

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Tereza Vlasáková

DISOCIAČNÍ KONSTANTY PERFLUOROVANÝCH
KARBOXYLOVÝCH KYSELIN

Dissociation Constants of Perfluorocarboxylic Acids

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Praha 2013

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 27. května 2013

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývala disociačními konstantami perfluorovaných karboxylových kyselin. Byly shromážděny dosud publikované hodnoty disociačních konstant těchto látek. Metodou neutralizační potenciometrické titrace byly stanoveny disociační konstanty šesti lineárních perfluorovaných karboxylových kyselin (od perfluorpentanové do perfluorodekanové kyseliny). Hodnoty stanovených disociačních konstant se pohybovaly v rozmezí $pK_a = 2,17-2,44$, a byly v soulase s dosud známými údaji. Byl pozorován pokles hodnoty disociační konstanty s rostoucím počtem uhlíků v řetězci a dále bylo potvrzeno, že hodnoty disociačních konstant perfluorovaných karboxylových kyselin výrazně zvýšeny oproti jejich nefluorovaným analogům.

Klíčová slova: perfluorované karboxylové kyseliny, disociační konstanta, potenciometrie

Abstract

Bachelor's thesis is concerned on dissociation exponents of perfluoroalkanoic acids. The published values of dissociation exponents have been reviewed. The dissociation exponents of six selected perfluoroalkanoic acids (from perfluoropentanoic to perfluorodecanoic acid) were determined using neutralization potentiometric titration method. The values of determined dissociation exponents ranges from $pK_a = 2,17$ to $2,44$, and they are in agreement with known data. The decrease of value of dissociation exponent with increasing number of carbon in alkyl chain has been observed. Also, the increase of values of dissociation exponents of perfluoroalkanoic acids in comparison with their nonfluorinated analogs has been confirmed.

Key words: perfluoroalkanoic acids, dissociation exponent, potentiometry

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D. za vedení, ochotu a cenné rady. Dále děkuji svým rodičům a Petrovi za veškerou podporu v průběhu studia.

Obsah

1	Cíl práce	7
2	Teoretická část	8
2.1	Perfluorované karboxylové kyseliny	8
2.1.1	Definice	8
2.1.2	Fyzikálně-chemické vlastnosti	8
2.1.3	Využití	10
2.1.4	Dopad na životní prostředí	10
2.1.5	Analytické metody pro stanovení	11
2.2	Disociační konstanty perfluorovaných karboxylových kyselin	12
2.3	Princip potenciometrického stanovení disociační konstanty	14
3	Experimentální část	17
3.1	Použité chemikálie	17
3.2	Postup měření	17
3.3	Zpracování dat	18
4	Výsledky a diskuse	19
4.1	Titrační neutralizační křivky perfluorovaných karboxylových kyselin	19
4.2	Stanovení disociačních konstant perfluorovaných karboxylových kyselin	20
4.3	Diskuse	21
5	Závěr	23
	Použité zdroje	24

Seznam zkratek

c	molární koncentrace [mol dm^{-3}]
CMC	kritická micelární koncentrace [mol dm^{-3}]
n	látkové množství [mol]
PFBA	perfluorbutanová kyselina
PFCA	perfluorovaná karboxylová kyselina
PFDA	perfluoroktanová kyselina
PFHpA	perfluorheptanová kyselina
PFHxA	perfluorhexanová kyselina
PFNA	perfluornonanová kyselina
PFOA	perfluoroktanová kyselina
PFPA	perfluorpropionová kyselina
PFPeA	perfluorpentanová kyselina
TFA	trifluoroctová kyselina

1 Cíl práce

Perfluorované karboxylové kyseliny (PFCAs) jsou látky chemicky inertní, tepelně stabilní, hydrofobní i oleofobní povahy. Pro tyto své vlastnosti jsou hojně využívány v průmyslových výroбах zejména pro povrchové úpravy nejrůznějších tkanin a obalových materiálů. S rozvojem jejich využití bylo zjištěno, že se akumulují v životním prostředí, proto se řadí mezi tak zvané perzistentní organické polutanty. Pro jejich stanovení se používá řada metod, z nichž pro mnohé je třeba znát hodnotu disociační konstanty příslušné PFCA.

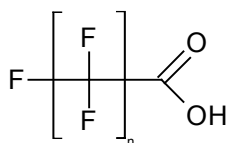
Tato bakalářská práce má dva cíle, shromáždit a přehledně utřídit publikované informace o disociačních konstantách a experimentálně stanovit disociační konstanty šesti lineárních perfluorovaných karboxylových kyselin od perfluorpentanové do perfluor-dekanové kyseliny pomocí neutralizační potenciometrické titrace.

2 Teoretická část

2.1 Perfluorované karboxylové kyseliny

2.1.1 *Definice*

Perfluorované karboxylové kyseliny jsou takové substituční deriváty karboxylových kyselin, které mají všechny atomy vodíku v uhlíkatém řetězci substituovány atomy fluoru. Strukturální vzorec obecné PFCA je znázorněn na obr. 2.1. Nejjednodušší takovou sloučeninou je trifluoroctová kyselina. Všechny PFCAs jsou látky čistě antropogenního původu.



Obr. 2.1 Strukturální vzorec obecné perfluorované karboxylové kyseliny

2.1.2 *Fyzikálně-chemické vlastnosti*

Přítomnost fluoru zapříčiňuje odlišné fyzikálně chemické vlastnosti PFCAs od jejich hydrogenovaných analogů. Vazba fluor-uhlík je vůbec nejsilnější vazbou v organické chemii. Její disociační energie je přibližně 110 kcal/mol, zvyšuje se s počtem atomů fluoru a je ovlivněna i délkou uhlíkového řetězce. Díky tomu jsou PFCAs odolné hydrolyze, fotolýze, mikrobiální degradaci a metabolickým procesům [1]. Jsou na vzduchu stabilní i za vysokých teplot, jsou nehořlavé. Vysoká ionizační energie a nízká polarizovatelnost fluoru jsou příčinami slabých intra- a intermolekulárních interakcí, které mají za následek

nižší teploty varu a vyšší teploty tání oproti hydrogenovaným analogům. Teploty tání a varu vybraných PFCAs jsou uvedeny v tab. 2.1. Rozpustnost ve vodě se snižuje s rostoucím počtem atomů uhlíku. Molekuly PFCAs se skládají z hydrofobního uhlíkatého řetězce a hydrofilní karboxylové skupiny. Tato vlastnost je předurčuje k použití jako surfaktanty. Víceuhlíkaté kyseliny po překročení určité koncentrace (tzv. kritická micelární koncentrace) agregují do micel (obr. 2.2). Kritické micelární koncentrace vybraných PFCAs jsou uvedeny v tab. 2.1.



Obr. 2.2 Schematické znázornění micely (převzato z [2])

Tab. 2.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných perfluorovaných karboxylových kyselin

sloučenina	zkratka	M g mol ⁻¹	CMC ^a mol dm ⁻³	$t_{\text{tání}}^b$ °C	t_{var}^c °C
CF ₃ COOH	TFA	114,023	–	– 15	72,4
CF ₃ CF ₂ COOH	PFPA	164,031	–	– ^d	96,0
CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	PFBA	214,038	0,759	– 18	120,0
CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	PFPeA	264,046	0,200	– ^d	139,0
CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	PFHxA	314,053	$8,91 \times 10^{-2}$	12–14	157,0
CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	PFHpA	364,061	$2,88 \times 10^{-2}$	31–36	175,0
CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	PFOA	414,068	$9,12 \times 10^{-3}$	53–54	189,0
CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	PFNA	464,076	$2,63 \times 10^{-3}$	69–70	– ^d
CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	PFDA	514,083	$8,51 \times 10^{-4}$	67–72 ^f	218,0

^a Podle [3].

^b Podle [4–7].

^c Podle [8].

^d Hodnota není dostupná.

2.1.3 *Využití*

Průmyslová výroba PFCAs započala v 50. letech 20. století. Známe dvě metody výroby polyfluorovaných látek. Jsou to elektrochemická fluorace [9] a telomerizace [10]. Produkty elektrochemické fluorace jsou směsí izomerů, naproti tomu produkty telomerizace jsou lineární fluorované řetězce různé délky. Největším světovým producentem perfluorovaných chemikálií byla, až do roku 2002 kdy zastavila výrobu, společnost 3M (Minnesota Mining and Manufacturing Co.). Dalším významným producentem je společnost DuPont. V minulosti se PFCAs hojně používaly k povrchové úpravě koberců, kůže, papíru, obalů a textilií, k výrobě insekticidů, alkalických čisticích prostředků, potravinových obalů, barviv a maziv. V současnosti se využívají jako povrchově aktivní látky a aditiva hasících pěn, také k výrobě polovodičů, tenzidů a ve fotografickém průmyslu.

Nejvíce využívanou a zkoumanou PFCA je perfluoroktanová kyselina, která je nezbytnou látkou při produkci fluoropolymerů, které jsou základem pro výrobu nepřilnavých látek (Teflon[®]), textilních materiálů (GORE-TEX[®]) a ochranné vrstvy podlahových a jiných materiálů (např. Scotchgard). Nachází ale využití i ve stovkách procesů průmyslových výrob v oblastech letectví, stavebnictví, výrobě polovodičů, v automobilovém i textilním průmyslu.

2.1.4 *Dopad na životní prostředí*

Fluorované látky se v přírodě vyskytují jen velmi málo. Rostliny rodu *Dichapetalum* produkují monofluorocetovou kyselinu. Některé druhy plísní produkují fluor obsahující antibiotika. Další fluorované látky mohou vznikat geochemickými procesy. V těchto případech jde ale o látky obsahující jeden atom fluoru.

Polyfluorované látky se do životního prostředí dostávají dvěma cestami: přímo a nepřímo [11]. Příмым zdrojem se rozumí výroba a zpracování PFCAs. Nepříмым zdrojem je vznik stopových množství PFCAs jako vedlejších produktů při výrobě nebo degradace látek na základě fluorotelomerních alkoholů, perfluorooktyl sulfonylu nebo polyfluorovaných alkanů.

Z přírodních matric se PFCAs běžně stanovují v rybách, ptácích, mořských savcích i lidské plasmě. Jsou běžně detekovány ve vzorcích pocházejících z oblastí Severní Ameriky, Evropy a Asie. V menších koncentracích se ale nacházejí i v oblastech Arktidy a Oceánie, mají tedy potenciál k dálkovému transportu. Na rozdíl od chlorovaných nebo bromovaných látek se nehromadí v tuku, ale váží se na proteiny a akumulují se v játrech a ledvinách.

Nejvíce sledovanými perfluorovanými látkami jsou perfluoroktansulfonát (PFOS) a perfluoroktanová kyselina (PFOA). V roce 2009 byl PFOS společně s dalšími osmi látkami přidán na seznam látek Stockholmské úmluvy o persistentních organických polutantech [12].

2.1.5 *Analytické metody pro stanovení*

Běžně se perfluorované chemikálie stanovují ve vodě, sedimentech, kalu, vzduchu, biologických materiálech a ve spotřebním zboží [13]. Nejstarší metodou stanovení organického fluoru je spalování, kdy je fluor převeden na anorganický fluorid. Pro zkoncentrování a přečištění vzorků biologických matric se používá extrakce či mikroextrakce na tuhé fázi, iontově-párové extrakce či kapalinové extrakce. K analýze se převážně využívá separačních metod ve spojení s hmotnostním spektrometrem jako detektorem. Zejména se jedná o plynovou chromatografii (GC-MS), kapalinovou chromatografii (LC-MS) či kapalinovou chromatografii s tandemovou hmotností spektrometrií (LC-MS/MS). Organický fluor se dá stanovit množstvím metod, například neutronovou aktivační analýzou, rentgenovou fluorescenční spektroskopií, izotop ^{19}F nukleární magnetickou rezonancí (^{19}F -NMR).

2.2 Disociační konstanty perfluorovaných karboxylových kyselin

Atom fluoru jako substituent je příkladem elektronakceptorní skupiny. Ta působí záporný indukční efekt. Jinými slovy stabilizuje karboxylátový aniont tím, že přitahuje elektrony. Protože se indukční efekt šíří po σ -vazbách, je závislý na vzdálenosti. Čím je takovýto substituent blíže karboxylové skupině, tím větší rozdíl v kyselosti sledujeme. Stejně tak počet elektronakceptorních substituentů ovlivňuje kyselost. Nárůst kyselosti s počtem substituentů lze sledovat na příkladu octové kyseliny ($pK_a = 4,75$), kdy postupnou náhradou atomu vodíku v CH_3 - skupině atomy fluoru roste kyselost příslušného derivátu, tedy: monofluorocetová kyselina ($pK_a = 2,62$), difluorocetová kyselina ($pK_a = 1,30$) a konečně trifluorocetová kyselina ($pK_a = 0,05$).

Moroi a kol. [14] v roce 2001 stanovili disociační konstanty perfluorkarboxylových kyselin s počtem uhlíků C_1 – C_5 a C_9 – C_{11} . Ke stanovení použili potenciometrickou titraci, konduktometrickou titraci a měření změny rozpustnosti s pH. Měření provedli při teplotě 298,15 K. Potenciometrickou titraci odměrným roztokem hydroxidu sodného prováděli pro roztoky kyselin o koncentraci 0,05 a 0,1 mol dm^{-3} , rozdílly ve zjištěných hodnotách disociačních konstant mezi těmito dvěma koncentracemi však byly v mezích statistické chyby (kromě perfluorbutanové kyseliny).

Chechina a kol. [15] stanovovali disociační konstanty perfluorpropanové, perfluorbutanové a některých dalších rozvětvených PFCAs. Měření prováděli metodou potenciometrické titrace v různých rozpouštědlech (acetonitril, voda, methanol). Z naměřených hodnot vyplynulo, že disociační konstanty PFCAs jsou nejméně o řád nižší než disociační konstanta trifluorocetové kyseliny a proto nemohou být považovány za silné kyseliny. Dále zjistili, že disociační konstanty PFCAs rozdílných struktur se ve vodě a acetonitrilu liší jen velmi málo, ačkoli jejich dielektrické konstanty jsou značně rozdílné.

Kromě experimentálního přístupu se o teoretický přístup ke zjištění disociačních konstant PFCAs na základě kalkulací pokoušeli Goss [16] a Rayne a Forrest [17]. K dispozici jsou rovněž predikované hodnoty v databázi SciFinder [18].

Experimentální i naměřené hodnoty disociačních konstant lineárních perfluorkarboxylových kyselin jsou sumárně podány v tab. 2.2.

Tab. 2.2 Přehled disociačních konstant (vyjádřených jako pK_a) lineárních perfluorkarboxylových kyselin

sloučenina	experimentální hodnoty		vypočítané hodnoty		
	[14]	[15]	[16]	[17]	[18] ^b
CF ₃ COOH	0,50–0,62	– ^a	0,9–1,4	0,0–0,5	0,05
CF ₃ CF ₂ COOH	0,42–0,54	1,12–3,66	– ^a	–0,4–0,2	0,38
CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	0,32–0,42	1,25–1,80	0,4–0,7	–0,6–0,2	0,37
CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	0,43–0,64	– ^a	– ^a	–0,5–0,2	0,40
CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	0,74–0,92	– ^a	– ^a	–0,6–0,0	0,42
CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	– ^a	– ^a	– ^a	–0,4–0,0	0,47
CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	– ^a	– ^a	–0,1–0,7	–0,5–0,2	0,50
CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	2,58	– ^a	– ^a	– ^a	0,52
CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	2,61	– ^a	– ^a	– ^a	0,52
CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	3,13	– ^a	– ^a	– ^a	0,52
CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	– ^a	– ^a	–0,2–0,8	– ^a	0,52
CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	– ^a	– ^a	– ^a	– ^a	0,52

^a Hodnota není dostupná.^b Odhadovaná přesnost $\pm 0,10$.

2.3 Princip potenciometrického stanovení disociační konstanty

Disociace jednosytných kyselin [19] probíhá podle rovnice (2.1), kde HA a A⁻ představují nedisociovanou a disociovanou formu kyseliny a K_a rovnovážnou, respektive disociační konstantu



Disociační konstanta je definována následující rovnicí (2.2), kde v hranatých závorkách je uvedena koncentrace disociované a nedisociované formy, a je aktivita vodíkového kationtu a γ_{\pm} je střední aktivitní koeficient disociované formy. Aktivitní koeficient nedisociované formy může být díky nízké koncentraci považován za jednotkový

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \gamma_{\pm} a_{\text{H}^+}}{[\text{HA}]} \quad (2.2)$$

K získání hodnoty disociační konstanty je potřeba znát hodnoty všech členů na pravé straně rovnice. K tomuto účelu se používá celá řada experimentálních přístupů, nejběžnějším je však acidobazická titrace za potenciometrické indikace, při níž se sleduje změna elektromotorického napětí skleněné elektrody po přidání titračního činidla. V bodě ekvivalence dochází k prudké změně aktivity H⁺ iontů a tím se prudce změní pH roztoku.

Při titraci roztoku slabé jednosytné kyseliny odměrným roztokem hydroxidu je podmínka elektroneutrálnosti roztoku dána

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (2.3)$$

Při nízkém pH je [OH⁻] mnohem menší než koncentrace [H⁺] a je možno ji proto zanedbat. Rovnovážná koncentrace [Na⁺] se vypočítá ze spotřeby titračního činidla, koncentrace [H⁺] je dostupná z měření skleněnou elektrodou.

Aktivitní koeficient γ_{\pm} lze vypočítat pomocí Debyeova-Hückelova vztahu

$$\log \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} \quad (2.4)$$

kde A a B jsou konstanty pro dané rozpouštědlo, závislé na teplotě, a a je efektivní průměr iontu.

Analytická koncentrace kyseliny c_{HA} je dána součtem rovnovážných koncentrací disociované a nedisociované formy, její skutečná hodnota se vypočítá z bodu ekvivalence titrační křivky

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (2.5)$$

Stanovovaná hodnota disociační konstanty je pak přístupná dosazením upravených vztahů (2.3), (2.4) a (2.5) do rovnice (2.2).

Výhodnější možností stanovení disociační konstanty je její přímé odečtení z naměřené titrační křivky, kdy $\text{p}K_a$ odpovídá hodnotě pH při polovičním objemu titračního činidla než byl spotřebován do bodu ekvivalence, protože v tomto bodě jsou rovny koncentrace disociované a nedisociované formy kyseliny $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ a rovnice (2.2) přejde na tvar $K_a = [\text{H}^+]$, resp. $\text{p}K_a = \text{pH}$.

Další, v praxi velmi využívanou, možností je analýza experimentálně získané titrační křivky pomocí matematických přístupů [20]. Pro tento účel je dostupná celá řada počítačových programů, pracujících na základě různých matematických metod. Z těch, které pracují s daty z potenciometrických měření, lze například uvést programy BEST, PSEQUAD, TITRA. V této práci bylo pro výpočet disociačních konstant studovaných perfluorovaných karboxylových kyselin použito programu Hyperquad 2006 [21] firmy Protonic software, který může analyzovat data získaná potenciometricky nebo spektrofotometricky. Ve skutečnosti se jedná o sadu vnitřně propojených programů, jejichž funkce je velmi stručně objasněna v následujícím odstavci.

Program HEedit neboli Hyperquad Data Editor je nástroj, který uživateli usnadňuje práci s vkládáním vstupních dat (lze převést nejrůznější formáty z přístrojového zaznamenání experimentálního měření titrační křivky). Program Join umožňuje spojení dat ze dvou a více titračních křivek do jednoho souboru. Program Supper převádí data

z formátu programu Superquad, předchůdce Hyperquadu, který pracoval pouze s potenciometrickými daty. Program Haber slouží k odhadování a zpracování chyb u spektrofotometrických měření. Program HydrapH slouží k předběžné analýze potenciometrických dat, jeho obdobou je HydraSP pro předběžnou analýzu spektrofotometrických dat. Program Henna je určen k nalezení bodu ekvivalence na titrační křivce. Aplikace Hyphen se liší od všech ostatních tím, že nepracuje na základě vkládaných experimentálních dat, ale slouží k simulaci titračních křivek nebo distribučních diagramů při různých podmínkách. Program Handout slouží k manipulaci s výstupními daty Hyperquadu, zobrazování výsledků nebo rozložení při tisku; umožňuje také zobrazovat distribuční diagramy. Samotný program Hyperquad pak využije informací z ostatních programů k výpočetním operacím a získání požadovaných disociačních konstant.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Studovanými perfluorkarboxylovými kyselinami byly následující látky:

- perfluorpentanová kyselina, čistota 97%, výrobce Sigma-Aldrich
- perfluorhexanová kyselina, čistota > 97%, výrobce Fluka
- perfluorheptanová kyselina, čistota 95%, výrobce Sigma-Aldrich
- perfluoroktanová kyselina, čistota 96%, výrobce Sigma-Aldrich
- perfluornonanová kyselina, čistota 97%, výrobce Sigma-Aldrich
- perfluordekanová kyselina, čistota 98%, výrobce Sigma-Aldrich

Dalšími použitými chemikáliemi, vždy čistoty p.a., byly: dihydrát š'avelové kyseliny (Lachema), hydroxid sodný (Lachema), methanol (Sigma-Aldrich).

3.2 Postup měření

Odměrný roztok hydroxidu sodného o koncentraci $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ byl připraven naředěním 46% zásobního roztoku hydroxidu sodného. Připravený odměrný roztok hydroxidu sodného byl standardizován titrací na dihydrát š'avelové kyseliny za potenciometrické indikace skleněnou elektrodou (viz níže). Faktor připraveného odměrného roztoku hydroxidu sodného byl stanoven $f = 0,9797$. Z takto připraveného odměrného roztoku byl připraven přesným naředěním odměrný roztok hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Zásobní roztoky studovaných perfluorkarboxylových kyselin o přibližné koncentraci $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ byly připraveny odvážením příslušného množství kyseliny a jejím rozpuštěním v 50% methanolu (přesná koncentrace potřebná pro výpočet byla vždy určena z titrační křivky).

Do titrační nádoby bylo odpipetováno 10,00 ml zásobního roztoku perfluorokarboxylové kyseliny a titrováno odměrným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ přidávaným pomocí automatické byrety (Auto Burette ABU-12, Radiometer, Dánsko) a krokem 0,005 ml. Teplota titrační nádoby byla udržována termostatem U15 (MLW, Německo) na $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, roztok byl promícháván pomocí magnetické míchačky. K měření pH byl použit pH metr Jenway 3510 (UK) s kombinovanou skleněnou elektrodou stejného výrobce. Skleněná elektroda byla kalibrována na tři standardní tlumivé roztoky o $\text{pH} = 4,01 \pm 0,01$; $7,01 \pm 0,01$ a $10,01 \pm 0,01$ (HANNA Instruments, USA) každý den před začátkem práce. Hodnoty pH byly zaznamenávány manuálně.

3.3 Zpracování dat

Disociační konstanty byly stanoveny dvěma metodami, klasickým odečtením z titrační křivky a pomocí software Hyperquad 2006, verze 3.1.60, Protonic software (UK).

Ze zaznamenaných hodnot pH byly pomocí programu Origin Pro 7.5 (Microcall Software, USA) sestrojeny titrační křivky. Bod ekvivalence byl získán pomocí derivace titrační křivky, a následně byla určena disociační konstanta příslušné perfluorované kyseliny jako pH odečtené z titrační křivky při spotřebě titračního činidla odpovídající polovině spotřeby titračního činidla v bodě ekvivalence.

Vstupními daty programu Hyperquad byly zaznamenané hodnoty závislosti pH na objemu spotřebovaného titračního činidla, celkové látkové množství perfluorované kyseliny (vypočítané z titrační křivky), počáteční objem titrovaného vzorku, koncentrace odměrného roztoku hydroxidu sodného a odhadnutá hodnota disociační konstanty. Program vytvořil ideální titrační křivku, kterou pomocí matematické analýzy ztotožňuje (úpravou hodnoty $\text{p}K_a$) s experimentálními body.

Získané hodnoty disociačních konstant byly statisticky vyhodnoceny standardními postupy na hladině významnosti 0,05, odlehlé výsledky byly vyloučeny pomocí Deanova-Dixonova testu. Prezentované výsledky jsou mediány nejméně tří měření spolu s intervalem spolehlivosti a relativní směrodatnou odchylkou.

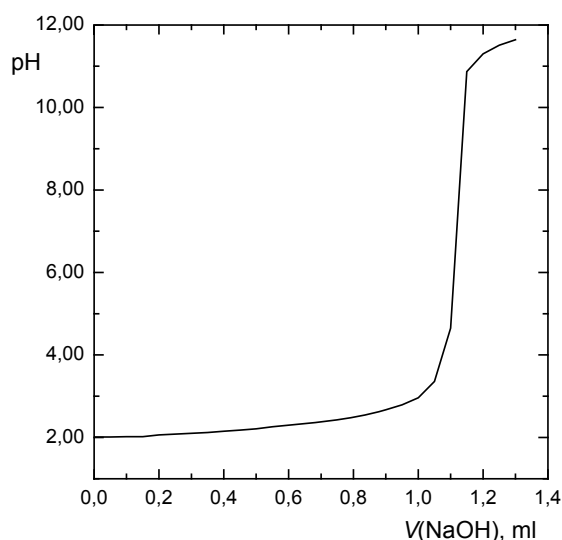
4 Výsledky a diskuse

4.1 Titrační neutralizační křivky perfluorovaných karboxylových kyselin

Metodou neutralizační titrace s potenciometrickým měřením pH byly proměřeny titrační křivky studovaných šesti perfluorovaných karboxylových kyselin, od perfluorpentanové do perfluordekanové kyseliny.

Vzhledem k omezené rozpustnosti studovaných perfluorkarboxylových kyselin ve vodě byl jako prostředí pro potenciometrickou titraci použit 50% methanol. Byl prostudován vliv koncentrace methanolu na hodnotu získané disociační konstanty pro koncentraci methanolu 30% a 50% a nebyly nalezeny žádné statisticky významné rozdíly, proto bylo jako prostředí pro měření používáno 50% methanolu.

Průběh titračních křivek studovaných perfluorovaných karboxylových kyselin byl vždy obdobný, byla získávána typická sigmoidní křivka (obr. 4.1). Počáteční pH titrovaného roztoku se pohybovalo těsně nad hodnotou 2,00.



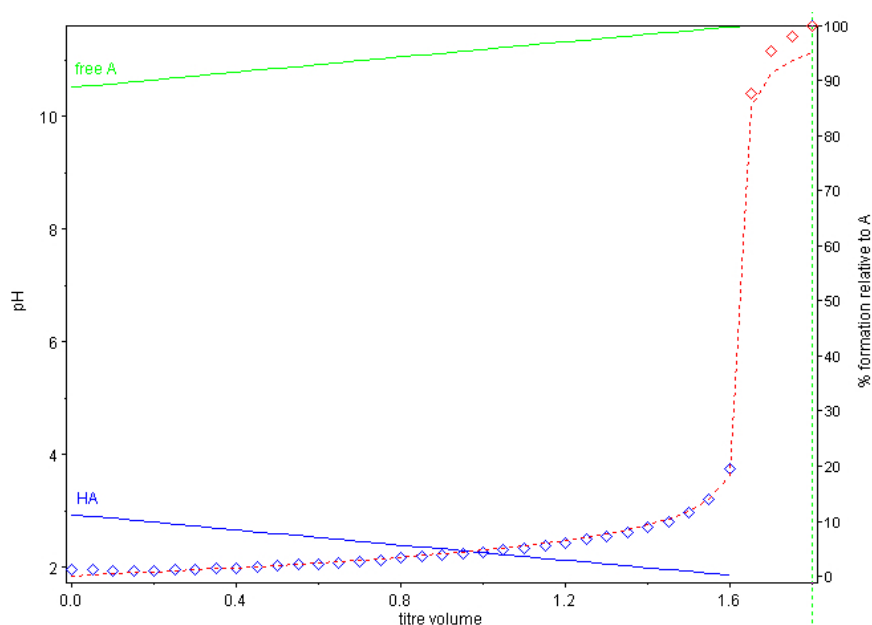
Obr. 4. 1 Titrační křivka perfluorhexanové kyseliny odměrným roztokem hydroxidu sodného ($n(\text{PFH}_x\text{A}) = 1,49 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $c(\text{NaOH}) = 9,797 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, titrováno v 10,00 ml 50% methanolu).

4.2 Stanovení disociačních konstant perfluorovaných karboxylových kyselin

Disociační konstanty studovaných látek byly stanoveny dvěma metodami: klasickým odečtením z titrační křivky a pomocí software Hyperquad 2006. Získané hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.1. Na obr. 4.2 je uveden příklad ztotožnění teoretické titrační křivky s experimentálně získanými body v programu Hyperquad 2006.

Tab. 4.1 Stanovené hodnoty disociačních konstant studovaných perfluorovaných karboxylových kyselin v prostředí 50% methanolu získaných odečtením z titrační křivky a výpočtem v programu Hyperquad 2006 (mediány s intervalem spolehlivosti, relativní směrodatné odchylky)

sloučenina	pK_a	
	odečtení z křivky	Hyperquad 2006
$CF_3(CF_2)_3COOH$	$2,27 \pm 0,27$ (5,5%)	$1,30 \pm 0,86$ (29,9%)
$CF_3(CF_2)_4COOH$	$2,17 \pm 0,00$ (0,0%)	$0,86 \pm 0,15$ (11,9%)
$CF_3(CF_2)_5COOH$	$2,26 \pm 0,04$ (1,1%)	$-3,30 \pm 0,54$ (22,5%)
$CF_3(CF_2)_6COOH$	$2,30 \pm 0,03$ (0,9%)	$-3,16 \pm 1,07$ (22,8%)
$CF_3(CF_2)_7COOH$	$2,34 \pm 0,06$ (1,7%)	$0,83 \pm 0,27$ (21,8%)
$CF_3(CF_2)_8COOH$	$2,44 \pm 0,02$ (0,6%)	$1,43 \pm 0,14$ (6,5%)

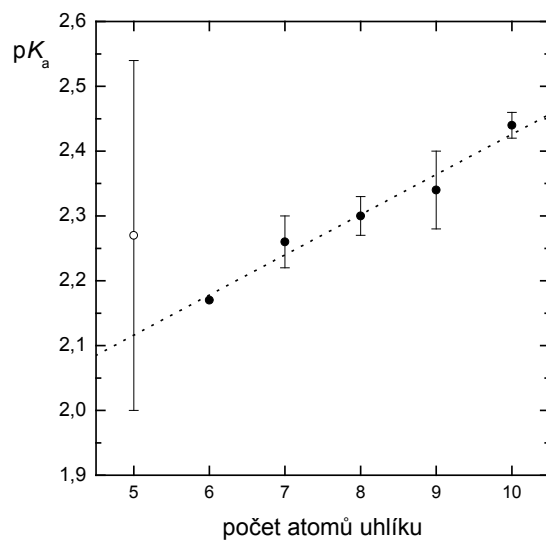


Obr. 4.2 Ztotožnění teoretické titrační křivky (čárkovaná čára) s experimentálně získanými body (kosočtverce) v programu Hyperquad 2006 při stanovení disociační konstanty perfluorpentanové kyseliny ($n(PFHx A) = 1,49 \times 10^{-4}$ mol, $c(NaOH) = 9,797 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} , titrováno v 10,00 ml 50% methanolu).

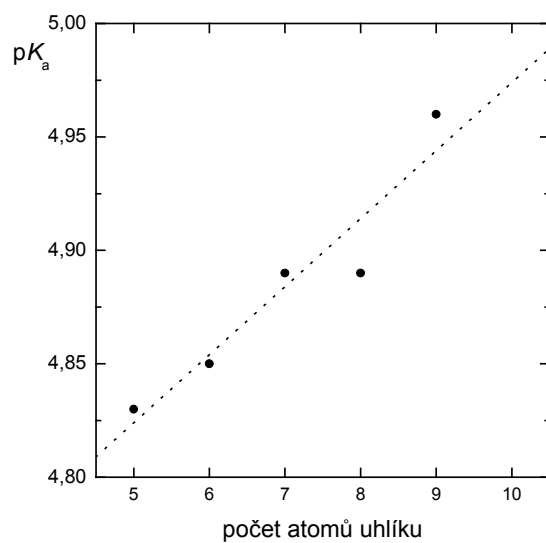
4.3 Diskuse

Z údajů uvedených v tab. 4.1 je na první pohled patrný nesouhlas hodnot disociačních konstant získaných odečtením z titračních křivek a hodnot získaných pomocí programu Hyperquad 2006. Na základě relativních směrodatných odchylek lze konstatovat, že hodnoty disociačních konstant získané grafickou metodou jsou o řád přesnější než hodnoty vypočítané programem Hyperquad 2006. Podobný trend je (s výjimkou disociační konstanty pro perfluorpentanovou kyselinu) patrný i z šířek intervalů spolehlivosti. Zejména u perfluorheptanové a perfluoroktanové kyseliny hodnoty disociační konstanty vypočítané programem Hyperquad 2006 značně vybočují, z jejich záporné hodnoty by plynulo, že by se muselo jednat o silné kyseliny. Lze proto uzavřít, že hodnoty disociačních konstant získané programem Hyperquad 2006 nejsou správné. Důvody neúspěchu použití programu Hyperquad 2006 při analýze titračních křivek nebyly v době sepisování této práce zjištěny.

Oproti tomu hodnoty disociačních konstant získané odečtením z titračních křivek dobře zapadají do dosud známých údajů. Pro perfluornonanovou a perfluoroktanovou kyselinu je z porovnání naměřených hodnot disociačních konstant s publikovanými hodnotami (tab. 2.2) patrná jejich dobrá shoda. Ve shodě s teorií klesají hodnoty disociačních konstant všech šesti studovaných perfluorkarboxylových kyselin s rostoucím počtem uhlíků v řetězci (a tedy hodnota pK_a stoupá). Graficky je tento trend znázorněn na obr. 4.3; z obrázku je patrné, že jde o prakticky lineární závislost, z níž se vymyká pouze hodnota pro perfluorpentanovou kyselinu což je pravděpodobně způsobeno experimentálními chybami (tomu nasvědčuje i největší rozpětí intervalu spolehlivosti). Podobný trend pozorovali i Moroi a kol. [14] pro perfluorkarboxylové kyseliny s C_1 – C_5 uhlíky v řetězci. Na obr. 4.4 je pro srovnání uvedena závislost publikovaných hodnot disociačních konstant nefluorovaných lineárních karboxylových kyselin C_5 – C_9 (podle [22], hodnota pro C_{10} není dostupná), ze které je patrný obdobný trend změny disociační konstanty s rostoucím počtem uhlíků v řetězci. Rovněž je zřejmé, že hodnoty disociačních konstant perfluorovaných karboxylových kyselin jsou v důsledku přítomnosti silně elektronakceptorních atomů fluoru výrazně zvýšeny oproti jejich nefluorovaným analogům. I tento trend je v soulase se známými údaji, uvedenými v kap. 2.2.



Obr. 4.3 Závislost hodnoty disociační konstanty (vyjádřené jako pK_a) u lineálních perfluorovaných karboxylových kyselin na počtu atomů uhlíku v molekule (hodnota pro perfluorpentanovou kyselinu, vyznačená prázdným kolečkem, byla při výpočtu lineární regrese vyloučena).



Obr. 4.4 Závislost hodnoty disociační konstanty (vyjádřené jako pK_a) u lineálních karboxylových kyselin na počtu atomů uhlíku v molekule (data z [22]).

5 Závěr

Tématem této bakalářské práce byly disociační konstanty perfluorovaných karboxylových kyselin. V teoretické části práce byly přehledně shromážděny dosud publikované hodnoty disociačních konstant těchto látek. V experimentální části práce byly proměřeny potenciometrické titrační neutralizační křivky šesti vybraných lineárních perfluorovaných karboxylových kyselin, od perfluorpentanové do perfluordekanové kyseliny. Z těchto křivek byly stanoveny hodnoty disociačních konstant studovaných látek dvěma metodami, klasickým odečtením z titrační křivky a pomocí software Hyperquad 2006. Hodnoty získané pomocí software Hyperquad 2006 se z dosud nejasných příčin ukázaly jako nesprávné. Hodnoty disociačních konstant získané odečtením z titračních křivek se pohybovaly v rozmezí $pK_a = 2,17-2,44$, a byly v soulase s literárními údaji. Byl pozorován pokles hodnoty disociační konstanty s rostoucím počtem uhlíků v řetězci (a tedy vzrůst odpovídající hodnoty pK_a). Rovněž bylo potvrzeno, že hodnoty disociačních konstant perfluorovaných karboxylových kyselin jsou v důsledku přítomnosti silně elektronakceptorních atomů fluoru výrazně zvýšeny oproti jejich nefluorovaným analogům.

Použité zdroje

- [1] Giesy, J. P.; Kannan, K.: Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental Science & Technology* **36**, 146A–152A (2002).
- [2] <http://www.chempoint.cz/studium-tvorby-micel> (citováno 19.května 2013).
- [3] Bhatarai, B.; Gramatica, P.: Prediction of aqueous solubility, vapour pressure and critical micelle concentration for aquatic partitioning of perfluorinated chemicals. *Environmental Science & Technology* **45**, 8120–8128 (2011).
- [4] Huang, B. N.; Haas, A.; Lieb, M.: A new method for the preparation of perfluorocarboxylic acids. *Journal of Fluorine Chemistry* **36**, 49–62 (1987).
- [5] Kitazume, T.; Ishikawa, N.: Perfluoroalkylation with ultrasonic irradiation. *Nippon Kagaku Kaishi* **11**, 1725–730 (1984). *CA* **102**:131228.
- [6] Xia, Y.; Ouyang, J.: Highly conductive PEDOT:PSS films prepared through a treatment with geminal diols or amphiphilic fluoro compounds. *Organic Electronics* **13**, 1785–1792 (2012).
- [7] US Pat 3463802. Blake, E. S.; Webster, J., A.: *Tetrakis(perfluoroalkyl) Orthosilicates*.
- [8] Kauck, E. A.; Diesslin, A. R.: Some properties of perfluorocarboxylic acids. *Industrial and engineering chemistry* **43**, 2332–2334 (1951).
- [9] US Pat 2519983. Simons, J. H.: *Electrochemical Process of Making Fluorine-containing Carbon Compounds*.
- [10] Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J.; Libelo, E. L.: Polyfluorinated compounds. Past, present, and future. *Environmental Science & Technology* **45**, 7954–7961 (2011).
- [11] Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H.: Sources, fate and transport of perfluorocaboxylates. *Environmental Science & Technology* **40**, 32–44 (2006).
- [12] United Nations. *Stockholm Convention On Persistent Organic Pollutants*. Stockholm, 2001.

- [13] de Voogt, P.; Sáez, M.: Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *Trends in Analytical chemistry* **25**, 326–342, (2006).
- [14] Moroi, Y.; Yano, H.; Yonemitsu, T.: Determination of acidity constants of perfluoroalkanoic acids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **74**, 667–672 (2001).
- [15] Chechina, O. N.; Sokolov, S. V.; Berenblit, V. V.; Soshin, V. A.: Dissociation constants of polyfluorocarboxylic acids. *Russian Journal of Applied Chemistry* **80**, 1770–1772 (2007).
- [16] Goss, K.: The pK_a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. *Environmental Science & Technology* **42**, 456–458 (2007).
- [17] Rayne, S.; Forest, K.: Theoretical studies on the pK_a values of perfluoroalkyl carboxylic acids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **949**, 60–69 (2010).
- [18] <https://scifinder.cas.org/> (citováno 19. dubna 2013).
- [19] Christian, G. D.: *Analytical Chemistry*. 6th Ed. Wiley 2004.
- [20] Martell, A. E.; Motekaitis R. J.: *Determination and Use of Stability Constants*. 2nd Ed. Wiley 1992.
- [21] Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.: Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs. *Talanta* **43**, 1739–1753 (1996).
- [22] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th Ed. Boca Raton, CRC Press 2004.