

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ

KATEDRA FARMACEUTICKÉ TECHNOLOGIE

**VYHODNOCENÍ VLIVU ELEKTROLYTŮ NA CMC  
POMOCÍ IONTOVĚ-SELEKTIVNÍ ELEKTRODY**

**EVALUATION OF AN INFLUENCE OF ELECTROLYTES  
ON CMC BY ION-SELECTIVE ELECTRODE**

RIGORÓZNÍ PRÁCE

Konzultant: Ing. Vladimír Kubíček, CSc

HRADEC KRÁLOVÉ 2010

Jana Syrovátková

Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány.

Děkuji panu Ing. Vladimíru Kubíčkoví, CSc za odbornou pomoc a vedení při mé rigorózní práci.

# OBSAH

Abstrakt .....	5
Abstract.....	7
1. Úvod .....	9
2. Teoretická část.....	12
2.1. Stav tenzidů v roztoku .....	13
2.2. Stanovení CMC .....	19
2.3. Potenciometrie.....	22
2.4. Stanovení CMC pomocí iontově selektivní elektrody.....	26
3. Praktická část.....	28
3.1. Chemikálie.....	29
3.2. Použité přístroje.....	31
3.3. Příprava roztoků .....	32
3.4. Provedení pokusů .....	34
4. Výsledky.....	35
4.1. Potenciometrie.....	36
4.2. Kritické micelární koncentrace.....	49
4.3. Závislost CMC na $c(\text{NaCl})$ .....	50
4.4. Příklad vyhodnocení měřených závislostí .....	51
4.5. Opakovatelnost měření .....	52
5. Diskuse a závěr.....	53
6. Literatura .....	57

# **Abstrakt**

V rigorózní práci bylo použito iontově selektivní elektrody k měření CMC pěti kationických tenzidů a k vyhodnocení vlivu elektrolytů na hodnoty CMC těchto tenzidů. Byly využity komerčně dostupné kationické tenzidy: benzalkonium chlorid, benzethonium chlorid, cetyltrimethylamonium bromid, cetylpyridinium chlorid a carbethopendecinium bromid. V roli elektrolytu, který zvyšoval iontovou sílu roztoků, byl použit chlorid sodný. Byla vyhodnocena opakovatelnost stanovení CMC a provedena matematická korelace naměřených závislostí hodnot CMC na koncentraci (iontové síle) chloridu sodného.

# **Abstract**

In the rigorous thesis an ion-selective electrode has been utilized to measure CMC of five cationic tensides and to evaluation of an influence of electrolytes on CMC values. Commonly supplied cationic tensides have been used, i. e. benzalkonium chloride, benzethonium chloride, cetyltrimethylammonium bromide, cetylpyridinium chloride and carbethopendecinium bromide. Sodium chloride has been chosen as a suitable electrolyte for increasing ionic strength of the tenside solutions. Repeatability of the CMC determinations has been evaluated and the measured dependences of the CMC values on the concentration (ionic strength) of sodium chloride have been mathematically correlated.



# **1. Úvod**

Tenzidy představují velmi významnou skupinu látek. Nacházejí uplatnění v celé řadě oborů a odvětví, používají se například ve farmaceutickém průmyslu, v chemickém průmyslu, v kosmetice, v domácnostech, ale i v analytické chemii a v některých nových technologických postupech.

Na rozdíl od většiny běžných látek, které jsou charakterizovány molekulovou strukturou, molární hmotností, teplotou tání, případně teplotou varu, barvou, rozpustností a podobně, přistupuje k těmto hodnotám v případě tenzidů další významná fyzikálně chemická charakteristika, kterou je CMC. Hodnota CMC bývá zpravidla udávána pro určitý tenzid v takovém roztoku, který neobsahuje žádné další látky kromě rozpouštědla (obvykle vody) a tenzidu samotného. Přitom hodnota CMC je většinou ovlivňována přítomností dalších složek ve směsi (v roztoku). Zde je vhodné poznamenat, že vzhledem k amfifilnímu charakteru tenzidů je třeba očekávat ovlivnění CMC složkami, které mají menší polaritu než voda, i složkami, které mají větší polaritu než voda. V průmyslové i laboratorní praxi lze jen těžko očekávat, že budou používány roztoky tvořené pouze tenzidem a rozpouštědlem. V takových případech má tabulková hodnota CMC pouze orientační charakter a v mnoha aplikacích bude žádoucí tuto hodnotu upřesnit s ohledem na konkrétní složení roztoku (směsi). Příkladem takových aplikací může být studium interakcí tenzidů a barviv v roztocích<sup>1)</sup>, kdy je třeba fixovat určité pH pomocí pufru, jenž představuje zdroj ionizovaných i neionizovaných látek, které mají na CMC významný vliv, nebo při studiu stability disperzních soustav<sup>2)</sup>.

Mezi různými vlivy, které působí změnu hodnoty CMC, je velice důležitý vliv iontů přítomných v roztoku tenzidu. Kvalitativně lze konstatovat, že ionty působí snížení hodnoty CMC ve vodných roztocích tenzidů. Míra snížení hodnoty CMC závisí na charakteru iontů (náboje, velikosti) a jejich koncentraci a může být i velmi výrazná. Z uvedeného plyne, že je žádoucí zjišťovat hodnoty CMC tenzidů v roztocích, které obsahují rozpuštěné ionty, vhodnou metodou. Ačkoli je pro stanovení CMC tenzidů známa celá řada laboratorních metod, není velká část z nich pro měření za přítomnosti iontů zcela vhodná. Základní vyhodnocení použitelnosti tří možných metod měření CMC v přítomnosti iontů prováděla Opravilová<sup>3)</sup>, v mé diplomové práci<sup>4)</sup> byla pro hodnocení vlivu elektrolytů na CMC testována metoda, která využívá měření UV-VIS spekter. Z mé diplomové práce byl učiněn závěr, že zvolená metoda není k uvedenému účelu vhodná.

*Tato rigorózní práce pokračuje v již dříve započatém výzkumu vlivu elektrolytů na CMC kationických tenzidů a klade si za cíl ověřit použitelnost potenciometrické metody ke stanovení CMC na modelu pěti kationických tenzidů v roztocích, které obsahovaly kromě samotných tenzidů i různé koncentrace chloridu sodného. Získaných výsledků se snaží použít k nalezení jednoduché matematické závislosti mezi koncentrací iontů (elektrolytu) v roztoku tenzidu a jeho CMC.*

Výběr spolehlivé metody měření CMC za přítomnosti elektrolytů (iontů) a hledání funkční závislosti CMC na iontové síle roztoku bylo vyvoláno potřebou zjišťování konkrétních hodnot CMC při studiu interakcí tenzidů a organických barviv v roztocích, v nichž byla udržována určitá hodnota pH pomocí pufrů, které byly zdrojem relativně vysokých koncentrací iontů.

Pro farmaceutickou technologii je znalost hodnot CMC a jejich ovlivnění složkami roztoků důležitá z hlediska dalšího výzkumu i z hlediska praktického, neboť micelizace významně ovlivňuje vlastnosti směsí, které obsahují tenzidy, například ve farmaceutické výrobě.

## **2. Teoretická část**

## 2.1. Stav tenzidů v roztoku

Všechny vlastnosti tenzidů jsou determinovány chemickou a fyzikální strukturou jejich molekul, které mají asymetrický bipolární charakter s výrazným dipólovým momentem.

Molekula tenzidu se skládá z rozsáhlejší lipofilní (hydrofobní) a menší hydrofilní části. Lipofilní část bývá nejčastěji tvořena uhlovodíkovou strukturou, v nejjednodušším případě je to delší alifatický řetězec alkanů nebo alkenů. Dalšími možnostmi mohou být zbytky aromatických sloučenin, přednostně alkylovaných aromatických sloučenin (alkylbenzeny, alkylfenoly, alkylnaftaleny), kyselina abietová, polymerovaný propylenglykol nebo silikonové řetězce.<sup>5)</sup>

Hydrofilní části molekuly tenzidu mohou ve vodném roztoku disociovat, tedy je hydrofilní částí molekuly kation, resp. anion, nebo se chovají jako amfolyt a jejich náboj je závislý na pH prostředí. Jako polární skupinu schopnou disociace nalézáme v tenzidech ionogenních nejčastěji  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$  a kvarterní dusík. Pokud polární skupina disociaci nepodléhá, jedná se o neionogenní tenzid. Příkladem takových skupin jsou např.  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OH}$ , dále řetězce polyethylenglykolové, polyglycerolové, polyglukózové, cyklické anhydridy sorbitolu, glukóza, sacharóza, glycerol, glykol, pentaerytrit, kyselina citronová a další. Možné jsou i kombinace těchto struktur, jako například polyethylenglykolový řetězec navázaný na částečně esterifikovaný glycerol, glykol, případně anhydridy sorbitolu, jako je tomu u polysorbátů (Tween).

Iontové tenzidy: Aniontové tenzidy jsou látky, které ve vodném prostředí disociují na povrchově aktivní, negativně nabitý anion a zpravidla menší kation. V kationtovém tenzidu má povrchově aktivní část pozitivní náboj a proti ní stojí malý anion. Amfoterní tenzidy obsahují aniontové i kationtové funkční skupiny. Jejich náboj závisí ve vodném prostředí na koncentraci vodíkových iontů, tj. na pH. Při vysokém pH se chovají jako aniontové tenzidy, při nízkých hodnotách pH jako kationtové. V určité oblasti pH v blízkosti neutrální oblasti existují jako amfiony, takže se náboj vyrovná. Vykazují přitom malou rozpustnost ve vodě, na stupnici pH se hovoří o izoelektrické oblasti.

Neiontové tenzidy ve vodě nedisociují. Rozdělují se na skupinu převážně lipofilních (v emulzích pro systém v/o) a převážně hydrofilních (pro systémy o/v).

V technologii léků je obvyklé třídění tenzidů podle jejich iontového charakteru a podle hydrofilně lipofilní rovnováhy (HLB).

Tenzidy, (surfaktanty, povrchově aktivní látky) mají vystupňovanou schopnost snižovat povrchové napětí kapalin, zejména vody a vodných roztoků, snižovat mezipovrchové napětí mezi polární a nepolární kapalinou a zvyšovat smáčení tuhých látek kapalinami. Tato vlastnost je dána strukturou molekul tenzidů.

V nízké koncentraci jsou molekuly tenzidu v roztoku volné, pohybují se samostatně a jsou obklopeny molekulami rozpouštědla. Při stoupající koncentraci dosáhnou kritické micelární koncentrace (CMC). Nad CMC začíná ve vodných roztocích agregace molekul a vznikají micely. Je to vratný děj a zředěním se molekuly vrátí do původního stavu. Čím je tenzid lipofilnější tím má nižší CMC. Běžné tenzidy mají CMC přibližně v rozsahu  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  mol.l<sup>-1</sup>. Přídavek soli (elektrolytu) podporuje micelizaci a snižuje kritickou micelární koncentraci, zejména iontových tenzidů. Větší koncentrace soli však může způsobit vysolení tenzidu.<sup>5)</sup>

Lze říci, že tvorbou micel vzniká nová fáze v soustavě voda-tenzid. Na micely se pohlíží jako na zvláštní fázi o limitní disperzitě (pseudofázi), neboť na rozdíl od pravého rozdělení fází nevede k nekonečně velkému počtu molekul v agregátu (počet molekul v agregátu se zkráceně nazývá agregátní číslo).

Tuto teorii tvorby micel, k níž se přiklání většina vědců, podporuje přinejmenším to, že koncentrace volných molekul tenzidů je konstantní, jestliže celková koncentrace tenzidů převyšuje kritickou micelární koncentraci. Dalším důkazem je náhlý zlom na křivkách závislosti fyzikálně chemické vlastnosti na koncentraci v oblasti CMC.

Agregát molekul tenzidů se tvoří z uhlovodíkových řetězců a hydrofilní části molekul se přitom rozmisťují na vnější povrch micely. Za toto uspořádání jsou odpovědné především hydrofobní interakce a dále také kohezní síly mezi molekulami vody, které jsou větší než vzájemná přitažlivost molekul vody a uhlovodíkových řetězců. Molekuly vody jakoby „vytěsňovaly“ uhlovodíkové řetězce z roztoku. Tvorbě micel brání odpuzivé síly hydrofilních částí molekul tenzidů. U iontových tenzidů je toto odpuzování podmíněno elektrostatickou interakcí souhlasně nabitých ionogenních skupin, u neionogenních tenzidů pak osmotickými tlaky, které vznikají v důsledku zvýšení koncentrace oxyethylenových řetězců v periferní části micely.<sup>6)</sup>

Modelů struktury vody bylo zkoumáno a navrženo mnoho, ale všechny mají něco společného. Je to tetraedrická struktura přirovnávaná ke kostce ledu, v níž je každá molekula obklopena v průměru dalšími čtyřmi molekulami vody. Navázány jsou pomocí vodíkových vazeb. Původní předpoklad tetraedrické struktury byl později potvrzen rentgenografickými výzkumy.

Ve vodě se kromě kostry vázané vodíkovými vazbami vyskytují i volné molekuly vody. Skutečnost, že led zaujímá větší objem než voda v kapalném stavu je vysvětlena také právě touto teorií. Volné molekuly zaujímají volná místa uvnitř kostry vody, v níž se pohybují a také se vyměňují s molekulami kostry. Ochlazením soustavy dochází k upevnění molekul vázaných v kostře a molekuly, které byly volné se vážou také do struktury kostry. Tím dochází ke snížení jejich počtu. Zvýšením teploty dochází opět k oslabení tetraedrické struktury a zvýšení počtu volných molekul.<sup>7)</sup>

Nekompaktní oblasti v pseudoledové struktuře se chovají jako dutiny. Dutiny využívají kromě volných molekul vody také nepolární organické látky, což je důležité pro jejich rozpouštění. Molekuly těchto látek vstupují do struktury vody, což vede ke stabilizaci soustavy a ke snížení její vnitřní energie. Podle jednoho z možných vysvětlení tohoto jevu, omezují molekuly organických látek svým vstupováním do volných prostorů pohyb volných molekul vody a jejich tepelnou výměnu s molekulami vody ve skeletu. To napomáhá stabilizaci struktury vody. Jelikož tenzidy obsahují nepolární uhlovodíkový řetězec, vede i jejich rozpouštění ke stabilizaci struktury vody.

Současně s rozpouštěním tenzidů probíhá spojování uhlovodíkových částí molekuly tenzidů ve vodném prostředí, tzv. hydrofobní interakce. Příčinou této interakce je zeslabení struktury vody při přechodu uhlovodíkových řetězců z vodných roztoků tenzidů do jádra micely, kde mezi nimi vznikají hydrofobní interakce. Rušení struktury vody a vzrůst konformační entropie uhlovodíkových řetězců v jádře micely ve srovnání s jejich entropií ve vodní fázi vede ke vzrůstu entropie soustavy. Proces tvorby micel je typickou ukázkou hydrofobní interakce.<sup>7)</sup>

Některé iontové tenzidy se vyznačují tzv. *Kraftovou teplotou*. Pod touto teplotou rozpustnost tenzidu ve vodě prudce klesne pod hodnotu jeho kritické micelární koncentrace, takže tenzid za nízké teploty nemicelizuje a ochlazením micelárního roztoku se vysráží. Pro přípravu stabilních micelárních roztoků jsou proto vhodné pouze tenzidy, jejichž Kraftova teplota je dostatečně nízká nebo se vůbec nepozoruje. Při nízkých teplotách vytváří hydratovaný tuhý tenzid nabobtnalý gel, který je v rovnováze s pravým roztokem. V Kraftově bodě jakoby uhlovodíkové řetězce tenzidů přecházely do kapalného stavu. Přitom se v důsledku tepelného pohybu uhlovodíkových řetězců rozpadají orientované vrstvy molekul tenzidů na částice koloidních rozměrů (micely). Vznik micel z gelu je doprovázen vzrůstem entropie napomáhajícím průběhu tohoto procesu. Celková rozpustnost tenzidů rychle vzrůstá, kdežto molekulární rozpustnost charakterizovaná kritickou koncentrací tvorby micel se podstatně nemění. Kraftův bod se nekryje s bodem

tání tuhých tenzidů a leží níž, neboť v nabobtnalém gelu je tenzid hydratován, což usnadňuje tání. Jelikož se micely tvoří pouze nad Kraftovým bodem, lze na ně pohlížet jako na kapalnou fázi. Kapalným stavem uhlovodíkového jádra micel je též potvrzován tím, že mohou tvořit smíšené micely s různými příměsmi. Většina hydratovaných neionogenních tenzidů je při dostatečně nízkých teplotách kapalná a proto nemá Kraftův bod. Pokud lze sledovaný tenzid smíchat s vodou na homogenní viskózní disperzi s koncentrací tenzidu přes 20%, znamená to zpravidla postupné sdružování micel tenzidu na hexagonální a lamelární fázi.<sup>8)</sup>

Koloidní systémy (koloidy) jsou druhem disperzních systémů, skládající se z dispergující fáze, v níž jsou dispergovány částice, jejichž rozměr je větší, než mají jednoduché molekuly nízkomolekulárních látek, avšak příliš nepřesahuje hranici přímé pozorovatelnosti běžným optickým mikroskopem. Číselně se přibližné rozmezí velikosti dispergovaných koloidních částic udává rozměrem 1-500 nm, nověji se často uvádí větší rozmezí 1-1000 nm. Právě micely jsou jedním druhem koloidních částic.

Tvorba koloidních asociátů a povrchová aktivita tenzidů ve vodném prostředí je především výsledkem hydrofobní interakce, tendence lipofilních (hydrofobních) uhlovodíkových skupin vzájemně se sdružovat tak, aby se zbavily energeticky nevýhodného kontaktu s vodou. Ve vodném roztoku se i při velkém zředění molekuly nebo ionty tenzidu shromažďují na povrchu, kde se orientují uhlovodíkovými řetězci směrem ven z vodné fáze. Molekuly tenzidu vytvářejí takto na povrchu vodné fáze nebo na fázovém rozhraní voda-olej, palisádovitě uspořádaný monomolekulární film neboli monovrstvu.

Při dosažení CMC je povrchová vrstva tenzidem téměř nasycena a molekuly nebo ionty tenzidu se ve vodném roztoku shlukují na koloidní micely. Tyto sférické agregáty se někdy nazývají *Hartleyovy micely*<sup>5)</sup>. Uhlovodíkové řetězce molekul jsou v nich navzájem propleteny a polární skupiny směřují navenek (do vody). V jednom takovém agregátu je obvykle 50 až 100 molekul tenzidů, ale jejich počet může dosáhnout i 1000 molekul. Podle Hartleye je průměr takového sférického agregátu asi dvakrát větší než délka molekuly tenzidu, z níž je vytvořen.

Tenzidy zřídka vytvářejí ve vodném roztoku malé asociáty (dimery ap.), ale obvykle se několik desítek monomerů najednou kooperativně sdruží na koloidní micelu. Tvorbou velkých asociátů lze totiž dosáhnout toho, aby se lipofilní řetězce tenzidů v převážné míře zbavily energeticky nevýhodného kontaktu s vodou.<sup>6)</sup>



Při rostoucím zastoupení tenzidů v systému na úkor klesajícího podílu vody pak pokračující vratnou asociací vzniká podle podmínek početná řada dalších koloidních struktur tenzidů. Pokud tyto koloidní struktury vznikají spontánně za běžné teploty, pouze změnou podílu nebo druhu rozpouštědla v systému (lyotropní změnou), označují se jako lyotropní fáze, i když nemají všechny znaky skutečných fází. V micelárním roztoku se micely zvýšením podílu tenzidu a snížením podílu vody nejdříve spojují na větší tyčinkovité až vláknité micely, následuje *hexagonální fáze* tenzidu, která dále přechází na *lamelární (laminární, destičkovou) fázi* <sup>9)</sup>. Lamelární fáze tenzidu představuje předěl, po který se systém považuje za disperzi tenzidu v kontinuálním vodném prostředí a podobně jako emulze se označuje symbolem o/v (olej ve vodě), a to i tehdy, kdy se jedná jen o směs tenzidu a vody.

Lamelární micely jsou složeny ze dvou vrstev tenzidů, které jsou k sobě obráceny uhlovodíkovými řetězci. Ty jsou navzájem orientovány rovnoběžně, zatímco ionogenní skupiny směřují navenek. Stavbou připomínají tyto micely dvojrozměrný krystal a mohou mít ve dvou směrech neomezeně velké rozměry. Lamelární micely ionogenních tenzidů mají mnohem menší náboj než sférické, neboť při poměrně velké koncentraci, při které vznikají, klesá disociace ionogenních skupin. Proto se lamelární micely ukládají navzájem rovnoběžně, přičemž sousední micely jsou k sobě obráceny povrchy, na kterých jsou hydratované skupiny molekul tenzidů. Tímto uspořádáním se podobají smektickým kapalným krystalům.

Existenci lamelárních micel v dostatečně koncentrovaných roztocích mýdla poprvé navrhl McBain a proto se tyto útvary často nazývají *McBainovy micely*. Později byla existence těchto micel mýdla prokázána rentgenograficky. <sup>9)</sup>

Lyotropní tenzidové fáze s menším podílem vody, než odpovídá lamelární fázi, jsou považovány za disperze typu v/o (voda v oleji) a jsou do určité míry reverzním (inverzním, zrcadlovým) obrazem fází v oblasti o/v. V reverzní oblasti přechází lamelární fáze v *reverzní hexagonální fázi* a téměř bezvodé tenzidy mohou v kapalných systémech vytvářet také *reverzní micely*. Reverzní micely vznikají v roztocích tenzidu v nepolárním rozpouštědle i v některých kapalných tenzidech. Struktura reverzních fází se přitom vyznačuje opačnou orientací tenzidových molekul nebo iontů. <sup>10)</sup>

Uvedené lyotropní fáze podléhají změnou teploty termotropním přeměnám na řadu dalších termotropních fází. Zvýšením teploty vznikají hlavně kubické fáze tenzidů.

Normální micely ve vodném roztoku nebo reverzní micely v nepolárním rozpouštědle představují izotropní kapalně koloidní roztoky. O detekci tvorby normálních

micel bude pojednáno dále. Na rozdíl od roztoků mají lamelární fáze a obě hexagonální fáze do určité míry periodické strukturní uspořádání, které je ale v různých směrech odlišné. Tyto fáze jsou proto anizotropní a jejich anizotropie se projevuje optickým dvojlomem, takže je zjištělná polarizačním mikroskopem. Kubické fáze jsou sice izotropní, mají však rovněž aspoň zčásti periodické strukturní uspořádání. Lamelární fáze, hexagonální fáze i kubické fáze se proto považují za kapalně krystalické mezofáze tenzidů.<sup>10)</sup>

Jak již bylo uvedeno, tvoří tenzidy ve vodě micely a v uhlovodících reverzní micely. Je však třeba také uvést, že v alkoholu poskytují tenzidy obvykle molekulární roztoky. Vysvětluje se to tím, že alkohol leží svou polaritou mezi vodou a uhlovodíky a je tudíž rozpouštědlem jak pro polární, tak i pro nepolární části molekul tenzidů<sup>11)</sup>.

Na kritickou micelární koncentraci má v roztocích tenzidů vliv řada faktorů. CMC např. klesá s růstem molekulové hmotnosti uhlovodíkového řetězce<sup>2), 12)</sup>. Taková závislost je zcela pochopitelná, neboť s prodlužováním uhlovodíkového řetězce se zmenšuje skutečná rozpustnost a vzrůstá sklon molekul tenzidů k asociaci. Z provedených měření plyne, že závislost logaritmu CMC na počtu uhlíků v alkylovém řetězci je lineární<sup>2), 12)</sup>. Závislost CMC tenzidů na teplotě již tak jednoznačný průběh nevykazuje. U ionogenních tenzidů kritická micelární koncentrace obvykle vzrůstá se stoupající teplotou v důsledku deagregujícího účinku tepelného pohybu molekul. Tento efekt však není veliký, neboť je oslabován hydrofilními interakcemi, které jsou doprovázeny zvýšením entropie soustavy. Proto se vliv teploty na kritickou micelární koncentraci projevuje tím slaběji, čím výraznější jsou hydrofobní vlastnosti tenzidů. V případě některých ionogenních tenzidů, například u dodecylsulfátu sodného, teplotní závislost CMC prochází minimem<sup>13)</sup>. U neionogenních tenzidů se CMC vždy snižuje při vzestupu teploty, protože se přerušují vodíkové vazby mezi esterovým atomem kyslíku a vodou, oxyethylenové řetězce se dehydratují a zmenšuje se jejich vzájemné odpuzování, které bránilo agregaci. Na závislost CMC neionogenních tenzidů na teplotě má nesporný vliv hydrofobní interakce, jež se uplatňuje při shlukování uhlovodíkových řetězců a je endotermní. Pokud se uplatní jenom tento efekt, pak kritická micelární koncentrace s rostoucí teplotou klesá. U ionogenních micelárních koloidů je tato tendence zřejmě kompenzována vlivem nějakého exotermního děje, který doprovází asociaci a souvisí s nábojem polárních skupin<sup>2), 14)</sup>.

## 2.2. Stanovení CMC

Důsledkem náhlé tvorby micel je také náhlý zlom fyzikálních vlastností roztoku. Na této skutečnosti jsou založeny metody stanovení CMC. Vlastnosti roztoku se mění tím výrazněji, čím je větší agregátní číslo micel. Kritickou micelární koncentraci lze stanovit buď přímo, jako zlom v závislosti určité veličiny na celkové koncentraci tenzidu, například na povrchovém napětí roztoku, nebo nepřímo měřením změny chování látky přidané k roztoku tenzidu v důsledku micelizace, například měřením molekulových spekter vhodných přidaných spektrálně aktivních látek. Souhrn vyvinutých metod měření CMC lze nalézt v literatuře<sup>15), 16), 17)</sup>. Při měření se vždy sleduje závislost určité experimentálně dostupné fyzikální veličiny na koncentraci roztoku tenzidu.

Vzhledem k tomu, že základní vlastností tenzidů je ovlivnění povrchového napětí roztoku, lze měřením povrchového napětí různě koncentrovaných roztoků zjišťovat CMC. Při zvyšování koncentrace tenzidu povrchové napětí nejprve klesá až k hodnotě CMC, kde dosahuje svého minima. Při dalším zvýšení koncentrace tenzidu se již buď nemění, nebo mírně stoupá. Při koncentraci odpovídající CMC se proto na závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu objeví zlom. Mírný vzestup povrchového napětí při koncentracích tenzidu nad CMC lze přičíst na vrub vlivu micel, které jsou v roztoku navenek polárními útvary, na aktivitní koeficient volných částic tenzidu<sup>6)</sup>.

V případě iontových tenzidů lze stanovit CMC z koncentrační závislosti elektrické vodivosti<sup>18)</sup>. Specifická vodivost roztoku tenzidu stoupá lineárně s jeho stoupající koncentrací. Pod CMC je iontový tenzid zcela disociován, jedná se o silný elektrolyt. Naproti tomu nad CMC je celkový náboj micel nižší než odpovídá prostému násobku elementárního náboje a agregátního čísla, neboť v Gouy-Chapmanově dvojvrstvě je obsažen významný podíl protiiontů. Proto se při CMC objevuje na koncentrační závislosti specifické vodivosti, která je experimentálně nejsnáze dostupnou vodivostní veličinou, zlom. Nad CMC specifická vodivost roztoku tenzidu rovněž lineárně stoupá, ale směrnice této závislosti je zde menší.

Obě výše popsané metody jsou patrně nejvíce rozšířenými metodami přímého měření CMC. Dalšími přímými metodami jsou například měření koncentrační závislosti hustoty roztoku tenzidu, osmotického tlaku, mezipovrchového napětí nebo detergenční schopnosti. Při měření CMC v roztocích, které obsahují kromě tenzidu další elektrolyty, je nevýhodou těchto metod, že měřené fyzikální vlastnosti jsou ovlivněny ve velmi podstatné míře i těmito elektrolyty. Tím je použití uvedených metod buď zcela znemožněno, nebo je

fatálně snížena jejich citlivost. Proto je třeba hledat takové metody, které je možno použít i v roztocích tenzidů, které obsahují další elektrolyty.

Takovými metodami by mohly být nepřímé metody, které jsou založeny na měření optických fyzikálních vlastností. Historicky první vypracovanou optickou metodu stanovení CMC publikovali Corrin a Harkins<sup>19</sup>). Jejich metoda využívala přídavku barviv eosinu a rhodaminu 6G, přičemž CMC byla identifikována podle změny zbarvení roztoku, indikovaným UV-VIS spektrofotometrií. Následně byla různými autory tato metoda modifikována použitím jiných organických barviv. Avšak použití organických barviv v této roli následně zásadním způsobem zpochybnili Mukerjee and Mysels<sup>20</sup>), kteří ukázali, že takto stanovené hodnoty CMC jsou zatíženy systematickou chybou, která je důsledkem tzv. barevné chyby acidobazických indikátorů a ostatních organických barviv. Kupodivu byla relativně nedávno publikována práce<sup>21</sup>), která navrhuje použití styrylpyridiniových barviv ke stanovení CMC. Ovšem hodnoty CMC naměřené touto metodou jsou zcela neuspokojivé, což potvrzuje závěry práce<sup>20</sup>) a použití organických barviv pro stanovení CMC lze považovat za dnes již opuštěný postup. Metoda využívající UV-VIS spektrofotometrie byla však principiálně modifikována využitím keto-enol tautomerie vhodných organických sloučenin, například benzoylacetonu<sup>22</sup>). Je-li benzoylacetone přítomen v roztoku tenzidu pod CMC, vyskytuje se zde převážně v keto-formě, která je stabilnější. Micelizací se posouvá tautomerní rovnováha ve prospěch méně polární enol-formy, která proniká do nitra micel. Jestliže se dostatečně liší absorpční maxima obou tautomerů, lze vznik micel sledovat jako prudký vzestup absorbance enol-formy za současného rapidního poklesu absorbance keto-formy. Tato metoda není schopná měřit nízké hodnoty CMC (pod  $5 \times 10^{-4}$  mol/l) a často poskytuje vyšší hodnoty CMC v porovnání s jinými metodami<sup>3), 4)</sup>. Obě tyto nevýhody je třeba přičíst na vrub nízké citlivosti vlastního UV-VIS stanovení. Při nízkých hodnotách CMC totiž nepřejde do enol-formy dostatečný počet molekul, aby došlo k razantnímu nárůstu její absorbance. Vzhledem k tomu, že přítomnost elektrolytů v roztocích tenzidů snižuje hodnotu CMC, nelze použití této metody pro měření CMC většiny tenzidů za přítomnosti elektrolytů doporučit.

Řádově vyšší citlivosti dosahují fluorescenční metody. Již Corrin a Harkins<sup>19</sup>) navrhli využití fluorimetrie pro stanovení CMC, ale ze stejných důvodů jako v případě předchozí metody není ani v tomto případě vhodné použití běžných fluoreskujících organických barviv. Organická barviva byla proto nahrazena při fluorescenčním stanovení CMC pyrenem<sup>23), 24)</sup>. Pyren je znám jako výborně fluoreskující uhlovodík, v jehož emisním (fluorescenčním) pásu lze rozlišit čtyři vibrační signály. Poměr intenzit těchto signálů je

velmi silně závislý na polaritě prostředí, v němž se pyren nachází. Při stanovení CMC se sleduje poměr intenzity prvního a třetího vibračního signálu v závislosti na koncentraci roztoku tenzidu. V oblasti CMC se tento poměr významně mění, což je využito k indikaci CMC. Jistou nevýhodou při aplikaci této metody je náročnost na experimentální vybavení, neboť je třeba použít spektrofluorimetr s takovým rozlišením, aby bylo možno jasně nalézt jednotlivé vibrační signály fluorescenčního pásu. Podle výsledků práce<sup>3)</sup> jsou hodnoty CMC stanovené touto metodou ve shodě s literárními daty a metodu lze použít téměř univerzálně na rozdíl od UV-VIS metody, která v mnoha případech selhává. Fluorescenční metoda nedala výsledek pouze v případě cetylpyridiniumchloridu, kde zřejmě sehrál negativní roli kation cetylpyridinia díky své schopnosti zhášet fluorescenci<sup>25), 26)</sup>.

## 2.3. Potenciometrie

Potenciometrie je metoda, kterou lze použít k měření koncentrace iontů v roztocích. Velmi významnou aplikací potenciometrie je měření pH. Při přímých potenciometrických metodách se množství stanovované složky ve vzorku zjišťuje na základě měření potenciálového rozdílu mezi měrnou a srovnávací elektrodou ponořených ve stanovovaném roztoku.

Potenciometrická titrace je nejvýznamnější instrumentální metoda k určování ekvivalenčního bodu při titracích acidobazických, srážecích i oxidoredukčních. Její podstatou je, že potenciál indikační elektrody, závislý na aktivitě iontů, zúčastněných na chemické reakci probíhající při titraci, se nejvýrazněji mění v okolí ekvivalenčního bodu.

Kov ponořený do roztoku vlastních iontů, získává vůči roztoku určitý potenciálový rozdíl – *elektrodotový potenciál*. Potenciál elektrody kvantitativně vystihuje Nernstův vztah:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a$$

Vyčíslením plynové konstanty R, termodynamické teploty T, Faradayovy konstanty F a převedením na dekadický logaritmus dostaneme rovnici

$$E = E^0 + \frac{0,058}{z} \cdot \log a$$

kde: z je počet vyměněných elektronů,

a je aktivita iontů v roztoku

$E^0$  je standardní elektrodotový potenciál reakce

Nernstův vztah  $E = f(\log a)$  je rovnicí přímky a udává, že

- potenciál kovové elektrody v roztoku vlastních iontů je lineární funkcí logaritmu jejich aktivity
- změna aktivity jednomocného iontu v roztoku o jeden řád vyvolá změnu potenciálu elektrody při laboratorní teplotě o 0,058 V.

Potenciál elektrody není možné přímo měřit, proto se do stanovovaného roztoku spolu s indikační elektrodou vkládá ještě elektroda srovnávací, která spolu s indikační elektrodou vytvoří elektrochemický článek. Jeho elektromotorické napětí jakožto potenciálový rozdíl obou elektrod se vhodným přístrojem měří.

Tabulka 1: Standardní potenciály redoxních systémů

Reakce	$E^0$ [V]
$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$	+1,61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,52
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,30
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	+0,54
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36
<b><math>2H^+ + 2e \rightarrow H_2</math></b>	<b>0,00</b>
$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0,40
$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76

### Druhy elektrod:

Mezi nejdůležitější *indikační (měrné) elektrody*, jejichž elektrodový potenciál je dán Nernstovým vztahem, patří elektroda skleněná, stříbrná a platinová.

Potenciál *srovnávacích (referenčních) elektrod* je stálý, nezávislý na složení roztoku a na jeho změnách. Nejlepšími a nejčastěji používanými srovnávacími elektrodami jsou kalomelová elektroda a argentschloridová elektroda.

Zvláštním typem indikačních elektrod jsou iontově selektivní elektrody, tzv. selektrody, které se používají pro přímá zjišťování koncentrace kationtů, jako např.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  aj. nebo aniontů, např.  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$  aj. Tuhá membrána je ve formě destičky přímo z příslušného elektroaktivního materiálu (např.  $Ag_2S$ ) nebo je tento materiál zafixován v inertním organickém nosiči (např. PVC). Kapalná membrána je tvořena porézní destičkou napájenou kapalným měničem iontů nebo vhodným komplexem.

Zvláštním případem jsou tzv. potahované elektrody, u kterých je membrána v přímém styku s kovovým nosičem, tedy bez vnitřního roztoku.<sup>27)</sup>

### 2.2.1. Iontově selektivní elektrody

Iontově selektivní elektrody bývají také nazývány elektrodami membránovými, protože jejich klíčovým konstrukčním prvkem je polopropustná membrána. Tato membrána je průchodná pouze pro jeden druh iontů, například pro vodíkové kationty. Jestliže takovou membránou oddělíme dva roztoky o různém pH a tím i o různé aktivitě (koncentraci) vodíkových kationtů, dojde k vyrovnání těchto aktivit difuzí vodíkových kationtů přes membránu. Protože je však membrána nepropustná pro anionty, vytvoří se v koncentrovanějším roztoku přebytek záporných nábojů. Jakmile tato situace nastane, bude transport vodíkových kationtů přes membránu stále více bržděn elektrostatickým působením opačných nábojů na vnější a vnitřní straně membrány. To znamená, že po nějakém čase se difuze iontů přes membránu zastaví a na membráně dojde k ustavení rovnováhy, která je charakterizována Donnanovým potenciálem –  $\varphi_D$ . Hodnota tohoto potenciálu je přímo měřitelná a závisí na aktivitách vodíkových kationtů na vnější straně membrány –  $a_1$  a vnitřní straně membrány –  $a_2$  vztahem:

$$\varphi_D = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2},$$

kde význam symbolů  $R$ ,  $T$ ,  $F$  a  $z$  je stejný jako v Nernstově rovnici (pro vodíkové kationty je samozřejmě  $z = 1$ ). Pokud budeme aktivitu iontů na jedné straně membrány (např. aktivitu  $a_2$ ) držet konstantní, bude za konstantní teploty záviset Donnanův potenciál dané membrány pouze na aktivitě iontů na druhé straně membrány. Toho lze pochopitelně využít ke zjišťování změn aktivit určitého druhu iontů vně membrány měřením Donnanova potenciálu na této membráně, což je zároveň princip na kterém jsou založeny iontově selektivní elektrody.

Vlastní iontově selektivní elektroda je tvořena membránou a dalšími součástmi. Celkový potenciál elektrody je pak součtem potenciálu na membráně a potenciálů ostatních součástí elektrody. Potenciály ostatních součástí elektrody jsou konstantami nezávislými na měřené aktivitě iontů procházejících membránou. Jestliže bude i aktivita  $a_2$  konstantou, můžeme pro potenciál iontově selektivní elektrody –  $E_{ISE}$  sestavit vztah podobný Nernstově rovnici:



$$E_{ISE} = konst. + \frac{RT}{zF} \ln a_1,$$

v němž *konst.* - zahrnuje již zmíněné konstantní potenciály elektrodových součástí a člen s konstantní aktivitou  $a_2$ ,  $a_1$  – je aktivita iontů procházejících membránou a význam ostatních symbolů je stejný jako v Nernstově rovnici.<sup>28)</sup>

## 2.4. Stanovení CMC pomocí iontově selektivní elektrody

Zásadní rozvoj ve využití iontově selektivních elektrod pro stanovení tenzidů nastal v sedmdesátých a osmdesátých letech minulého století, kdy se objevila řada odborných prací, např.<sup>29), 30)</sup> na toto téma. První přehledné práce o iontově selektivních elektrodách na tenzidy se objevují počátkem osmdesátých let<sup>31), 32)</sup>. V citovaných pracích jde především o analytické využití elektrod ke stanovení koncentrací tenzidů v roztocích. Tehdy používané elektrody byly většinou připravovány přímo v laboratoři potažením kovu vhodnou plastovou membránou, v níž byl rozpuštěn určitý typ tenzidu. Strana membrány přiléhající ke kovu představovala stranu s konstantní aktivitou tenzidu, druhá strana membrány, která byla při měření v kontaktu se studovaným roztokem, představovala stranu, na níž se aktivita tenzidu mění v závislosti na aktivitě částic tenzidu v roztoku. Na analogickém principu jsou dodnes vyráběny komerční iontově selektivní elektrody na tenzidy. Podobná komerčně vyráběná elektroda byla použita i v této práci.

Zatímco přehledná práce<sup>32)</sup> se zabývá výhradně analytickým využitím těchto elektrod, zmiňují se Birch a Cockroft<sup>31)</sup> již o jejich využití ke stanovení CMC. Významnou prací na tomto poli se stala publikace Palepu a spol.<sup>33)</sup>, která popisuje měření CMC tenzidů a termodynamických charakteristik micelizace. K tomu využívá galvanických článků tvořených iontově selektivní elektrodou ve spojení s vhodně volenými elektrodami referentními. Vývoj v konstrukci iontově selektivních elektrod i nadále pokračuje<sup>34)</sup>. Často jsou tyto elektrody používány pro speciální účely v biomedicinském výzkumu<sup>35)</sup>.

Potenciál iontově selektivní elektrody na tenzidy závisí pouze na koncentraci (přesněji na aktivitě) volných molekul tenzidu v roztoku. Není proto přímo ovlivňován přítomností micel v roztoku a nezávisí na aktivitě dalších složek roztoku, zejména na aktivitě rozpuštěných elektrolytů. V důsledku toho se potenciál iontově selektivní elektrody na tenzidy mění s koncentrací pouze pod CMC. Při dosažení a následném překročení CMC již potenciál elektrody zůstává přibližně konstantní. Ve velmi malé míře může být potenciál elektrody nad CMC ovlivněn pouze změnou aktivitního koeficientu tenzidu při měnící se iontové síle roztoku, která závisí i na koncentraci micel.

Při sledování závislosti potenciálu iontově selektivní elektrody na logaritmu koncentrace tenzidu se proto při CMC objeví na této závislosti zlom. Odečtením jeho koncentrační souřadnice se získá hodnota CMC.

Přesněji by zde mělo být řečeno, že potenciál iontově selektivní elektrody na tenzidy závisí pouze na aktivitě volných iontů tenzidu, které jsou nositeli povrchově

aktivních vlastností. To znamená na aktivitě příslušných kationtů u kationických tenzidů a na aktivitě příslušných aniontů u anionických tenzidů.

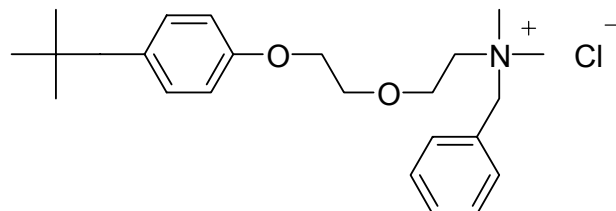
Z popsaného principu měření plyne, že jde o přímou metodu stanovení CMC, neboť do roztoku není přidána žádná pomocná látka a stanovuje se potenciál iontově selektivní elektrody proti potenciálu elektrody srovnávací. Základním požadavkem na srovnávací elektrodu u takového měření je, aby její potenciál nezávisel na aktivitě (koncentraci) kteréhokoli iontu v roztoku. Proto byla v této práci použita komerční srovnávací elektroda s kapalinovým můstkem, který byl plněn inertním elektrolytem dodávaným výrobcem elektrody.

Z dříve provedených porovnání některých metod stanovení CMC je zřejmé, že metoda využívající iontově selektivní elektrodu je ve vodných roztocích metodou univerzálně použitelnou, která netrpí žádným z nedostatků výše popsaných metod a nebylo pozorováno její selhání ani v jediném případě<sup>3)</sup>.

## **3. Praktická část**

### 3.1. Chemikálie

#### Benzethonium chlorid (Sigma)



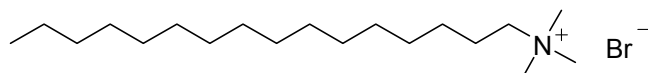
$$M_r = 448,1$$

#### Benzalkonium chlorid (Fluka)

Jednalo se o směs benzyldimethyldodecylammonium chloridu (60%) a benzyldimethyltetradecylammonium chloridu (40%).

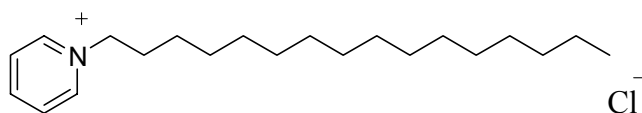
$$M_r = 351,2$$

#### Cetyltrimethylamonium bromid (*Cetrimid*) (for cosmetics, Merck)



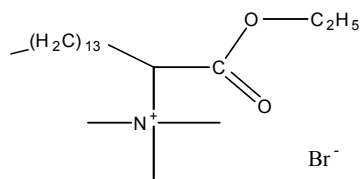
$$M_r = 364,5$$

#### Cetylpyridinium chlorid (Sigma)



$$M_r = 340,0$$

**Carbethopendecinium bromid (*Septonex*) (Slovakofarma Hlohovec)**



$M_r = 422,5$

**Chlorid sodný**

$M_r = 58,5$

### **3.2. Použité přístroje**

K navažování jsem používala analytické váhy Sartorius.

K potenciometrickému měření jsem používala ORION PerpHect meter, model 350, měrnou elektrodou byla ISE ORION 93-42, referenční elektrodou byla ORION double junction reference electrode 90-02 plněná ORION 900002 inner filling solution a ORION 900003 outer filling solution.

### 3.3. Příprava roztoků

#### 3.3.1. Příprava roztoku benzalkonium chloridu

Připravila jsem 500 ml roztoku benzalkonium chloridu o koncentraci 0,02 mol/l. Tomu odpovídá navážka 3,5400 g. Navážka se rozpustí destilovanou vodou a doplní po rysku.

#### 3.3.2. Příprava roztoku benzethonium chloridu

Připravila jsem 500 ml roztoku benzethonium chloridu o koncentraci 0,03 mol/l. Tomu odpovídá navážka 6,7210 g. Navážka se rozpustí destilovanou vodou a doplní po rysku.

#### 3.3.3. Příprava roztoku cetrimidu

Připravila jsem 500 ml roztoku cetrimidu o koncentraci 0,004 mol/l. Tomu odpovídá navážka 0,7290 g. Navážka se rozpustí destilovanou vodou a doplní po rysku.

#### 3.3.4. Příprava roztoku cetylpyridinium chloridu

Připravila jsem 500 ml roztoku cetylpyridinium chloridu o koncentraci 0,004 mol/l. Tomu odpovídá navážka 0,6800 g. Navážka se rozpustí destilovanou vodou a doplní po rysku.

#### 3.3.5. Příprava roztoku septonexu

Připravila jsem 500 ml roztoku septonexu o koncentraci 0,004 mol/l. Tomu odpovídá navážka 0,8450 g. Navážka se rozpustí destilovanou vodou a doplní po rysku.

#### 3.3.6. Příprava roztoku chloridu sodného

Pro přípravu 1000ml zásobního roztoku 5,0 mol/l NaCl je třeba 292,2 g NaCl.

Z tohoto roztoku jsem připravila jednotlivé roztoky soli o koncentraci 0,1; 0,5; 1,0 a 2,0 mol/l. Roztoky jsem připravovala do 50 ml odměrné baňky. Pro přípravu 0,1 mol/l roztoku jsem odebrala 1 ml zásobního roztoku a doplnila



destilovanou vodou po značku. Pro 0,5 mol/l roztok bylo třeba 5 ml, pro 1,0 mol/l 10 ml a pro 2,0 mol/l 20 ml zásobního roztoku.

### 3.4. Provedení pokusů

3.4.1. Měření potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu, benzethonium chloridu, cetrimidu, cetylpyridinium chloridu a septonexu

Připravila jsem si základní roztoky jednotlivých tenzidů:

BZAC 0,02 mol/l.

BEC 0,03 mol/l

CET 0,004 mol/l

CPC 0,004 mol/l

SEPT 0,004 mol/l

Příslušným ředěním těchto základních roztoků jsem si připravila v 50 ml odměrných baňkách série roztoků jednotlivých tenzidů, které svými koncentracemi pokrývaly okolí očekávané hodnoty CMC, a v těchto roztocích jsem měřila potenciál ISE proti srovnávací elektrodě.

3.4.2. Měření potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu, benzethonium chloridu, cetrimidu, cetylpyridinium chloridu a septonexu s přídavkem různé koncentrace chloridu sodného

Pokusy jsem prováděla opět s roztoky příslušných tenzidů, které jsem připravila postupem popsáním v předchozím odstavci. Od každého tenzidu jsem si připravila čtyři řady roztoků odstupňovaných koncentrací a ke každé řadě jsem přidávala různé množství základního roztoku soli, aby vznikly čtyři řady roztoků s koncentracemi soli 0,1; 0,5; 1,0 a 2,0 mol/l. V takto připravených roztocích jsem opět měřila potenciál ISE proti srovnávací elektrodě.

## **4. Výsledky**

## 4.1. Potenciometrie

### 4.1.1. Benzalkonium chlorid

Tabulka 2: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,001	-3,00000	394,8
2	0,002	-2,69897	420,0
3	0,003	-2,52288	431,3
4	0,004	-2,39794	431,6
5	0,005	-2,30103	429,0
6	0,006	-2,22185	426,4
7	0,007	-2,15490	424,4
8	0,008	-2,09691	423,2
9	0,009	-2,04576	422,3
10	0,010	-2,00000	421,4
11	0,013	-1,88606	418,2
12	0,014	-1,85387	416,8
13	0,015	-1,82391	415,0
14	0,016	-1,79588	414,4
15	0,017	-1,76955	413,0
16	0,018	-1,74473	412,5
17	0,020	-1,69897	411,3

Tabulka 3: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0008	-3,09691	394,7
2	0,0010	-3,00000	405,4
3	0,0020	-2,69897	425,7
4	0,0040	-2,39794	428,3
5	0,0050	-2,30103	427,9
6	0,0060	-2,22185	427,5
7	0,0070	-2,15490	426,9
8	0,0080	-2,09691	426,6
9	0,0090	-2,04576	426,2
10	0,0110	-1,95861	425,8
11	0,0120	-1,92082	425,3
12	0,0130	-1,88606	424,9
13	0,0140	-1,85387	424,7
14	0,0150	-1,82391	424,5
15	0,0160	-1,79588	423,9
16	0,0170	-1,76955	423,5
17	0,0180	-1,74473	423,2

Tabulka 4: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu s přídatkem chloridu sodného 0,5 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0004	-3,39794	357,0
2	0,0006	-3,22185	366,0
3	0,0008	-3,09691	371,7
4	0,0010	-3,00000	375,4
5	0,0020	-2,69897	378,9
6	0,0030	-2,52288	381,2
7	0,0040	-2,39794	383,0
8	0,0050	-2,30103	383,8
9	0,0060	-2,22185	384,5
10	0,0070	-2,15490	385,0
11	0,0080	-2,09691	385,5
12	0,0090	-2,04576	386,1
13	0,0100	-2,00000	386,3
14	0,0110	-1,95861	386,6
15	0,0120	-1,92082	386,8
16	0,0130	-1,88606	387,1
17	0,0140	-1,85387	387,5
18	0,0150	-1,82391	387,7
19	0,0160	-1,79588	387,8

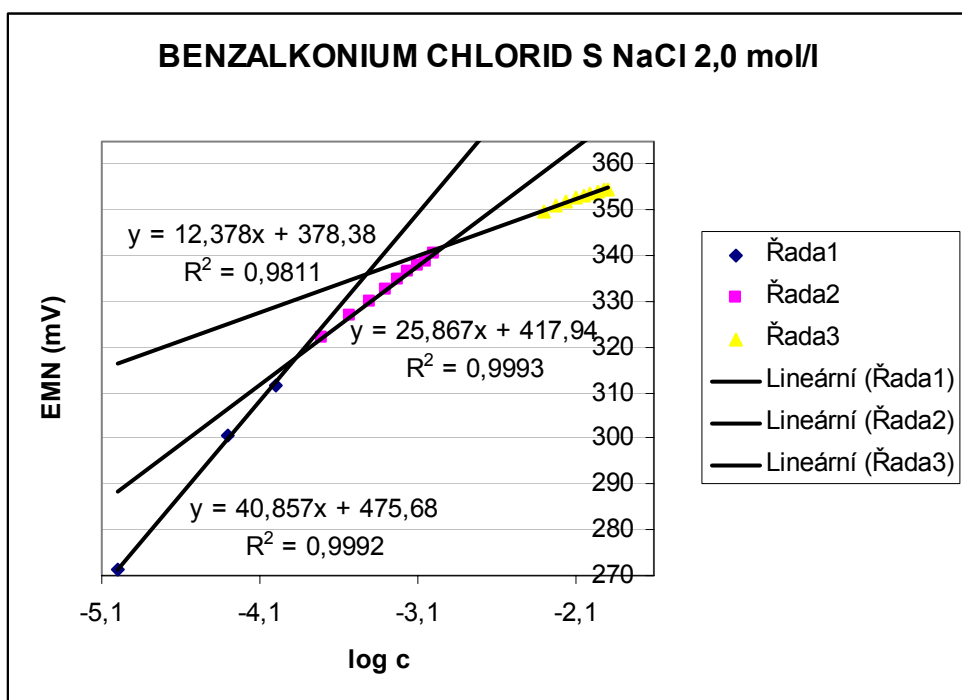
Tabulka 5: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu s přídatkem chloridu sodného 1,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00005	-4,30103	302,7
2	0,00010	-4,00000	325,6
3	0,00030	-3,52288	343,1
4	0,00050	-3,30103	349,5
5	0,00090	-3,045757	356,2
6	0,00200	-2,69897	364,7
7	0,00500	-2,30103	371,0
8	0,00600	-2,22185	372,1
9	0,00700	-2,15490	372,9
10	0,00800	-2,09691	373,6
11	0,00900	-2,04576	373,9
12	0,01000	-2,00000	374,5
13	0,01100	-1,95861	374,9
14	0,01200	-1,92082	375,2

Tabulka 6: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzalkonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	271,2
2	0,00005	-4,30103	300,6
3	0,00010	-4,00000	311,8
4	0,00020	-3,69897	322,2
5	0,00030	-3,52288	326,9
6	0,00040	-3,39794	329,9
7	0,00050	-3,30103	332,7
8	0,00060	-3,22185	334,6
9	0,00070	-3,15490	336,5
10	0,00080	-3,09691	337,7
11	0,00090	-3,045757	338,9
12	0,00100	-3,00000	340,5
13	0,00500	-2,30103	349,5
14	0,00600	-2,22185	350,9
15	0,00700	-2,15490	352,0
16	0,00800	-2,09691	352,6
17	0,00900	-2,04576	353,3
18	0,01000	-2,00000	353,7
19	0,01100	-1,95861	354,2
20	0,01200	-1,92082	354,5
21	0,01300	-1,88606	354,7

Obrázek 1: Příklad grafického vyhodnocení závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace benzalkonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l



#### 4.1.2. Benzethonium chlorid

Tabulka 7: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzethonium chloridu

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0014	-2,85387	361
2	0,0021	-2,67778	386
3	0,0028	-2,55284	408
4	0,0035	-2,45593	410
5	0,0042	-2,37675	409
6	0,0049	-2,30980	410
7	0,0056	-2,25181	410
8	0,0062	-2,20066	409
9	0,0070	-2,15490	410

Tabulka 8: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0001	-4,00000	323
2	0,0003	-3,52288	338
3	0,0005	-3,30103	347
4	0,0007	-3,15490	348
5	0,0014	-2,85387	352
6	0,0021	-2,67778	354
7	0,0028	-2,55284	356
8	0,0035	-2,45593	358
9	0,0042	-2,37675	358
10	0,0049	-2,30980	359

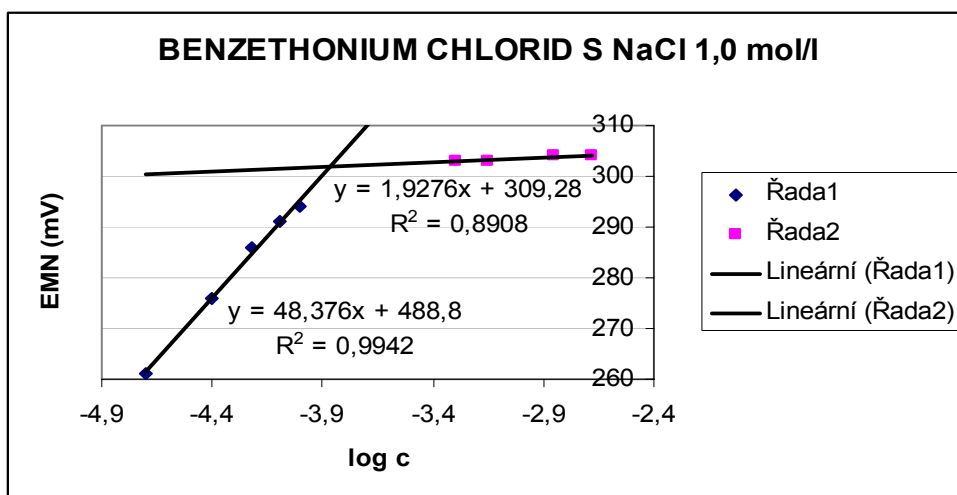
Tabulka 9: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,5 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00004	-4,39794	290
2	0,00006	-4,22185	297
3	0,00008	-4,09691	301
4	0,00010	-4,00000	311
5	0,00030	-3,52288	322
6	0,00050	-3,30103	324
7	0,00070	-3,15490	324
8	0,00140	-2,85387	325
9	0,00210	-2,67778	325
10	0,00280	-2,55284	326
11	0,00350	-2,45593	326
12	0,00420	-2,37675	327
13	0,00490	-2,30980	327

Tabulka 10: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 1,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00002	-4,69897	261
2	0,00004	-4,39794	276
3	0,00006	-4,22185	286
4	0,00008	-4,09691	291
5	0,00010	-4,00000	294
6	0,00050	-3,30103	303
7	0,00070	-3,15490	303
8	0,00140	-2,85387	304
9	0,00210	-2,67778	304

Obrázek 2: Příklad grafického vyhodnocení závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 1,0 mol/l



Tabulka 11: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,000006	-5,22185	270
2	0,000008	-5,09691	274
3	0,000010	-5,00000	279
4	0,000020	-4,69897	281
5	0,000040	-4,39794	283
6	0,000060	-4,22185	283
7	0,000080	-4,09691	285
8	0,000300	-3,52288	289
9	0,000500	-3,30103	291
10	0,001400	-2,85387	294
11	0,002100	-2,67778	296



### 4.1.3. Cetrimid

Tabulka 12: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetrimidu

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0002	-3,69897	343
2	0,0004	-3,39794	363
3	0,0006	-3,22185	373
4	0,0012	-2,92082	385
5	0,0014	-2,85387	383
6	0,0016	-2,79588	383
7	0,0018	-2,74473	384
8	0,0020	-2,69897	382

Tabulka 13: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetrimidu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	298
2	0,00005	-4,30103	303
3	0,00010	-4,00000	310
4	0,00020	-3,69897	324
5	0,00040	-3,39794	334
6	0,00060	-3,22185	336
7	0,00080	-3,09691	338
8	0,00100	-3,00000	338
9	0,00120	-2,92082	337
10	0,00140	-2,85387	336
11	0,00160	-2,79588	334
12	0,00180	-2,74473	335
13	0,00200	-2,69897	334

Tabulka 14: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetrimidu s přidavkem chloridu sodného 0,5 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00005	-4,30103	287
2	0,00010	-4,00000	295
3	0,00020	-3,69897	299
4	0,00040	-3,39794	310
5	0,00060	-3,22185	314
6	0,00080	-3,09691	315
7	0,00100	-3,00000	315
8	0,00120	-2,92082	314
9	0,00140	-2,85387	313
10	0,00160	-2,79588	313
11	0,00180	-2,74473	313
12	0,00200	-2,69897	311

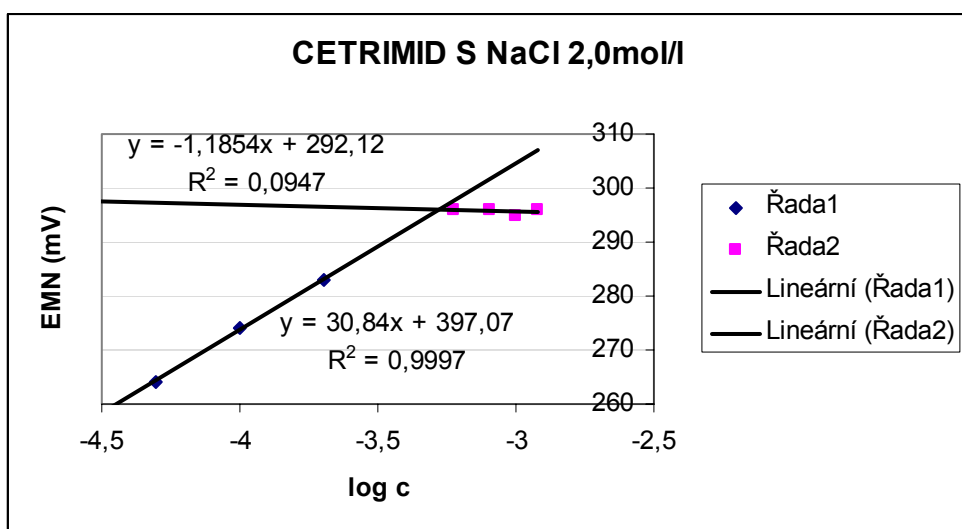
Tabulka 15: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetrimidu s přidavkem chloridu sodného 1,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	263
2	0,00005	-4,30103	279
3	0,00010	-4,00000	286
4	0,00020	-3,69897	293
5	0,00080	-3,09691	304
6	0,00100	-3,00000	305
7	0,00120	-2,92082	305
8	0,00140	-2,85387	305
9	0,00160	-2,79588	305

Tabulka 16: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetrimidu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	243
2	0,00005	-4,30103	264
3	0,00010	-4,00000	274
4	0,00020	-3,69897	283
5	0,00060	-3,22185	296
6	0,00080	-3,09691	296
7	0,00100	-3,00000	295
8	0,00120	-2,92082	296

Obrázek 3: Příklad grafického vyhodnocení závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace cetrimidu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l



#### 4.1.4. Cetylpyridinium chlorid

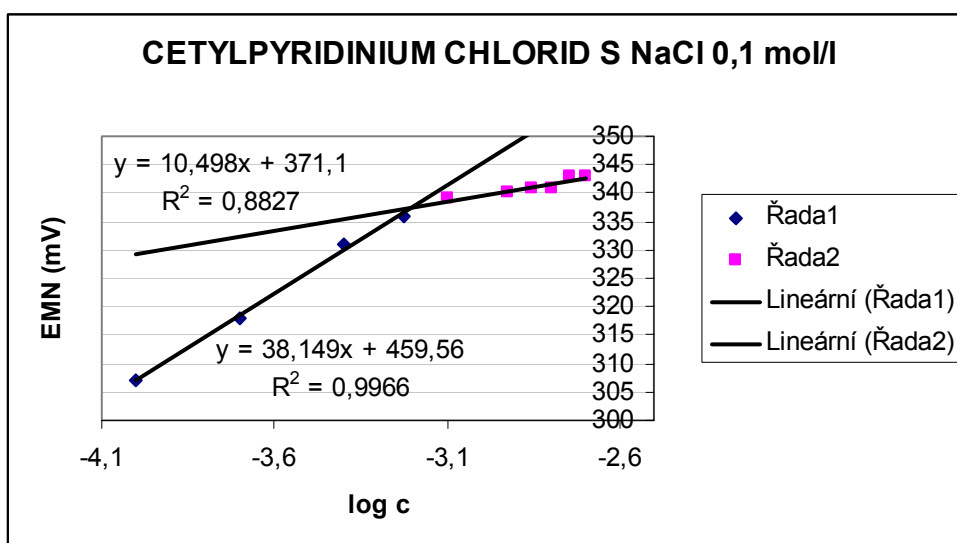
Tabulka 17: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetylpyridinium chloridu

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0006	-3,22185	370
2	0,0008	-3,09691	383
3	0,0010	-3,00000	398
4	0,0012	-2,92082	406
5	0,0014	-2,85387	411
6	0,0016	-2,79588	413
7	0,0018	-2,74473	414
8	0,0020	-2,69897	415

Tabulka 18: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetylpyridinium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0001	-4,00000	307
2	0,0002	-3,69897	318
3	0,0004	-3,39794	331
4	0,0006	-3,22185	336
5	0,0008	-3,09691	339
6	0,0012	-2,92082	340
7	0,0014	-2,85387	341
8	0,0016	-2,79588	341
9	0,0018	-2,74473	343
10	0,0020	-2,69897	343

Obrázek 4: Příklad grafického vyhodnocení závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace cetylpyridinium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l



Tabulka 19: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetylpyridinium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,5 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	269
2	0,00005	-4,30103	287
3	0,00010	-4,00000	296
4	0,00020	-3,69897	305
5	0,00040	-3,39794	311
6	0,00060	-3,22185	313
7	0,00080	-3,09691	318
8	0,00100	-3,00000	318
9	0,00120	-2,92082	318
10	0,00140	-2,85387	318
11	0,00160	-2,79588	318

Tabulka 20: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetylpyridinium chloridu s přidavkem chloridu sodného 1,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,00001	-5,00000	245
2	0,00005	-4,30103	273
3	0,00010	-4,00000	286
4	0,00020	-3,69897	296
5	0,00040	-3,39794	306
6	0,00060	-3,22185	307
7	0,00080	-3,09691	307
8	0,00100	-3,00000	309
9	0,00120	-2,92082	307
10	0,00140	-2,85387	308
11	0,00160	-2,79588	308

Tabulka 21: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích cetylpyridinium chloridu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l

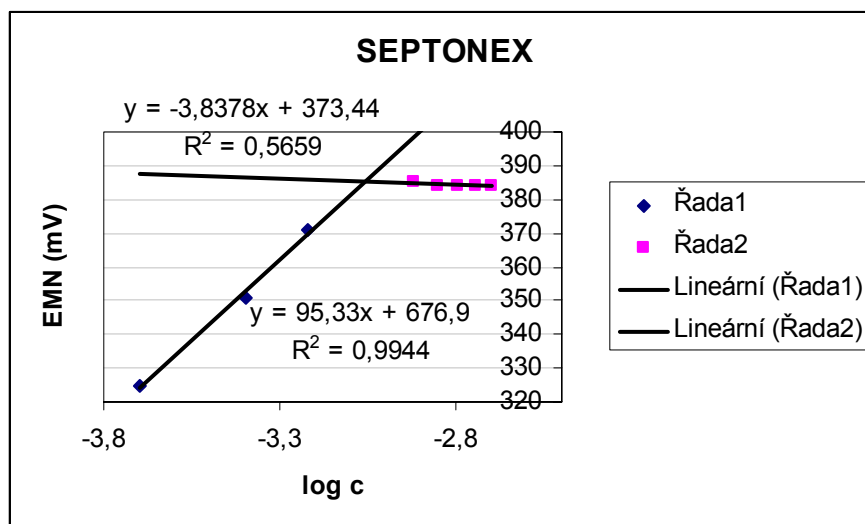
Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,000004	-5,39794	265
2	0,000006	-5,22185	268
3	0,000008	-5,09691	271
4	0,000010	-5,00000	272
5	0,000400	-3,39794	298
6	0,000600	-3,22185	298
7	0,000800	-3,09691	298

### 4.1.5. Septonex

Tabulka 22: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích septonexu

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0002	-3,69897	325
2	0,0004	-3,39794	351
3	0,0006	-3,22185	371
4	0,0012	-2,92082	385
5	0,0014	-2,85387	384
6	0,0016	-2,79588	384
7	0,0018	-2,74473	384
8	0,0020	-2,69897	384

Obrázek 5: Příklad grafického vyhodnocení závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace septonexu



Tabulka 23: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích septonexu s přidavkem chloridu sodného 0,1 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,0001	-4,00000	303
2	0,0002	-3,69897	313
3	0,0004	-3,39794	319
4	0,0010	-3,00000	327
5	0,0012	-2,92082	328
6	0,0014	-2,85387	329
7	0,0016	-2,79588	329
8	0,0018	-2,74473	328
9	0,0020	-2,69897	330

Tabulka 24: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích septonexu s přidavkem chloridu sodného 0,5 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,000004	-5,39794	272
2	0,000006	-5,22185	278
3	0,000008	-5,09691	285
4	0,000010	-5,00000	290
5	0,000050	-4,30103	297
6	0,000100	-4,00000	298
7	0,000200	-3,69897	301
8	0,000400	-3,39794	301
9	0,000600	-3,22185	302
10	0,000800	-3,09691	303
11	0,001000	-3,00000	306
12	0,001200	-2,92082	306
13	0,001400	-2,85387	306

Tabulka 25: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích septonexu s přidavkem chloridu sodného 1,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,000002	-5,69897	260
2	0,000004	-5,39794	271
3	0,000006	-5,22185	274
4	0,000008	-5,09691	277
5	0,000010	-5,00000	280
6	0,000050	-4,30103	287
7	0,000100	-4,00000	289
8	0,000200	-3,69897	293
9	0,000400	-3,39794	295
10	0,000600	-3,22185	295

Tabulka 26: Naměřené hodnoty potenciálu v roztocích septonexu s přidavkem chloridu sodného 2,0 mol/l

Číslo vzorku	koncentrace c (mol/l)	log c	potenciál EMN (mV)
1	0,000001	-6,00000	220
2	0,000002	-5,69897	239
3	0,000004	-5,39794	256
4	0,000006	-5,22185	270
5	0,000100	-4,00000	288
6	0,000200	-3,69897	288
7	0,000400	-3,39794	288
8	0,000600	-3,22185	288



## 4.2. Kritické micelární koncentrace

Tabulka 27: CMC jednotlivých tenzidů při různé koncentraci NaCl v roztoku tenzidu

Tenzid	CMC čistého tenzidu (mol/l)	CMC tenzid + NaCl 0,1 (mol/l)	CMC tenzid + NaCl 0,5 (mol/l)	CMC tenzid + NaCl 1,0 (mol/l)	CMC tenzid + NaCl 2,0 (mol/l)
BZAC 1	0,003164	0,002244	0,000987	0,000128	0,000141
BZAC 2	0,012650	0,011380	0,007230	0,002670	0,001170
BEC	0,002596	0,000507	0,000286	0,000136	0,0000097
CET	0,000930	0,000886	0,000682	0,000601	0,000528
CPC	0,001293	0,000632	0,000350	0,000342	0,000255
SEPT	0,000871	0,000704	0,000012	0,000012	0,000012

### 4.3. Závislost CMC na c(NaCl)

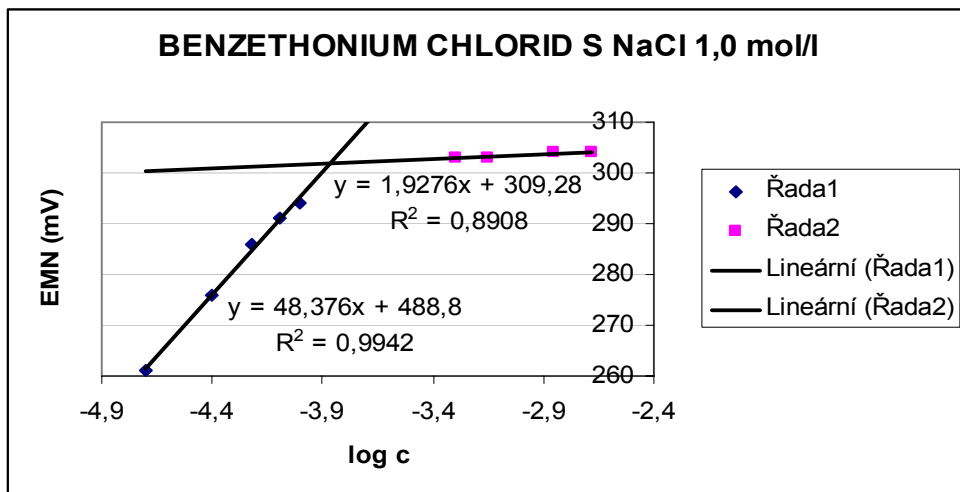
Závislost CMC na c(NaCl) jednotlivých tenzidů jsem prokládala čtyřmi matematickými funkcemi – logaritmickou, mocninnou, exponenciální a polynomem druhého stupně. Přehled těchto závislostí uvádí tabulka 28.

Tabulka 28: Regresní rovnice a koeficienty determinace pro jednotlivé typy funkcí prokládané závislostmi CMC na c(NaCl)

Tenzid	Typ závislosti CMC na koncentraci NaCl v roztoku tenzidu			
	Logaritmická	Mocninná	Exponenciální	Polynom 2
BZAC 1	$y = -0,0035\ln(x) + 0,0036$ R2 = 0,9629	$y = 0,0002x^{-1,0255}$ R2 = 0,8476	$y = 0,0123e^{-1,2347x}$ R2 = 0,9738	$y = 0,004x^2 - 0,0138x + 0,0128$ R2 = 0,9978
BZAC 2	$y = -0,0008\ln(x) + 0,0004$ R2 = 0,9489	$y = 0,0026x^{-0,7428}$ R2 = 0,8737	$y = 0,0022e^{-1,6532x}$ R2 = 0,7935	$y = 0,0015x^2 - 0,0044x + 0,0029$ R2 = 0,9799
BEC	$y = -0,0001\ln(x) + 0,0002$ R2 = 0,9796	$y = 0,0002x^{-0,5648}$ R2 = 0,9501	$y = 0,0009e^{-1,3251x}$ R2 = 0,6958	$y = 0,0011x^2 - 0,0031x + 0,0017$ R2 = 0,6067
CET	$y = -0,0001\ln(x) + 0,0006$ R2 = 0,9984	$y = 0,0006x^{-0,172}$ R2 = 0,9987	$y = 0,0009e^{-0,2806x}$ R2 = 0,8788	$y = 0,0002x^2 - 0,0005x + 0,0009$ R2 = 0,9865
CPC	$y = -0,0001\ln(x) + 0,0003$ R2 = 0,9416	$y = 0,0003x^{-0,2908}$ R2 = 0,9613	$y = 0,0008e^{-0,6443x}$ R2 = 0,6624	$y = 0,0005x^2 - 0,0013x + 0,001$ R2 = 0,742
SEPT	$y = -0,0002\ln(x) + 5E-05$ R2 = 0,8054	$y = 1E-05x^{-1,4242}$ R2 = 0,8054	$y = 0,0003e^{-2,1025x}$ R2 = 0,5624	$y = 0,0006x^2 - 0,0015x + 0,0008$ R2 = 0,9162

#### 4.4. Příklad vyhodnocení měřených závislostí

Obrázek 6: Příklad vyhodnocení závislosti potenciálu na koncentraci benzethonium chloridu s přidavkem chloridu sodného 0,1mol/l



Graf závislosti potenciálu na logaritmu koncentrace obsahuje dvě oblasti. V první oblasti vykazuje potenciál nárůst, což odpovídá vzrůstající, podkritické koncentraci tenzidu, tedy koncentraci, při které se ještě netvoří micely. Druhá oblast je přibližně rovnoběžná s osou x. Tvoří se micely a koncentrace volného tenzidu již neroste. Experimentální hodnoty v první i ve druhé oblasti byly metodou nejmenších čtverců proloženy regresními přímkami. Průsečík obou přímek, jehož koncentrační souřadnice značí CMC, byl pak vypočítán z obou regresních rovnic.

Výpočet CMC ze zobrazených rovnic regrese:

$$1,9276x + 309,28 = 48,376x + 488,8$$

$$x = -3,864934$$

$$\log c = -3,864934$$

$$c = 0,000136 \text{ mol/l}$$

Nalezená hodnota CMC benzethonium chloridu s NaCl 0,1mol/l je 0,000136 mol/l.

## 4.5. Opakovatelnost měření

Pro ověření opakovatelnosti měření CMC zvolenou metodou bylo provedeno šest opakovaných měření CMC (včetně přípravy roztoků) u čistého benzalkonium chloridu, který má dvě hodnoty CMC. Tyto výsledky jsou shrnuty v tabulce 29.

Tabulka 29: Kritické micelární koncentrace benzalkonium chloridu (CMC1 a CMC2) získané z opakovaných měření

	CMC1 x 10 <sup>3</sup>	CMC2 x 10 <sup>2</sup>
1	2,735	0,963
2	2,936	1,098
3	3,103	1,244
4	3,098	1,189
5	3,112	1,334
6	3,101	0,88

Průměrné hodnoty: CMC1 =  $3,014 \cdot 10^{-3}$  mol/l; CMC2 =  $1,118 \cdot 10^{-2}$  mol/l

Směrodatné odchylky průměru: s (CMC1) =  $0,139 \cdot 10^{-3}$  mol/l; s (CMC2) =  $0,157 \cdot 10^{-2}$  mol/l

Odchyly výsledků jednotlivých pokusů od průměru jsou malé, o čemž svědčí hodnoty směrodatných odchylek, proto byla metoda vyhodnocena jako vhodná ke spolehlivému zjišťování CMC.

## **5. Diskuse a závěr**

V této rigorózní práci byly stanoveny hodnoty CMC pěti kationických tenzidů a dále bylo studováno ovlivnění těchto hodnot různými koncentracemi chloridu sodného. K uvedeným měřením bylo použito potenciometrie s iontově selektivní elektrodou. Volba této metody není náhodná a vyplývá z pozorování uskutečněných rámci rigorózní práce J. Opravilové<sup>3)</sup>, která porovnávala tři instrumentální metody stanovení CMC v přítomnosti elektrolytů. Z této práce vyplývá, že právě potenciometrie s iontově selektivní elektrodou je pro měření CMC v přítomnosti elektrolytů metodou nejvhodnější, protože poskytuje spolehlivé výsledky patrně právě díky selektivní odezvě elektrody, která není ovlivněna jinými složkami roztoku. Další dvě metody (UV-VIS spektrofotometrie, fluorimetrie) nebyly v některých případech pro měření CMC za přítomnosti silného elektrolytu použitelné.

Nejprve byla ověřována opakovatelnost měření s iontově selektivní elektrodou. K tomu byly použity roztoky BZAC. Jak je vidět z výsledků, dosažená přesnost naměřených hodnot CMC je velmi dobrá. Vyhodnocením naměřených závislostí byly získány dvě hodnoty CMC. To není nikterak překvapující skutečnost, neboť BZAC je směsí dvou tenzidů. Použitý BZAC byl směsí benzyldimethyldodecylammonium chloridu (60%) a benzyldimethyltetradecylammonium chloridu (40%). V takovém případě odpovídá nižší hodnota CMC benzyldimethyltetradecylammonium chloridu a vyšší hodnota CMC benzyldimethyldodecylammonium chloridu.

Získané hodnoty CMC jsou porovnány s literárními daty. Literatura ovšem často uvádí značné množství velmi odlišných hodnot CMC pro jediný tenzid. Pro porovnání jsou proto vybrány pokud možno nejnovější naměřené hodnoty, případně hodnoty, které lze považovat za spolehlivé. Spolehlivost starších literárních dat hodnotí rozsáhlé tabulky<sup>15)</sup>. Pro odhad spolehlivosti novějších dat je brána v potaz zejména použitá metoda. To znamená, že přednost byla dávana údajům získaným pomocí potenciometrie s iontově selektivními elektrodami, případně fluorimetrickou metodou (s výjimkou cetylpyridinium chloridu) před metodami ostatními. V případě hodnot CMC ovlivněných přítomností chloridu sodného v roztocích nebyla v literatuře srovnatelná data nalezena, proto v těchto případech porovnání s literárními hodnotami chybí. Ze srovnání naměřených hodnot CMC v roztocích bez chloridu sodného s literárními daty vyplývá v zásadě dobrá shoda. Nižší hodnoty naměřené v případě jednotlivých složek BZAC jsou logické. V případě roztoku BZAC totiž dochází k vzájemnému ovlivňování obou komponent (benzyldimethyldodecylammonium chloridu a benzyldimethyltetradecylammonium chloridu). Roztoky tenzidů jsou roztoky elektrolytů, proto působí vzájemné snížení hodnot

CMC, čemuž naměřené hodnoty kvalitativně odpovídají. Zajímavá je situace v případě benzethonium chloridu. V literatuře byly nalezeny dvě různé hodnoty CMC, přičemž naměřená hodnota se nachází mezi nimi. Tato naměřená hodnota se přitom prakticky shoduje s hodnotou naměřenou pomocí potenciometrie s iontově selektivními elektrodami v práci Švátorové<sup>36)</sup> o několik let dříve i s hodnotou získanou fluorimetrickým měřením<sup>3)</sup>. Poměrně značný rozdíl literární a naměřené hodnoty CMC pro cetylpyridinium chlorid se mi nepodařilo uspokojivě vysvětlit, ačkoli jsem svou hodnotu ověřila provedením tří paralelních experimentů zvolenou metodou.

Literatura<sup>11)</sup> uvádí, že CMC závisí především na chemické struktuře tenzidu (zejména na délce hydrofobního řetězce), na teplotě a na látkách přidaných do roztoku. Vliv solí by měl být tím výraznější, čím má tenzid delší hydrofobní řetězec a čím je vyšší koncentrace soli. Podle<sup>11)</sup> může přídavek soli do roztoku tenzidu způsobit až řádové změny hodnot CMC. Tento výrazný kvalitativní vliv na CMC potvrzují data naměřená v této rigorózní práci, neboť byly v některých případech zjištěny skutečně řádové změny CMC. Poněkud komplikovanější je ovšem kvantitativní vyhodnocení působení chloridu sodného na CMC tenzidů s ohledem na délku jejich hydrofobního řetězce. Největší pokles CMC byl zaznamenán u SEPT, dále postupně pro BEC, CPC, CET. V případě BZAC je třeba mít na paměti vzájemné ovlivnění obou tenzidů v roztoku, proto je tento tenzid posuzován zvlášť. Velmi prudký pokles CMC vlivem přídavku chloridu sodného k roztoku SEPT je překvapující a je v porovnání s poklesem u ostatních tenzidů anomální. Příčiny této anomálie by se mohly stát předmětem dalších studií. Pokles vlivu chloridu sodného na CMC v řadě tenzidů BEC, CPC, CET je již logický. BEC má nejdelší hydrofobní řetězec, i když je jeho kostra přerušena dvěma etherovými můstky. Avšak celkový počet atomů uhlíku v molekule je ze všech studovaných tenzidů nejvyšší právě u BEC (24) a svou významnou roli zřejmě hraje i benzylová skupina vázaná na kvartérní uhlík. Větší vliv elektrolytu na CMC u CPC v porovnání s CET má dva důvody. Prvním z nich je, že CPC má v postranním řetězci o dva uhlíky více. Druhý z nich je patrně významnější. Jde o vliv protiiontu. Protiiontem u CPC je chloridový anion. Přídavek chloridových iontů v podobě chloridu sodného má pak přímý vliv na zvýšení iontové síly a dielektrické konstanty prostředí bez významného vlivu na iontovou atmosféru micel. V případě CET má přídavek chloridu sodného za následek nejprve výměnu části bromidových iontů v iontové atmosféře micel za ionty chloridové. To zmenšuje vzestup dielektrické konstanty prostředí a následně i míru vlivu přidaného elektrolytu na hodnotu CMC. Proto je snížení CMC u

CET menší než u CPC. To odpovídá i vzájemnému postavení chloridového a bromidového iontu v Hoffmeisterových řadách, tedy vyšší vysolovací schopnosti iontu chloridového.

Naměřené závislosti CMC na koncentraci chloridu sodného jsem se pokusila korelovat čtyřmi typy matematických funkcí: mocninnou funkcí, exponenciální funkcí, logaritmickou funkcí a polynomem druhého stupně. Z výsledků je zřejmé, že nejlepší korelace bylo dosaženo při použití logaritmické funkce, případně funkce mocninné. Exponenciální funkce selhává ve všech případech a polynom druhého stupně modeluje na korelované závislosti lokální minimum, které ovšem nemá oporu v experimentálních datech. Nevýhodou logaritmické i mocninné funkce je nutnost vyloučit hodnotu CMC při nulové koncentraci chloridu sodného, tedy hodnotu CMC tenzidu bez přídavku elektrolytu. Logaritmická funkce se osvědčila již dříve De Vijlderovi<sup>37)</sup> při korelaci závislosti kritické agregační koncentrace (CAC) oranže IV na koncentraci přidaného elektrolytu. Tuto shodu v použitelnosti logaritmické funkce ke korelaci podobných dat lze považovat za povzbudivou. Přitom je zajímavé, že ani velmi sofistikované učebnice, například<sup>11)</sup>, se vůbec nezabývají matematickým tvarem takovýchto závislostí.

Závěry:

1. Bylo opět prokázáno, že potenciometrie s iontově selektivní elektrodou je velmi vhodnou metodou pro měření CMC kationických tenzidů v přítomnosti elektrolytů.
2. Byla ověřena opakovatelnost měření zvolenou metodou.
3. Získaná experimentální data ukazují významný vliv chloridu sodného na CMC použitých kationických tenzidů. Míru tohoto vlivu je třeba posuzovat s ohledem na strukturu tenzidu, zvláště pokud jde o délku hydrofobního řetězce a celkový počet atomů uhlíku v molekule tenzidu, a s ohledem na vysolovací schopnost protiiontu daného tenzidu a použitého elektrolytu.
4. Pro korelaci závislosti CMC na koncentraci chloridu sodného se nejlépe osvědčila funkce logaritmická, případně funkce mocninná.



## **6. Literatura**

1. Kubíček V., Němcová K.: *Dyes and Pigments* 68 (2006), 183-189.
2. Schick M. J. (ed.): *Nonionic surfactants: Physical chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1987.
3. Opravilová J.: Rigorózní práce, katedra farmaceutické technologie, Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové, 2002.
4. Šmerdová J.: Diplomová práce, katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové, 2006.
5. Vojuckij S.: *Kurs koloidní chemie*, SNTL Praha 1984.
6. Atkins P. W.: *Physical Chemistry*, 6th edition, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokyo 2001.
7. Israelachvili J.: *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London 1991.
8. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B. I., Isemura T.: *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties*, Academic Press, London 1963.
9. Myers D.: *Surfactant Science and Technology*, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2006.
10. Zana R. (ed.): *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies: Micelles, Microemulsions, Vesicles and Lyotropic Phases*, CRC Press, London, New York, Singapore, Melbourne 2005.
11. Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B.: *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2003.
12. Lindman B., Wennerström H.: *Topics in Current Chemistry*, Vol. 87, Springer-Verlag, Germany 1980, p. 8.
13. Linfield W. M. (ed.): *Anionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, 1976.
14. Cross J., Singer E. J. (eds.): *Cationic Surfactants, Analytical and Biological Evaluation*, Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1994.
15. Mukerjee P., Mysels K. J.: *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, National Standard Reference Data Series, vol. 36, NBS, USA 1998.
16. Myers D.: *Surfaces, Interfaces and Colloids*, 2nd edition, Wiley-VCH, New York, 1999.
17. Martin A. N., Swarbrick J., Cammarata A.: *Physical Pharmacy*, 2nd edition, Lea and Febiger, Philadelphia, 1970.
18. Mandal A. B., Wang L., Brown K., Verall R. E.: *J. Colloid. Interfac. Sci.* 161 (1993), 292-298.
19. Corrin M. L., Harkins W. D.: *J. Chem. Phys.* 14 (1946), 641.

20. Mukerjee P., Mysels K. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955), 2937-2943.
21. Mishra A., Behera R. K., Mishra B. K., Behera G. B.: *J. Photoch. Photobiol. A: Chemistry* 121 (1999), 63-73.
22. Shoji N., Ueno M., Meguro K.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 53 (1976), 165-167.
23. Ohyashiki T., Mohri T.: *Chem. Pharm. Bull.* 31 (1983), 1296-1300.
24. Mathur M. A., Drescher B., Scranton A. B., Klier J.: *Spectroscopy* 15 (2000), 36-42.
25. Pandey S., Acree W. E., Fetzer J. C.: *Talanta* 45 (1997), 39-45.
26. Wade D. A., Tucker S. A.: *Talanta* 53 (2000), 571-578.
27. Karlíček R. a kol.: *Analytická chemie pro farmaceuty*, Karolinum, Praha 1998, str. 242 – 243.
28. Robinson R. A., Stokes R. H.: *Electrolyte Solutions*, 2nd revised edition, Dover Publication, Dover, London 2002.
29. Anghel D. F., Popescu G., Ciocan N.: *Microchim. Acta* 72 (1977), 639-650.
30. Vytrás K.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 42 (1977), 3168-3174.
31. Birch B. J., Cockroft R. N.: *Ion-Selective Electrode Rev.* 3 (1981), 1-41.
32. Selig W.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 312 (1982), 419-427.
33. Palepu R., Hall D. G., Wyn-Jones E.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1991), 1535-1538.
34. Mahajan R. K., Shaheen A.: *J. Colloid. Interfac. Sci.* 326 (2008), 191-195.
35. Reis S., Moutinho C. G., Matos C., De Castro B., Gameiro P., Lima J. L. F. C.: *Anal. Biochem.* 334, (2004), 117-126.
36. Švátarová M.: *Diplomová práce, katedra biofyziky a fyzikální chemie, Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové, 2000.*
37. De Vijlder M.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 82 (1986), 2377-2383.