⁻¹ (30 ppm) već nakon 30 s, dok joj za ubijanje sporogene bakterije *Bacillus subtilis* treba 4 min.¹³ To su stotinjak puta manje koncentracije od onih u kojima se primjenjuje otopina natrijeva hipoklorita u stomatologiji (w = 3 ili 5,25 %),¹⁴ pa se može očekivati da je citotoksičnost antiseptika baziranog na HOCl manja od one koja se osniva na NaOCl.¹⁵ No nije baš tako jer je hipokloritna kiselina nespecifičan reagens, pa reagira praktički sa svim organskim i anorganskim tvarima. Stoga nije prikladno dezinfekcijsko sredstvo u prisustvu organske tvari, primjerice za dezinfekciju pčelinjeg saća.¹⁶

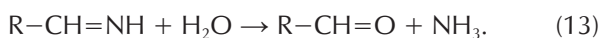
HOCl reagira prije svega s aminima:¹⁷



Od produkta prve reakcije (10) mogu potom nastati, eliminacijom, imini:



koji potom adicijom vode daju aldehide:



Slika 4 – Komercijalni uređaj OE-70 za proizvodnju razrijeđene klorne vode elektrolizom otopine natrijeva klorida (ref. 38): (1) elektroormar s transformatorom (220/24 V), (2) protočna ćelija za elektrolizu, (3) anolit (otopina HOCl), (4) katolit (otopina NaOH), (5) posuda za pripremu elektrolita (zasićene otopine NaCl), (6) omekšivač vode (ionski izmjenjivač), (7) posuda za pripremu otopine NaCl za regeneraciju ionskog izmjenjivača, (8) crpka za doziranje.

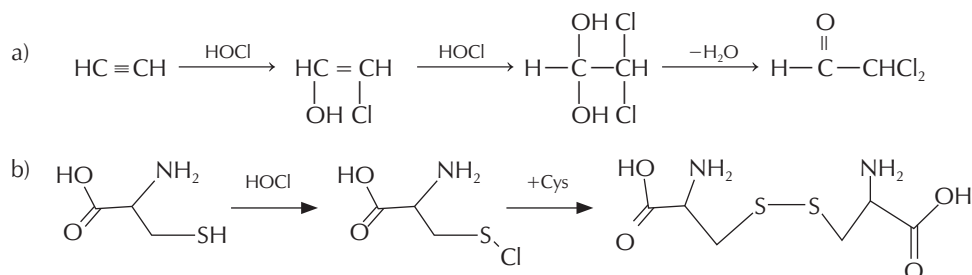
Fig. 4 – Commercial system OE-70 for the production of diluted chlorine water by electrolysis of NaCl solution (Ref. 38); (1) electric devices, including 220/24 V transformer, (2) flowing electrolytic cell, (3) anolyte (HOCl solution) tank, (4) catholyte (NaOH solution) tank, (5) electrolyte (NaCl solution) tank, (6) ion-exchanger, (7) tank with brine for regeneration of ion-exchanger, (8) pulse dozer.

Hipoklorasta kiselina adira se na dvostruku i trostruku vezu, a isto oksidira sulfidrilne skupine (–SH) pri čemu nastaju disulfidni mostovi između molekula cisteina (slika 5). Ona također oksidira askorbinsku kiselinu i reducirani glutation¹⁸ te prostetičke skupine proteina koje sadrže željezo (hem i FeS).¹⁹ Sve to ukazuje na njezino baktericidno djelovanje, ali i na oštećenja molekula lipida, proteina i nukleinskih kiselina koja mogu nastati uslijed izlaganja hipokloritima, a napose hipoklorastoj kiselini.

Često se voli isticati, pogotovo u promidžbenim porukama proizvođača “superoksidirane vode” da je ona “ekološko sredstvo” jer ne sadržava alkohol, nije zapaljiva ni korozivna, da je neotrovnost i ne izaziva iritacije te da je “100 % prirodna” (100 % natural).²⁰ Zbog niske koncentracije klora, posebice u obliku Cl₂, doista se može smatrati neotrovnom, no specifikacija “100 % prirodna” ima (klimavi) temelj u činjenici da neutrofilni (polimorfonuklearni neutrofilni leukociti) uništavaju mikrobe upravo hipoklorastom kiselinom.²¹ Riječ je o enzimu mieloperoksidazi (MPO) koji se nalazi na membrani stanica neutrofilnih leukocita. Taj je enzim ključan u sintezi HOCl koju stanica izlučuje u izvanstanični prostor ili u svoj probavni (fagocitozni) mjehurić.

Kako u leukocitu nastaje HOCl? Superoksidne ione (O₂⁻), nastale reakcijom NADPH i molekularnog kisika (posredovanjem NADPH-oksidaze):

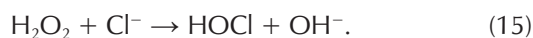




Slika 5 – Dvije karakteristične reakcije hipokloraste kiseline: (a) adicija na trostruku i dvostruku vezu i (b) oksidacija skupine –SH, na primjeru molekule cisteina (Cys)

Fig. 5 – Two characteristic reactions of hypochlorous acid; (a) addition to triple and double bond, (b) oxidation of –SH group, example of cysteine (Cys)

superoksid-dismutaza (SOD) prevodi u vodikov peroksid, koji potom drugi enzim, katalaza, disproporcioniira na molekularni kisik i vodu. No dio nastalog H_2O_2 koristi mieloperoksidaza za oksidaciju klorida u hipoklorastu kiselinu. To je vrlo složen proces koji se, međutim, može sumarno opisati jednadžbom:



HOCl nastala djelovanjem MOP ne uništava samo bakterijske stanice nego oštećuje i stanice okolnog tkiva.²² Budući da oštećuje, uz druge biomolekule, i molekulu DNA, hipoklorasta kiselina je mutagena (genotoksična), pa stoga i potencijalno kancerogena.^{23,24} Upravo se tim mehanizmom djelovanja neutrofilnih leukocita objašnjava da dugotrajni upalni procesi mogu dovesti do pojave karcinoma (oksidacijski stres).

Stabilnost otopine hipokloraste kiseline

Klorna voda, u razrijeđenom obliku, paradoksalno je dezinfekcijsko sredstvo ili – može se i tako reći – vrlo neobičan proizvod kemijske industrije. Riječ je o dva stoljeća staroj tehnologiji, pa opet sasvim novoj. Elektroliza otopine NaCl poznata je od 1801. godine. Klor se naveliko rabi za dezinfekciju (“kloriranje”) vode,²⁵ a klorna voda, koncentracije 4 – 5 g l^{-1} (*Aqua chlorata*, *Aqua Chlori*, *Solutio Chlori*) upotrebljavala se u medicini. Unatoč tome, nastala je potreba da se i samo ime klorne vode zaštiti (Medilox®, Sterilox®) te da se podnese patentna prijava u kojoj se precizno navode metode za njezinu proizvodnju te joj se specificira sastav i upotreba.²⁶

Problem s klornom vodom koja se priređuje kao dezinfekcijsko sredstvo za širu upotrebu, za razliku od one koja se priređuje radi kloriranja vode, je da mora biti pakirana u prikladnu ambalažu te biti u njoj stabilna dulje vrijeme, više od šest mjeseci²⁰ ili čak dvije godine.²⁶ To je bilo vrlo teško postići jer je hipoklorasta kiselina vrlo reaktivna, pa stoga i nestabilna tvar. Prije svega “elektrokemijski aktivirana voda” mora biti proizvedena od čistih kemikalija, NaCl čistoće 99,9 % te vode pročišćene ionskom izmjenom i reverznom osmozom (membranskom filtracijom), kako bi bila čista i od anorganskih i od organskih nečistoća, a po-

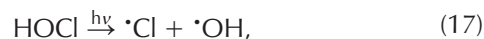
sebice od suspendiranih čestica (< 80 ppm ukupnih nečistoća).²⁶ Mora biti hermetički zatvorena u neprozirnoj i kemijski rezistentnoj (PET) ambalaži. I elektrode moraju, dakako, biti izrađene od čistog i kemijski rezistentnog materijala, posebice anoda (grafit, titanij).

Klor je fotokemijski reagens. U plinovitom stanju, obasan modrom svjetlošću ($\lambda = 450 \text{ nm}$) razlaže se na atome (radikale) klora:

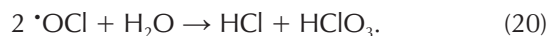
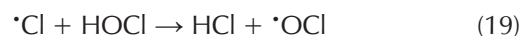


koji potom mogu reagirati s vodikom, pri čemu uz eksploziju nastaje klorovodik (klorov praskarac). Vodik se može spajati s klorom i bez eksplozije ako u njemu gori, baš kao u zraku ili kisiku.

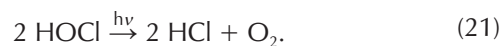
Slično kloru, i HOCl se raspada fotokemijski, no djelovanjem ultraljubičastog zračenja ($\lambda = 254 \text{ nm}$):



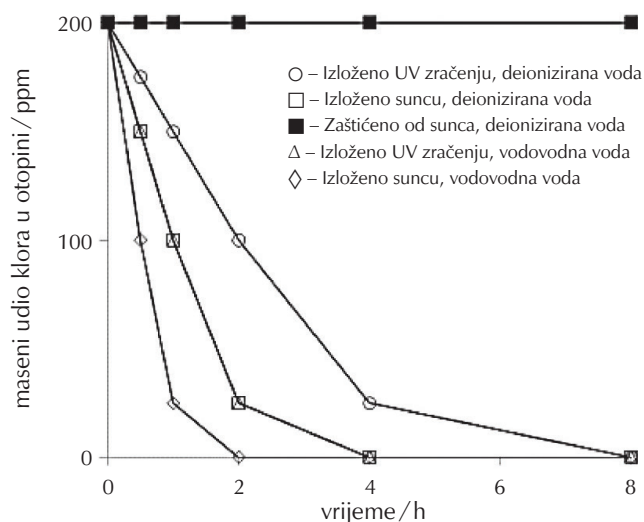
pri čemu nastaju vrlo reaktivni klorni ($\cdot \text{Cl}$) i hidroksilni ($\cdot \text{OH}$) radikali.²⁷ Ti radikali potom stupaju u mnoge reakcije, od kojih su možda najvažnije reakcije s molekulama hipokloraste kiseline:



Posljedica fotokemijskog nastajanja radikala je da se HOCl priređena s neioniziranom vodom te izložena sunčevu svjetlu može posve raspasti već za dva sata (slika 6),²⁸ pri čemu kao konačni produkt nastaje klorovodik i kisik:



Mjerenje vremena poluživota otopljene HOCl ukazalo je na velike razlike u djelovanju potencijalnih, kako organskih tako i anorganskih nečistoća.²⁸ Poluživot klorne vode uz dodatak nitrita (NO_2^-), sulfita (SO_3^-), i fosfita (PO_3^{2-}) te akorbinske kiseline, željezova(II) klorida i protamina kraći je od 10 min, uz dodatak CuS iznosi 30 min, a uz onečišćenje formaldehidom (metanalom) jedan dan. Stabilnost



Slika 6 – Utjecaj čistoće vode i osvjetljenja na stabilnost razrijeđene klorne vode (ref. 28)

Fig. 6 – Influence of light and water purity on stability of diluted chlorine water (Ref. 28)

ovisi i o kiselosti: otopina s pH = 8 stabilnija je od otopine s pH = 6. Zaluživanjem otopine poluživot joj se produljuje, ako je onečišćena glicinom ili albuminom od 1 na 2 h, a ako je onečišćena nitratima (NaNO_3 , KNO_3) od 2 na 7 dana. Stabilnost otopine se zaluživanjem najviše produljuje (od 10 min na 2 h) ako sadrži amonijev klorid.

Istraživanje utjecaja svjetlosti pokazalo je da otopina hipokloraste kiseline (Sterilox®), ako se drži u mraku, može ostati stabilna 40 dana, dok se za to vrijeme ista otopina izložena svjetlosti potpuno raspadne.²⁹ Pokazalo se istraživanjem utjecaja temperature i materijala u kojem se drži otopina da je staklo bolji material od polistirena, no da je ipak presudnija temperatura na kojoj se čuva otopina (4 ili 20 °C).³⁰ Od materijala se ipak najboljim pokazao bijeli, neprozirni poli(etilen-tereftalat), PET, s dodatkom 2 – 3 % TiO_2 , dok se pakiranje u polietilenske boce (PE, HDPE) pokazalo posve neprikladnim.²⁶

Zaključak

Tema klorne vode s niskom koncentracijom aktivnog klora (< 200 mg l^{-1}) sasvim je prikladna da se uobliči u učenički istraživački miniprojekt. Razlog tome je što ta tema ujedinjuje praktički sve grane kemije (anorganska i organska kemija, fotokemijske i redoks-reakcije,^{31,32} reakcije slobodnih radikala,³³ elektrokemija, kemijska kinetika i termodinamika), a usto povezuje kemiju s kemijskom tehnologijom (proizvodnja klora i klorne vode) te biologijom i zdravstvenim odgojem (HOCl kao dezinfekcijsko sredstvo i metabolit). Može također poslužiti kao primjer kemijske ravnoteže i reaktivnosti, na što upućuje naslov ovoga rada, ali biti i nadopuna nastavne jedinice o halogenim elementima (npr. učenički referat).

Proizvodnja klorne vode elektrolizom otopine NaCl vrlo je jednostavna – naravno, ako se ne inzistira na čistoći i

trajnosti pripravka – te se može lako izvesti u školskom laboratoriju ili na satu kemije. Riječ je o bezopasnom pokusu jer se radi s niskim naponima struje, s nekorozivnim i neotrovnim elektrolitom, dok se produkti elektrolize (NaOH , HOCl , H_2), iako su sami po sebi opasni (korozivni i zapaljivi), proizvode u miligramskim količinama, pa praktički ne predstavljaju opasnost ni za koga (maksimalno dopuštena koncentracija klora u zraku je 2 mg m^{-3}).

Istraživački miniprojekt mogao bi se usredotočiti na sljedeće postupke:

- 1.) proizvodnja HOCl niske koncentracije ($50 - 100 \text{ mg l}^{-1}$) elektrolizom vodene otopine NaCl;
- 2.) mjerenje pH dobivene otopine u anodnom (HOCl) i katodnom (NaOH) prostoru;
- 3.) mjerenje koncentracije aktivnog klora elektrokemijskim, volumetrijskim i spektroskopskim metodama;⁹
- 4.) istraživanje utjecaja svjetla na stabilnost otopine;
- 5.) ispitivanje baktericidnih (dezinfekcijskih) svojstava klorne otopine (to bi trebalo provesti u suradnji s profesorom biologije);
- 6.) ispitivanje utjecaja klorne vode na trajnost rezanog cvijeća u vazi. Pokazalo se, naime, da rezano cvijeće može ostati svježe 14 – 30 dana ako se obična voda zamijeni kloriranom²⁶ (za taj pokus bolje se poslužiti komercijalnim pripravkom);
- 7.) pokus s "tajnim pismom": piše se otopinom kalijeva jodida po podlozi koja sadržava škrob (krumpir, tjestenina, žganci, puding, ali i papirnata maramica), a razvija klornom vodom.

Navedene pokuse treba popratiti prikladnim teorijskim proračunima, iz kojih se može mnogo naučiti ("stehiometrijski zadaci sa smislom"³⁴), pa i ako se pokusi ne izvedu. Može se, primjerice, izračunati sastav otopine u katodnom i anodnom prostoru (HOCl, NaOH, NaCl) iz zadanog trajanja elektrolize, jakosti struje i početne koncentracije NaCl. Iz toga se opet može izračunati vrijednost pH dobivene lužine. Sve u svemu, ima mnogo tema za inventivnog nastavnika i pitanja za nadobudnog učenika.

Literatura

References

1. D. Grdenić, Povijest kemije, Novi Liber i Školska knjiga, Zagreb, 2001., str. 479.
2. J. Dalton, A New System of Chemical Philosophy. Part II., London and Manchester, 1808., p. 297–309.
3. H. Davy, Researches on the oxy muriatic acid, its nature and combinations; and on the elements of the muriatic acid. With some experiments on sulphur and phosphorus, made in the laboratory of the Royal Institution, Philosoph. Trans. **100** (1810) 231–257, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1810.0016>.
4. H. Davy, The Bakerian lecture. On some of the combinations of oxy muriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies, Philosoph. Trans. **101** (1811) 1–35, doi: <https://doi.org/10.1098/rstl.1811.0001>.
5. History of chlor-alkali industry, p. 17–36, <https://beck>

- assets.blob.core.windows.net/product/readingsample/692761/9780306486234_excerpt_001.pdf.
6. J. C. Morris, The acid ionization constant of HOCl from 5 to 35 °C, *J. Phys. Chem.* **70** (12) (1966) 3798–3805, doi: <https://doi.org/10.1021/j100884a007>.
 7. E. M. Aleta, P. V. Roberts, Henry constant of molecular chlorine in aqueous solution, *J. Chem. Eng. Data* **31** (1986) 51–53, doi: <https://doi.org/10.1021/je00043a017>.
 8. M. A. Alkan, M. Oktay, M. M. Kocakerim, M. Capur, Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions, *J. Hazard. Mater.* **A119** (2005) 13–18, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.001>.
 9. M. Eryilmaz, I. M. Palabiyik, Hypochlorous acid – analytical methods and antimicrobial activity, *Trop. J. Pharm. Res.* **12**(1) (2013) 123–126, doi: <https://doi.org/10.4314/tjpr.v12i1.20>.
 10. M. S. Block, B. G. Rowan, Hypochlorous acid: a review, *J. Oral. Maxillofac. Surg.* **78** (2020) 1461–1466, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jams.2020.06.029>.
 11. R. M. Thorn, S. W. Lee, G. M. Robinson, J. Greenman, D. M. Reynolds, Electrochemically activated solutions: Evidence for antimicrobial efficiency and application in healthcare environments, *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* **31** (2012) 641–653, doi: <https://doi.org/10.1007/s10096-011-1369-9>.
 12. B. V. Sarada, R. Vijaj, R. Johnson, N. Rao, G. Padmanabham, Fight against COVID-19: ACRI's technologies for disinfection, *Trans. Ind. Nat. Acad. Sci.* **5** (2020) 349–345, doi: <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00153-3>.
 13. T. Y. Choi, W. B. Kim, Bactericidal effect of disinfectant a super-oxidized water, Medilox®, *Korean J. Nosocomial Infect. Control* **3**(1) (1998) 1–6.
 14. T. Staničić, Nova saznanja o natrijevu hipokloritu, *Acta Stomatol. Croat.* **16** (1) (1982) 67–71, url: <https://hrcak.srce.hr/file/155247>.
 15. I. Miletić, A. Knežević, I. Anić, M. Osmak, J. Štalo, Z. Blažić-Potočki, Citotoksičnost natrij-hipoklorita na kulturama stanica, *Acta Stomatol. Croat.* **33**(1) (1999) 25–29.
 16. I. Ohashi, K. Kato, M. Okamoto, S. Kobayashi, D. Takamatsu, Microbicidal effects of slightly acidic hypochlorous acid water and weakly acidified chlorous acid water on fowlbrood pathogens, *J. Vet. Med. Sci.* **82** (3) (2020) 261–271, doi: <https://doi.org/10.1292/jvms.19-0531>.
 17. C. L. Hawkins, D. I. Pattison, M. J. Davies, Hypochlorite-induced oxidation of amino acids, peptides and proteins. Review article, *Amino acids* **25** (2003) 259–274, doi: <https://doi.org/10.1007/s00726-003-0016-x>.
 18. L. K. Folkes, L. P. Candeias, P. Wardman, Kinetics and mechanism of hypochlorous acid reaction, *Arch. Biochem. Biophys.* **323** (1995) 120–126, doi: <https://doi.org/10.1006/abbi.1995.0017>.
 19. J. M. Albrich, C. A. McCathy, J. K. Hurst, Biological reactivity of hypochlorous acid: Implication for microbicidal mechanisms of leucocyte myeloperoxidase, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 210–214, doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.78.1.210>.
 20. Technical Specification for Neutral Analyte (HOCl) Generator, www.tiaano.com/marketing@tiaano.com.
 21. A. J. Kettle, C. C. Winterbourn, Myeloperoxidase: a key regulator of neutrophil oxidant production, *Redox Rep.* **3** (1) (1997) 3–15, doi: <https://doi.org/10.1080/13510002.1997.11747085>.
 22. J. M. Pullar, M. C. M. Vissers, C. C. Winterbourn, Living with a killer: the effects of hypochlorous acid on mammalian cells, *IUBMB Life* **50** (2000) 259–266, doi: <https://doi.org/10.1080/713803731>.
 23. C. L. Hawkins, M. J. Davies, Hypochlorite-induced damage to DNA, RNA, and polynucleotides: Formation of chloramines and nitrogen-centered radicals, *Chem. Res. Toxicol.* **15** (2002) 83–92, doi: <https://doi.org/10.1021/tx015548d>.
 24. N. Güngör, A. M. Knaepen, A. Munnia, M. Peluso, G. R. Haenen, R. K. Chiu, R. W. L. Godschalk, F. J. van Schooten, Genotoxic effects of neutrophils and hypochlorous acid, *Mutagenesis* **25** (2) (2010) 149–154, doi: <https://doi.org/10.1093/mutage/geb053>.
 25. N. Zečević, Poboljšanje rada sustava bistrenja sirove vode akumulacijskog jezera Pakra, *Kem. Ind.* **60**(10) (2011) 497–503, url: <https://hrcak.srce.hr/72063>.
 26. P. Robertson, JR., P. Theruviparampil, L. Balley, Method for producing shelf stable hypochlorous acid solutions, Patent Application Publication, Pub. No.: US 2015/0119245 A1, Apr. 30, 2015.
 27. Y. Feng, D. W. Smith, J. R. Bolton, Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light, *J. Environ. Eng. Sci.* **6** (2007) 277–284, doi: <https://doi.org/10.1139/S06-052>.
 28. M. Ishihara, K. Murakami, K. Fukuda, S. Nakamura, M. Kuwabara, H. Hattori, M. Fujita, T. Kiyosawa, H. Yokoe, Stability of weakly acidic hypochlorous acid solution with microbicidal activity, *Biocontrol Sci.* **22** (4) (2017) 223–227, doi: <https://doi.org/10.4265/bio.22.223>.
 29. G. Rossi-Fedele, E. J. Dogramaci, L. Steier, J. A. P. de Figueiredo, Some factors influencing the stability of Sterilox®, a super-oxidized water, *Brit. Dent. J.* **210** (2011) E23, 1–3, doi: <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2011.143>.
 30. G. Robinson, R. Thorn, D. Reynolds, The effect of long-term storage on the physicochemical and bactericidal properties of electrochemically activated solutions, *Int. J. Mol. Sci.* **14** (2013) 457–469, doi: <https://doi.org/10.3390/ijms14010457>.
 31. N. Raos, Što nam kazuje oksidacijski broj, *Kem. Ind.* **65** (9-10) (2016) 515–518, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2016.020>.
 32. N. Raos, Učenje redoks-reakcija iz željezno-sumporne teorije o porijeklu života, *Kem. Ind.* **67** (7-8) (2018) 325–328, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2016.033>.
 33. K. Molčanov, Dva školska sata kemije (slobodnih) radikala, *Kem. Ind.* **66** (11-12) (2017) 667–674, <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.029>.
 34. N. Raos, Stehiometrija sa smislom, *Kem. Ind.* **66** (9-10) 529–533, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.002>.
 35. M. C. Robson, W. G. Payne, F. Ko, M. Mentis, G. Donati, S. M. Schafii, S. Culverhouse, L. Wang, B. Khosrovi, R. Najafi, D. M. Cooper, M. Bassiri, Hypochlorous acid as a potential wound care agent. Part II. Stabilized hypochlorous acid: Its role in decreasing tissue bacterial bioburden and overcoming the inhibition of infection on wound healing, *J. Burn Wounds* **6** (2006) 80–90, url: <https://www.researchgate.net/publication/6339980>.
 36. US Patent for Physiologically balanced, ionized, acidic solution and methodology for use in wound healing (Patent # 7,393,522 issued July 1, 2008), <https://patents.justia.com/patent/7393522>.
 37. W. A. Rutala, D. J. Weber, New disinfection and sterilization methods, *Emerg. Infect. Dis.* **7** (2) (2001) 348–353, doi: <https://doi.org/10.3201/eid0702.010241>.
 38. OKSIEKO uređaj tip OE-70, Obrt Bovje, Zagreb, <http://www.obrtnici-zagreb.hr/novosti/obrt-bovje-proizvođač-uređaja-za-dobivanje-dezificijensa-oksieko>.

SUMMARY

Chlorine in Water – An Example of Chemical Equilibria and Reactivity

Nenad Raos

Chlorine water is not, simply, chlorine gas dissolved in water, but a complex solution of chlorine, $\text{Cl}_2(\text{aq})$, hydrochloric (HCl), and hypochlorous acid (HOCl), containing also Cl_3^- ions as well as NaCl from original electrolyte. All of these components are in mutual equilibria. In this paper a short history of chlorine chemistry and technology is presented, as well as reversible and free-radical reactions in its aqueous solution. Properties of HOCl as a disinfectant and its physiological effects are also discussed. Diluted, 50–100 ppm HOCl solutions, named “electrochemically activated water” (ECA), or similar, have recently become popular disinfectants. Despite the advantage of its simple preparation, by electrolysis of NaCl solutions, ECA is very unstable, so the utmost care must be paid to its preparation and protection from light. Diluted chlorine water, if properly prepared and stored, could be stable for months.

Keywords

Chemistry education, history of chemistry and chemical technology, hypochlorous acid, disinfectants, reactions of chlorine

Institute for Medical Research
and Occupational Health
Ksaverska c. 2
10 000 Zagreb, Croatia

Review

Received March 9, 2021

Accepted April 11, 2021

NOVO

BOVJE-PROMET d.o.o. proizvođač uređaja OKSIEKO za dobivanje dezinficijensa BOVJE SEPT

OKSIEKO

Uređaj za proizvodnju BOVJE SEPT

Kapacitet: 72 L/h anolita (koncentrata)

Dezinficijnski kapacitet: 72 m³/h

1. Elektroormar s transformatorom 220/24 V
2. Reaktor (elektrokemijska ćelija)
3. Anolit (OKSIEKO koncentrat)
4. Katolit (NaOH i NaCl)
5. Sirovina: tabletirana sol (NaCl)
6. Omekšivač vode
7. NaCl za omekšavanje vode
8. Dozirna crpka za OKSIEKO

Program OKSIEKO

- Isporuka, montaža i održavanje uređaja za proizvodnju dezinficijensa OKSIEKO.
- Prilagodba uređaja situaciji na terenu.
- Dobivanje hipokloraste kiseline u širokom rasponu količina i koncentracija.
- Posebna rješenja prilagođena potrebama korisnika.
(npr. doziranje dezinficijensa bez korištenja električne energije)

USLUGE

- Sustavi za filtriranje vode - prirodni tretman bez kemikalija.
Naši filterski sustavi rade prema prirodnom principu. Vodu prozračujemo prirodno, dodajući joj kisik. Tako uzrokuje oksidaciju željeza, amonijaka i mangana. Intenzivna ventilacija uklanja mirise, a suspendirana tvar se filtrira kroz filtrirajući materijal.
- Servis i adaptaciju svih tipova uređaja za pripremu pitke vode i kondicioniranje bazenske vode.
- Ugradnja sustava za uklanjanje klora iz atmosfere u slučajevima akcidenata.



„BOVJE PROMET“ d.o.o.

za trgovinu, graditeljstvo i
usluge održavanja
Dolenec 47, BUŠEVAC 10417
Fax: 01 6219 215
Mob: 091 18 05 952
E-pošta: bovje@zg.t-com.hr

BOVJE SEPT

Dezinficijens bez kemikalija

- Vodena otopina hipokloritne kiseline koncentracije 50-7.000 ppm
- Dezinficijens dobiven elektrolizom vodene otopine natrijevog klorida.
- Vrsta biocidnog pripravka 1,2,3 i 4.



Nagrada IFIA 2020

Obratite nam se
s povjerenjem!