

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra Analytické chemie

Využití iontově-selektivních elektrod ke stanovení tenzidů

Barbora Indruchová

Bakalářská práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Barbora Indruchová**
Osobní číslo: **C17012**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Využití iontově-selektivních elektrod při stanovení tenzidů**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši na téma tenzidy, která bude zahrnovat základní klasifikaci a přehled metod jejich stanovení s důrazem na využití elektroanalytických metod, zejména pak potenciometrických titrací.
2. V experimentální části připravte indikační elektrodu typu „coated-wire“, se kterou ověřte možnosti stanovení vybraných tenzidů pomocí potenciometrické titrace.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Mikysek, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Milan Sýs, Ph.D.**
Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **5. února 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2020

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2. 7. 2020

Barbora Indruchová

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Tomáši Mikyskovi Ph.D., za odborné rady a připomínky k bakalářské práci, a především za projevenou ochotu a trpělivost.

Dále bych na tomto místě chtěla poděkovat všem učitelům a profesorům, kteří mě kdy učili za předané znalosti a vědomosti.

Velký dík patří také mé rodině za psychickou podporu projevenou nejen při psaní této práce, ale také za dobu celého studia.

Děkuji Bohu za svůj život a za tento svět.

Anotace:

Tato bakalářská práce je zaměřena na potenciometrické stanovení tenzidů. Teoretická část se zabývá klasifikací tenzidů a různými metodami jejich stanovení, především tedy potenciometrickou titrací konkrétních druhů tenzidů. Jsou zde zmíněny také elektrody používané při stanovení tenzidů. V experimentální části je popsána příprava vzorků, postupy měření, zpracování naměřených dat a výsledné obsahy modelových i neznámých tenzidů ve vzorcích.

Klíčová slova:

Tenzidy, Potenciometrická titrace, Uhlíková pastová elektroda

Annotation:

This bachelor thesis is focused on the potentiometric determination of surfactants. The theoretical part deals with the classification of surfactants and various methods of their determination, especially the potentiometric titration of specific types of surfactants. Electrodes used in the determination of surfactants are also mentioned here. The experimental part describes the preparation of samples, measurement procedures, processing of measured data and the resulting contents of model and unknown surfactants in the samples.

Key words:

Surfactants, Potentiometric titration, Carbon paste electrode

Obsah

| | |
|--|----|
| Úvod..... | 9 |
| 1. Tenzidy | 10 |
| 1.1. Co to jsou tenzidy?..... | 10 |
| 1.2. Použití tenzidů..... | 10 |
| 1.3. Biodegradabilita tenzidů | 11 |
| 2. Rozdělení tenzidů | 12 |
| 2.1. Aniontové tenzidy | 12 |
| Karboxyláty | 12 |
| Sulfonáty | 13 |
| Ostatní aniontové tenzidy | 14 |
| 2.2. Kationtové tenzidy | 14 |
| 2.3. Amfoterní tenzidy | 15 |
| 2.4. Neiontové tenzidy | 15 |
| Tenzidy na bázi glykosidů | 17 |
| 2.5. Další druhy tenzidů | 17 |
| Gemini tenzidy..... | 17 |
| Polymerní tenzidy | 18 |
| 3. Metody stanovení tenzidů..... | 19 |
| 3.1. Potenciometrie..... | 19 |
| Potenciometrická stanovení | 19 |
| Potenciometrická titrace tenzidů..... | 21 |
| Indikační elektrody používané při potenciometrické titraci tenzidů | 22 |
| 4. Další metody stanovení tenzidů..... | 24 |
| 4.1. Titrační metody | 24 |
| Dvoufázová titrace..... | 24 |
| 4.2. Chromatografie | 25 |

| | |
|--|----|
| Stanovení tenzidů..... | 26 |
| 4.3. Spektrofotometrie..... | 26 |
| Stanovení tenzidů..... | 27 |
| 4.4. Kapilární zónová elektroforéza..... | 27 |
| Stanovení tenzidů..... | 28 |
| 4.5. Voltametrie a polarografie..... | 28 |
| Voltametrie..... | 28 |
| Polarografie..... | 29 |
| Stanovení tenzidů..... | 30 |
| 5. Experimentální část..... | 31 |
| 5.1. Pomůcky a chemikálie..... | 31 |
| Chemikálie..... | 31 |
| Pomůcky..... | 31 |
| 5.2. Postup..... | 33 |
| Příprava roztoků..... | 33 |
| Příprava elektrody..... | 34 |
| Standardizace roztoků..... | 34 |
| Stanovení tenzidů ve vzorcích..... | 35 |
| 5.3. Výsledky a diskuze..... | 36 |
| Standardizace roztoků..... | 36 |
| Stanovení tenzidů ve vzorcích..... | 39 |
| 6. Závěr..... | 48 |
| 7. Seznam použitých zkratk..... | 49 |
| 8. Seznam grafů..... | 49 |
| 9. Seznam obrázků..... | 50 |
| 10. Seznam použité literatury..... | 51 |

Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením tenzidů, a protože se s těmito látkami setkáváme téměř na každém kroku jejich analýza je velmi důležitá. Ale nejprve bychom se mohli podívat trochu do historie, jak to vlastně všechno začalo.

Člověk už od pradávna má tendenci sebe a vše okolo sebe umývat, pravda v některých dobách nebyla čistota příliš populární, ale tyto časy nyní nechme stranou. Kdysi dávno se lidé myli pouze vodou a protože, když chcete něco umýt pouze vodou, jde to obvykle velmi špatně, nějaká chytrá hlavička objevila mýdlo. No ono to ještě nebylo mýdlo tak jak ho známe teď, ale trochu to pěnilo a lépe se s tím umývalo, a to bylo to hlavní. První záznamy naznačují, že se staří Egypťané někdy okolo roku 1550 před naším letopočtem pravidelně koupali a využívali směs rostlinných olejů nebo živočišných tuků se zásaditými solemi, což byla ona hmota podobná mýdlu. Postupně se z mýdlařství stávalo řemeslo a používání mýdla běžnou záležitostí. Tak to šlo rok za rokem, staletí za staletím, až do doby, kdy už samotné mýdlo nestačilo, protože lidé začali umývat, prát a čistit stále více. A tak na začátku 20. století vědci objevili a brzo na to se i začaly vyrábět ve velkém syntetické sloučeniny s vlastnostmi mýdlu podobnými. Takovéto sloučeniny se nyní nazývají tenzidy.

V následujících letech se chemie tenzidů rozrůstala a jediným požadavkem při výrobě byla jejich co nejvyšší účinnost a nikoho moc nezajímalo co se s tenzidy po jejich použití děje. Později se však začalo naštěstí více dbát na ochranu životního prostředí, a tak byla vzata v potaz i otázka tenzidů. Každý den něco myjeme, čistíme nebo pereme a spolu s odstraněnou špínou odtékají do odpadu i použité tenzidy. Nejsme schopni tenzidy v čističkách vod nějak zachytit, takže z nich odtékají pryč, do řek a potoků. A tak místo na účinnost se začalo hledět na jejich biologickou rozložitelnost. Proto začaly vznikat různé zákony, vyhlášky a legislativy, jaké tenzidy se nesmí používat, které ano, popřípadě v jakém množství se mohou dostat do vod. Zde přichází ke slovu analytická chemie, která nám pomůže zjistit co vlastně vypouštíme a kolik toho vypouštíme.

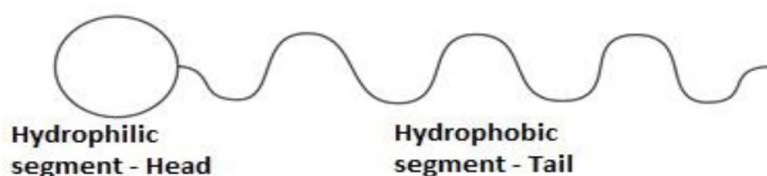
Jak již bylo řečeno dříve tato bakalářská práce se bude právě analýzou tenzidů zabývat. Nejprve se ale v krátkosti se samotnými tenzidy seznámíme a také si řekneme něco málo o jejich dělení a používání různých druhů. Teprve pak přijdou na řadu různé možnosti jejich stanovení, s důrazem na potenciometrickou titraci.

1. Tenzidy

1.1. Co to jsou tenzidy?

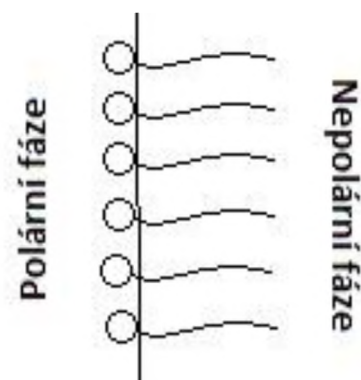
Při odpovědi na otázku, co to jsou tenzidy nám může napovědět samotné slovo, nebo spíše jeho anglická varianta surfactant. Slovo surfactant vzniklo zkrácením sousloví „surface active agent“ což v překladu znamená povrchově aktivní látka [1].

Tenzidy jsou tedy chemické látky, skládající se ze dvou částí z objemné nepolární (hydrofobní) části, někdy také nazývané „ocas“, která je tvořena dlouhým uhlovodíkovým řetězcem. A z méně objemné polární (hydrofilní) části, nazývané „hlava“ (obrázek 1), která je tvořena skupinou vyvolávající polární efekt, například sulfonátovou skupinou nebo kvartérní amoniovou solí.



Obrázek 1: Schématické zobrazení tenzidu

Přidáme-li tenzidy do systému ve kterém se vyskytuje fázové rozhraní, mohou to být například dvě nemísitelné kapaliny, nebo také soustava kapalina-plyn, či kapalina-pevná látka, tyto látky se začnou orientovat specifickým způsobem. Na fázovém rozhraní se bude nepolární část orientovat směrem do fáze která je taktéž méně polární (v případě systému olej/voda do oleje) a naopak polární část do fáze která je polárnější (voda) (obrázek 2). Takovéto uspořádání způsobí snížení povrchového napětí, což má za následek snadnější promíchání dvou dříve téměř nemísitelných látek [2].



Obrázek 2: Orientace tenzidu na fázovém rozhraní

1.2. Použití tenzidů

Tenzidy jsou velmi rozšířené látky, se kterými se setkáváme možná častěji, než sami tušíme. Tenzidy se vyskytují ve všech mycích přípravcích, a to jak z oblasti osobní hygieny, tak také v čističích určených k umytí našeho okolí. Dále také v pracích práscích, avivážních prostředcích, ale také v odmašťovačích určených pro technické využití ve výrobní praxi, v emulgátorech a někdy také v dezinfekčních prostředcích.

Avšak tenzidy se nepoužívají jen k samotnému čištění. Své uplatnění nacházejí také při chemických výrobcích, kdy umožňují reakci i při normální nemísitelnosti dvou složek. Příkladem může být emulzní polymerace, kdy reakce probíhá ve vodném prostředí, ale vznikající polymer je ve vodě nerozpustný [3].

Dalším příkladem není ani tak použití, jako spíše výskyt. Tenzidy se vyskytují v našem vlastním těle, nejvíce v plicích v takzvaném plicním surfaktantu, který zajišťuje jejich správnou funkci. Bez plicního surfaktantu by docházelo ke kolapsu aveolů při výdechu, a tím pádem i ke kolapsu celých plic. Toto není klasický příklad tenzidů, ale je důkazem, že bez podobných látek bychom nemohli žít [4].

1.3. Biodegradabilita tenzidů

Biodegradabilita neboli biochemický rozklad látek, je proces, při kterém se chemické sloučeniny rozkládají působením mikroorganismů, převážně bakterií. Rozklad tenzidů probíhá ve dvou stupních [5].

- Primární degradace – dochází ke změně chemické struktury látky, tenzid ztrácí své povrchově aktivní vlastnosti [6].
- Totální (úplná) degradace – dochází ke kompletnímu rozkladu tenzidů na jednoduché sloučeniny jako je voda, CO₂, anorganické soli atd. [6].

Podle snadnosti biodegradability jsou tenzidy děleny na měkké (snadno rozložitelné, např. monoalkylsulfáty), odbouratelné (jejich rozklad je pomalejší, např. lineární alkylbenzensulfonáty) a tvrdé tenzidy (těžko rozložitelné, např. rozvětvené alkylbenzensulfonáty) [5].

Na rozklad tenzidu má tedy vliv chemická struktura, dále rozpustnost, koncentrace a toxicita tenzidu, fyzikálně-chemické vlastnosti prostředí a okolní podmínky. Protože některé z těchto faktorů nemůžeme ovlivnit, klade se velký důraz na používání tenzidů, které mají takovou strukturu, díky níž jsou snadno biochemicky rozložitelné [6].

2. Rozdělení tenzidů

Člověk, jako tvor ve své podstatě velmi metodický, má ve zvyku vše co zná a používá, nějakým způsobem dělit a třídit do skupin. Nejinak je tomu i u tenzidů, a protože nepolární „ocas“ je tvořen uhlovodíkovým řetězcem, který má vždy skoro stejné vlastnosti, dělíme tenzidy podle chemické struktury polární „hlavy“. Základní rozdělení je podle toho, jestli ve vodném roztoku disociují (rozkládají se na ionty) či nikoliv. Tenzidy dělíme tedy na iontové (tvoří ionty) a neiontové (netvoří ionty). Iontové tenzidy pak dále na kationtové, aniontové a amfoterní [7].

Zajisté ještě existuje mnoho způsobů, jak tenzidy dělit do skupin, tento však je nejrozšířenější a z chemického hlediska nejpodstatnější protože, zařazení tenzidu do určité skupiny nám může říct hodně o jeho chemických vlastnostech a optimálním použití.

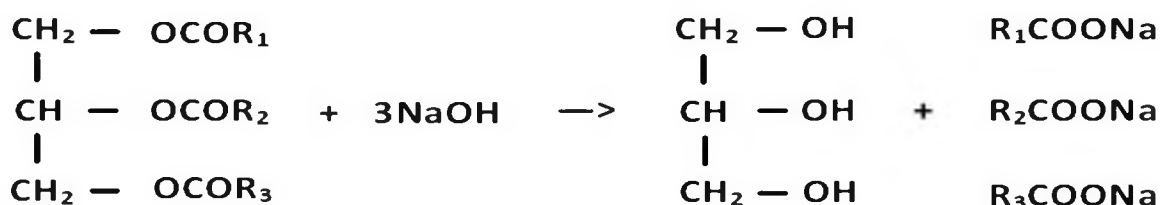
2.1. Aniontové tenzidy

Patří do skupiny iontových tenzidů, ty ve vodě disociují. V případě aniontových tenzidů dochází k disociaci na aniont, kterým je skupina se záporným nábojem na uhlovodíkovém řetězci a kationt, kterým bývá převážně sodný nebo draselný iont. Aniontové tenzidy jsou nejpoužívanějšími povrchově aktivními látkami, tvoří až polovinu světové produkce tenzidů [8].

Aniontové tenzidy vytváří v roztoku velké množství pěny, což je ve většině případů požadovaný efekt, ale tento fakt může omezit použití tohoto druhu tenzidů v případech kdy je vznik velkého množství pěny problém [1].

Karboxyláty

Příkladem této skupiny tenzidů je mýdlo, což je sůl vyšší (C10-C22) mastné kyseliny. Mýdlo patří k nejstarším synteticky vyráběným tenzidům, jehož výroba prošla za ta léta mnohými úpravami, ale základní reakce (obrázek 3) je stále stejná [1, 7].

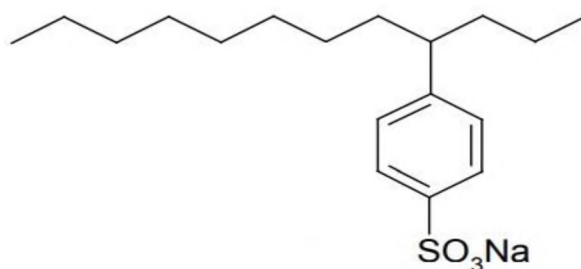


Obrázek 3: Rovnice výroby mýdla

Hydroxid, který se použije pro výrobu mýdla má velký vliv na jeho vlastnosti. Použijeme-li KOH, nebo NaOH, mýdlo bude mít velkou čistící schopnost, ale také velké pH, takže při jeho použití může dojít k podráždění pokožky. Pokud použijeme organický hydroxid, např. ethanol mýdlo bude sice méně agresivnější, ale také méně rozpustné ve vodě, čímž se sníží jeho mycí schopnosti [8].

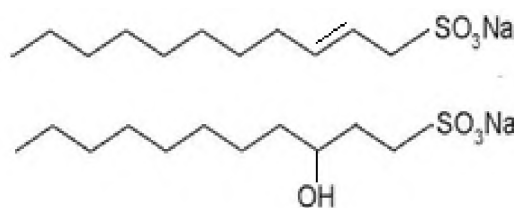
Sulfonáty

Sulfonáty patří k dalším velmi často používaným tenzidům. Jejich „hlava“ je tvořena $-SO_3-Na^+$ skupinou. Nejrozšířenějšími tenzidy tohoto druhu jsou poměrně dobře biologicky rozložitelné lineární alkylbenzensulfonáty (LAS), z nichž nejpoužívanějším je natrium-sek-alkylbenzensulfonát (obrázek 4). Vyskytuje se v mnohých, jak práškových, tak kapalných pracích a mycích prostředcích. Po celém světě jsou vybudovány velké výrobní kapacity pro výrobu LAS [7].

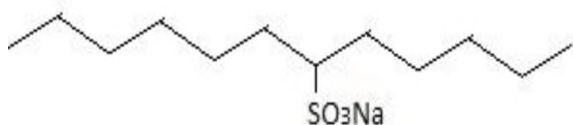


Obrázek 4: LAS [7]

Dalšími aniontovými tenzidy, které se používají převážně v kapalných mycích prostředcích, jsou α -olefinsulfonáty, vyráběné přímou sulfonací α -olefinů (C14-C16), při této výrobě vzniká směs alkensulfonátů a hydroxyalkansulfonátů (obrázek 5) [8].



Obrázek 5: Alkensulfonát a hydroxyalkansulfonát [7]



Obrázek 6: Parafinsulfonát

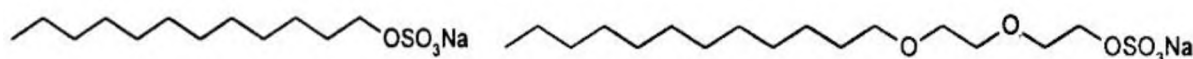
Často vyráběné jsou také parafinsulfonáty, přesněji řečeno sekundární alkansulfonáty (obrázek 6). Ty se pro své výborné smáčivé vlastnosti používají v kapalných pracích, mycích a smáčecích prostředcích [7].

Ze všech výše zmíněných sulfonátů má natrium-dodecylbenzensulfonát (řadící se do skupiny LAS) jednu obrovskou výhodu. Vyrábí se totiž z kyseliny dodecylbenzensulfonové, která je

stabilní. Kyselina se dá tedy převážet a nemusí se vyrábět na stejném místě ve kterém dochází k její neutralizaci a výrobě tenzidu. Ostatní kyseliny používané při výrobách již nejsou tak stabilní a je tedy nutno je ihned neutralizovat. Převážet se pak dají jako směsi soli s vodou, které jsou ve formě past obsahujících jak pevnou, tak kapalnou fázi. Tyto pasty se musejí při vykládání velmi často nahřívát, aby zkapalněly, a tak se zvyšují přepravní náklady [7].

Ostatní aniontové tenzidy

Mezi aniontové tenzidy se řadí také natrium-alkylsulfáty a natrium-alkylpolyglykolsulfáty (obrázek 7), které se používají jak v práškových, tak hlavně v kapalných mycích prostředcích jako sekundární tenzid vedle LAS [7].



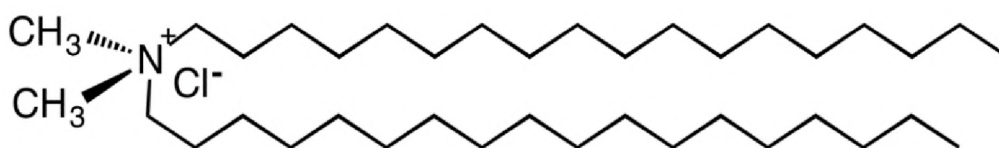
Obrázek 7: Natrium-alkylsulfát a natrium-alkylpolyglykolsulfát [7]

Organofosfáty se používají do maziv jako emulgátory, inhibují korozi. Vyskytují se v agrochemických přípravcích a diestery s dlouhým řetězcem lze použít jako účinné odpěňovače [1].

2.2. Kationtové tenzidy

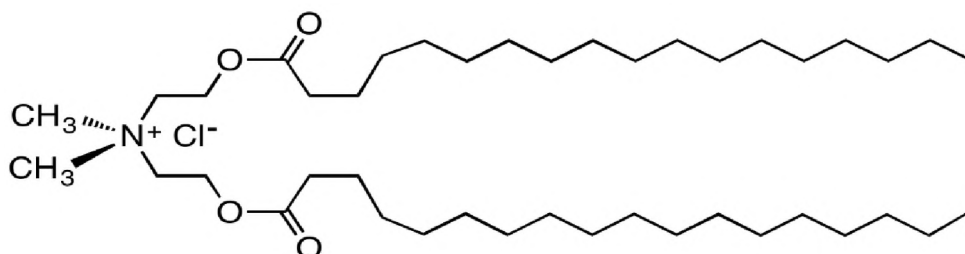
Ačkoli výroba kationtových tenzidů nedosahuje takového množství jako je tomu u tenzidů aniontových a tvoří asi jen 5% celkové výroby tenzidů, jsou kationtové tenzidy mimořádně užitečné kvůli svým vlastnostem. Jsou obsaženy v avivážních prostředcích, kde se využívají pro své antistatické chování, protože u syntetických tkanin je nutné po každém praní odstranit nežádoucí elektrostatický náboj. Tyto tenzidy mají také významný mikrobicidní efekt [7, 8].

Ve většině kationtových tenzidů je kladně nabitou částí kvartérní dusíkový atom, avšak teoreticky je možné, aby jím byl kationt síry nebo fosforu, ty se však nevyskytují v žádných komerčních produktech. Používají se tedy kvartérní amoniové soli, převážně chloridy nebo metosulfáty, které mají na dusíku navázány jeden až tři delší alkyly [7, 1].



Obrázek 8: Dimethyldistearylamonium-chlorid [9]

Nejlepší avivážní efekt mají kvartérní amoniové soli se dvěma dlouhými (C18) a dvěma krátkými (methyl) alkyly, jako je například dimethyldistearylamonium-chlorid (obrázek 8). Avšak podobné látky jsou špatně biologicky rozložitelné, proto bývají klasické kvartérní amoniové soli nahrazovány tzv. „esterquaty“ (obrázek 9), jejichž biologická rozložitelnost je lepší [7].

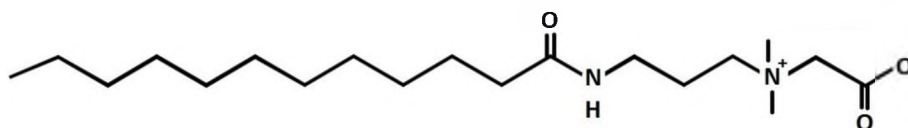


Obrázek 9: Esterquat [9]

Mimo avivážních prostředků se kationtové tenzidy používají ve vlasové kosmetice jako kondicionéry, dále jako dezinfekční prostředky a sterilizační činidla nebo také stabilizátory asfaltové emulze při stavbě silnic. Velmi důležité také je, že kationtové tenzidy nelze mísit s anionovými, neboť vytvářejí nerozpustné aglomeráty [7, 8].

2.3. Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy ve své nepolární části obsahují jak aniont, tak i kationt. Díky tomu je lze mísit s kationtovými i aniontovými tenzidy. Této skutečnosti se velmi často využívá a amfoterní tenzidy jsou používány jako sekundární neboli doprovodné tenzidy v řadě kosmetických mycích přípravků. Používají se zejména pro svoji větší citlivost k pokožce a očím [1].



Obrázek 10: 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain

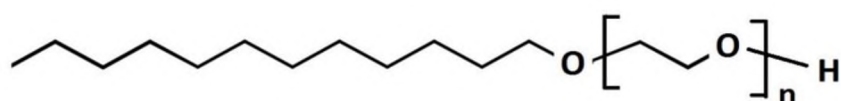
Jedním z amfoterních tenzidů je 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain (obrázek 10), který se spolu s anionickým tenzidem alkylnpolyglykosulfátem (obrázek 7) používá ve vlasových i tělových šampónech, tekutých mýdlech a koupelových pěnách [7].

2.4. Neiontové tenzidy

Další skupinou jsou neiontové tenzidy, ty ve vodných roztocích nedisociují na ionty, tudíž je lze mísit s ostatními typy tenzidů. Nejsou také citlivé na tvrdost a slanost vody, jak je tomu u

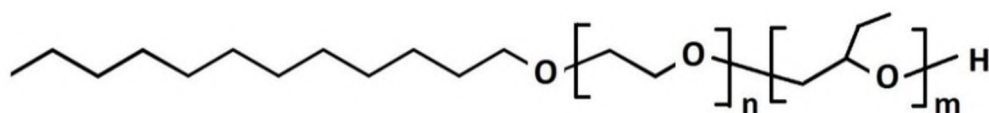
iontových tenzidů, ty v příliš tvrdé vodě tvoří nerozpustné látky, ale u neiontových tenzidů tomu tak není. Jsou to smáčedla a emulgátory a mají dobré pěnové vlastnosti. Některé mají velmi nízkou úroveň ekotoxicity, proto se používají v léčivech, kosmetice a potravinářských výrobcích. Neiontové tenzidy tvoří asi 40% světové produkce tenzidů [8].

Rozšířenými neiontovými tenzidy jsou oxyethylenáty mastných alkoholů (obrázek 11), ty se používají vedle sulfonátů v pracích práscích. Většinou se používá oxyethylenát alifatického alkoholu C12-C15 se 6-9 moly ethylenoxidu. Jako antistatický prostředek a lubrikant se v textilním průmyslu také často používá oxyethylenát alkoholu C16-C18 s 20-40 mol ethylenoxidu [7].



Obrázek 11: Oxyethylenát

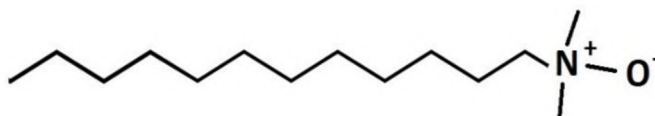
Především oxyethylenáty jsou dosti pěnové, a potřebujeme-li aby přípravek vytvářel pěny co nejméně, můžeme sáhnout po oxyethylenátech které mají na konci oxyethylenového řetězce oxybutylenové skupiny (obrázek 12) [7].



Obrázek 12: Oxyethylenát s oxybutylenovou skupinou

Existují také oxyethylenované alkylnofenoly, avšak tyto látky mají horší biologickou rozložitelnost, takže z ekologického hlediska je lepší využívat ethylenáty alkoholů s lineárním řetězcem. Přesto však se stále používají, neboť jejich mycí schopnosti jsou na vyšší úrovni [8].

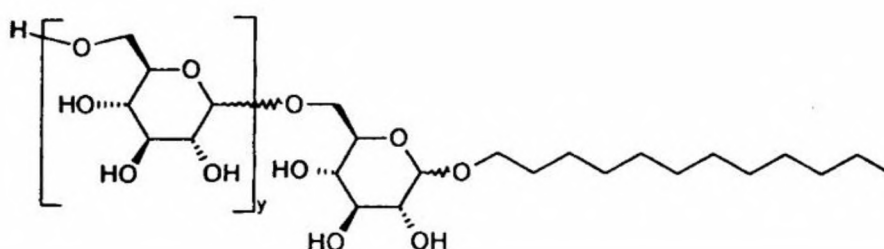
Některé neiontové tenzidy ve své struktuře obsahují dusík, to jsou například aminoxidy (obrázek 13). Tyto látky mají jednu zvláštnost a tou je, že neiontový charakter mají jen v roztocích s vyšším pH a při nízkém pH jsou kationtovými tenzidy. Aminoxidy se mimo jiné používají jako dezinfekce a při čištění v potravinářském průmyslu [1].



Obrázek 13: Aminoxid

Tenzidy na bázi glykosidů

Alkylpolyglykosidy (obrázek 14) se řadí mezi neiontové tenzidy. Pocházejí z obnovitelných rostlinných zdrojů a také jsou velmi dobře biologicky rozložitelné. Použití nalézají v mycích i čistících prostředcích jako hlavní či vedlejší tenzid, nebo jako emulgátory v kosmetických emulzích. Stejně jako je tomu u všech ostatních tenzidů se i tyto skládají z hydrofobní a hydrofilní části. U alkylpolyglykosidů je hydrofobní část tvořena alkoholem s vyšším počtem uhlíků. Tento alkohol se vyrábí z rostlinných tuků, například kokosového. Hydrofilní část vychází ze škrobu, ať už z kukuřičného, pšeničného či bramborového. Použit lze ale také glukózu, nebo dextrózu [7].



Obrázek 14: Alkylpolyglykosid [7]

Jednoduché alkylglykosidy byly objeveny před zhruba stotřiceti lety, kdy Emil Fischer syntetizoval první z nich. Asi o dvacet let později vznikl první povrchově aktivní glykosid. Snahy o zlepšení vlastností těchto látek vedly v dalších letech k syntéze oligoglykosidů, avšak k výrobě prvních alkylpolyglykosidů došlo až v 70. a 80. letech dvacátého století [7].

2.5. Další druhy tenzidů

Mimo již zmíněné typy tenzidů, existují ještě takové tenzidy, které se svou chemickou strukturou natolik liší od klasických tenzidů, že ačkoli většinou vykazují iontový nebo neiontový charakter, tak jsou řazeny do zvláštních skupin.

Jsou to gemini tenzidy; polymerní tenzidy; fluorované tenzidy, které mají většinu vodíků v uhlovodíkovém řetězci nahrazenu fluorem; silikonové tenzidy, jejichž hydrofobní část tvoří dimethylpolysiloxanový řetězec [10].

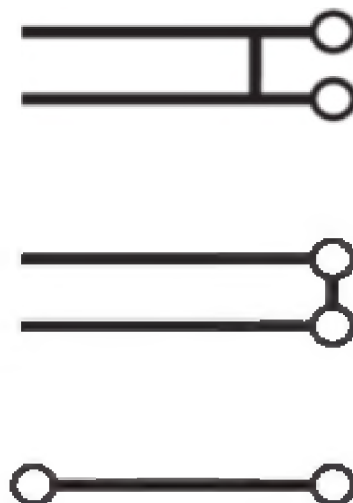
Gemini tenzidy

Tyto tenzidy jsou tvořeny alespoň dvěma molekulami klasických tenzidů, navzájem spojených tzv. můstkem (obrázek 15). Tento můstek tvoří uhlovodíkový řetězec, v některých případech

obsahující heteroatom. Typ, délka a umístění můstku mají velký vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti tenzidů [11, 12].

Dvě spojené molekuly mohou být všech typů – aniontové, kationtové, amfoterní i neiontové. A to buď oboje stejné, nebo i každá jiná [11, 12].

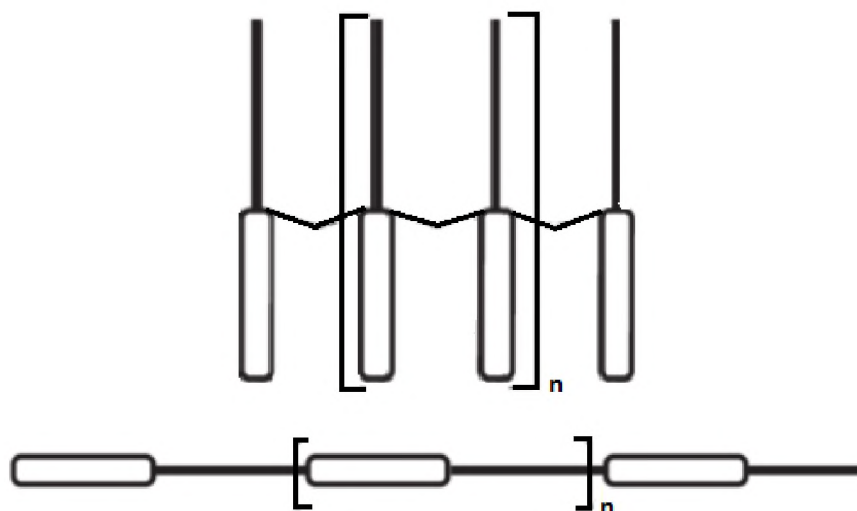
Z důvodu velké variability struktury a vlastností těchto látek jsou i možnosti jejich použití velmi rozsáhlé. Vyskytují se jak v průmyslových a zemědělských oblastech, tak i ve výrobcích určených pro osobní hygienu. Z této poslední kategorie můžeme například uvést použití gemini tenzidů v některých druzích deodorantů a antiperspirantů [11].



Obrázek 15: Možnosti uspořádání gemini tenzidů [10]

Polymerní tenzidy

Jedná se o polymery s povrchově aktivními vlastnostmi. V takovémto polymeru se několikrát opakuje hydrofilní a hydrofobní část tenzidu. Jednotlivé molekuly na sebe mohou být navázány dvěma rozdílnými způsoby. A to buď za sebou, kdy hydrofilní část jedné molekuly je navázána na hydrofobní část druhé molekuly; nebo vedle sebe – molekuly jsou spojeny můstkem podobně jako tomu je u gemini tenzidů (obrázek 16) [10].

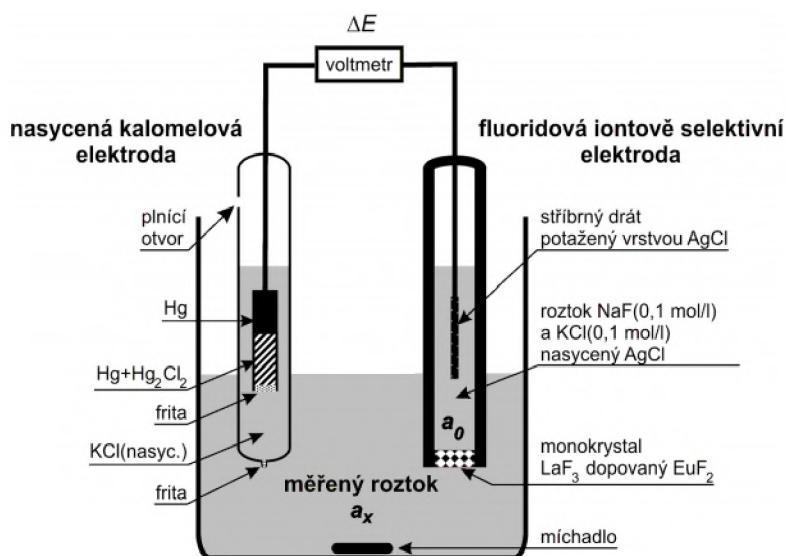


Obrázek 16: Způsoby navázání polymerních tenzidů: vedle sebe (nahore), za sebou (dole) [10]

3. Metody stanovení tenzidů

3.1. Potenciometrie

Potenciometrie je jednou z elektrochemických metod, při níž měříme rozdíl potenciálu mezi indikační a referenční elektrodou (obrázek 17). Tento rozdíl potenciálu známý také jako elektromotorické napětí je úměrný koncentraci stanovovaného iontu. Potenciometrická stanovení lze provádět jak ve vodných roztocích, tak v organických rozpouštědlech, jedinou podmínkou je použití vhodných elektrod [13, 14].



Obrázek 17: Schéma potenciometrického stanovení (stanovení fluoridů) [15]

Elektrody tedy tvoří článek, který se, jak již bylo řečeno, sestává z indikační a referenční elektrody. Potenciál indikační elektrody závisí na koncentraci stanovovaného iontu, na rozdíl od referenční elektrody, která má konstantní potenciál [13].

Potenciometrická stanovení

Přímá potenciometrie

Při přímé potenciometrii zjišťujeme obsah stanovované látky přímo z naměřených hodnot potenciálu. Ke stanovení přesné koncentrace se většinou používá metoda kalibrační křivky. Při této metodě nejprve proměříme tzv. standardy, roztoky stanovované látky o známé koncentraci. Z naměřených hodnot následně vypracujeme kalibrační graf – závislost potenciálu na koncentraci roztoků. Poté změříme potenciál vzorku a z rovnice grafu vypočítáme obsah látky ve vzorku [16].

Tato metoda se nejčastěji používá ke stanovení pH, kdy přístroje používané při těchto stanoveních (pH-metry) jsou speciálně upraveny a kalibrovány, a místo hodnoty potenciálu ukazují přímo hodnoty pH (obrázek 18) [14].



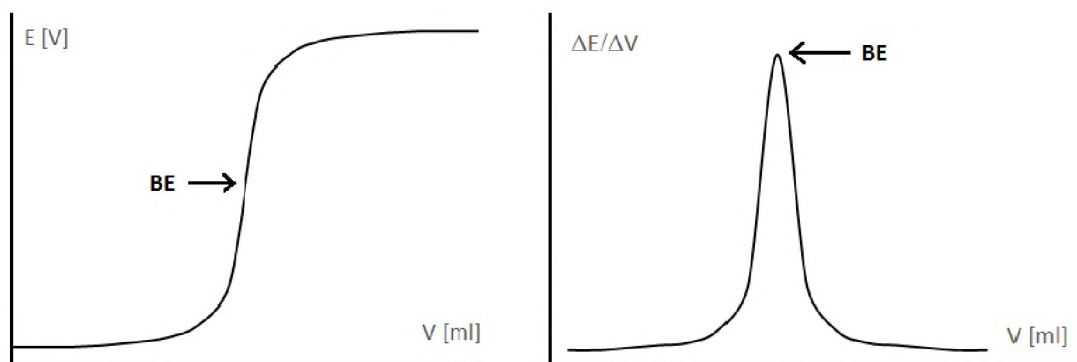
Obrázek 18: pH-metr [17]

Potenciometrická titrace

Při každé titraci sledujeme změnu některého z parametrů roztoku v závislosti na objemu přidaného titračního činidla. Touto změnou může být vznik sraženiny, změna barvy indikátoru atd. V případě potenciometrie se s přidávaným titračním činidlem mění potenciál roztoku. Grafickým znázorněním takovéto závislosti je titrační křivka, která má klasický esovitý průběh (obrázek 27). Bod ekvivalence (BE) se na ní nachází v inflexním bodu, tam kde se křivka mění z konvexní na konkávní, nebo naopak. Při ideálním průběhu přibližně v půlce skoku. Avšak protože na takovéto křivce se BE graficky špatně hledá, používá se tzv. metoda 1. derivace. Při ní zderivujeme křivku a vznikne nám nový graf ve tvaru píku, jehož vrchol značí BE (obrázek 19) [14].

Ze známé spotřeby titračního činidla pak již jen vypočítáme obsah stanovované složky ve vzorku pomocí jednoduchého vzorce.

$$m_{ss} = c_{t\check{c}} \times V_{t\check{c}} \times M_{ss} \times F_t \times F_{z\check{r}}$$

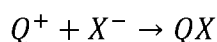


Obrázek 19: Ukázky grafů potenciometrické titrace

Potenciometrická titrace tenzidů

Při titraci tenzidů vzniká iontový pár se stanovované složky (tenzid s lipofilí částí s iontovým charakterem) a titračního činidla (s opačně nabitou lipofilní částí). Takto vzniklý iontový pár má omezenou rozpustnost, takže vzniká sraženina [18].

Zjednodušená rovnice této reakce:



Aniontové tenzidy

Neboť aniontové tenzidy mají záporně nabitou lipofilní část, musíme je titrovat látkou, která má lipofilní část s opačným nábojem. Používá se k tomu kationtový tenzid, jako například cetylpiridinium chlorid nebo cetyltrimethylamonium chlorid. Kationtový a aniontový tenzid spolu tvoří sraženinu iontového páru [19].

Kationtové tenzidy

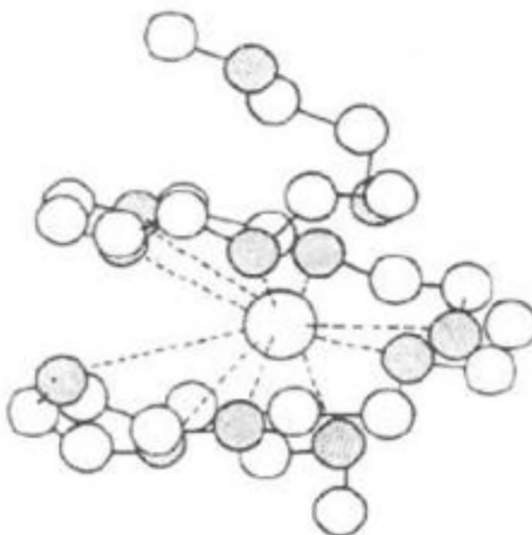
Při titraci kationtových tenzidů máme na výběr ze svou možných způsobů stanovení. Při prvním z nich je použito aniontového tenzidu jako titračního činidla (např. dodecylsíran sodný). Při druhém z nich použijeme jiné aniontové činidlo, napří tetrafenylboritan sodný. Ten však není standardní látkou, proto jej před stanovením musíme standardizovat (pomocí $TiNO_3$) [20].

Amfoterní tenzidy

Amfoterní tenzidy musíme pro stanovení nejprve převést na kationtový nebo aniontový tenzid změnou pH. Následně stanovíme daný tenzid jedním z výše uvedených způsobů. Jeden z možných způsobů provedení je, že převedeme amfoterní tenzid okyselením na kationtový, ke kterému přidáme nadbytek tetrafenylboritanu sodného, který zpětnou titrací retitrujeme $TiNO_3$.

Neiontové tenzidy

Neiontové tenzidy nemůžeme stanovit přímo neboť díky svému neiontovému charakteru nemohou tvořit iontový pár. Proto využíváme toho, že oxyethylenové jednotky obsažené v neiontovém tenzidu tvoří komplex s dvojmocnými ionty. Tento komplex již iontový charakter má, a tudíž ho můžeme stanovit. Stanovení tedy probíhá takto. K neiontovému tenzidu přidáme roztok soli dvojmocného iontu (např. Ba^{2+}), čímž vznikne komplex (jeden Ba^{2+} je opkopen 10,3 oxyethylenovými jednotkami) (obrázek 20), který titrujeme vhodným titračním činidlem, např. tetrafenylboritanem sodným. Při stanovení je třeba brát v úvahu to že neiontový tenzid nereaguje s tetrafenylboritanem sodným v poměru 1:1, ale na 1 mol tetrafenylboritanu sodného připadá 5,3 oxyethylenových jednotek (každý tenzid má jiný počet těchto jednotek). Tento fakt se následně projeví při výpočtu jiným faktorem titrace [21, 22].



Obrázek 20: Ba^{2+} iont obklopený oxyethylenovými jednotkami

Indikační elektrody používané při potenciometrické titraci tenzidů

Při potenciometrické titraci tenzidů se používají iontově-selektivní elektrody s kapalinovou/polymerní membránou. Nejčastěji se používají dva druhy těchto elektrod: uhlíková pastová elektroda a coated-wire elektroda. Tyto elektrody si dokáže každý zručnější chemik připravit sám. Pro ty, kteří to ale nezvládnou jsou na trhu dostupné i elektrody speciálně určené pro stanovení tenzidů, jako je např. Ionic surfactant electrode od firmy Metrohm. Nevýhodou těchto komerčních elektrod jsou vysoké pořizovací náklady [20].

Coated-wire elektroda (CWE)

Jedná se o vodič potažený membránou z polyvinylchloridu (PVC). Příprava CWE (obrázek 21) je poměrně jednoduchá. Vodičem může být třeba hliníkový izolovaný drát, z jehož každého konce odstraníme kousek izolace, tak aby vyčníval obnažený drát. Dále si připravíme směs PVC, rozpouštědla a změkčovadla. Do této směsi namáčíme jeden konec vodiče, tak aby vznikla souvislá vrstva, částečně zasahující až na izolaci drátu. CWE má vysoký ohmický odpor, ten však můžeme snížit přidáním práškového uhlíku do směsi na přípravu membrány [20, 23].



Obrázek 21: Coated-wire elektroda [20]

Uhlíková pastová elektroda (CPE)

Jak již napovídá název CPE (obrázek 22) je tvořena uhlíkovou pastou. Tu vyrábíme důkladným smícháním uhlíkového prášku a pojiva, kterým bývá organická lipofilní kapalina (minerální olej, silikonový olej...). Tato pasta je poté naplněna do pouzdra elektrody – plastová nebo skleněná trubička se závitovým pístem. Výhodou CPE je snadná obnovitelnost povrchu elektrody. Opatřebovanou část pasty vytlačíme z těla elektrody a jednoduše setřeme. Poté můžeme pokračovat v měření s obnovenou elektrodou [24, 25].



Obrázek 22: Uhlíková pastová elektroda

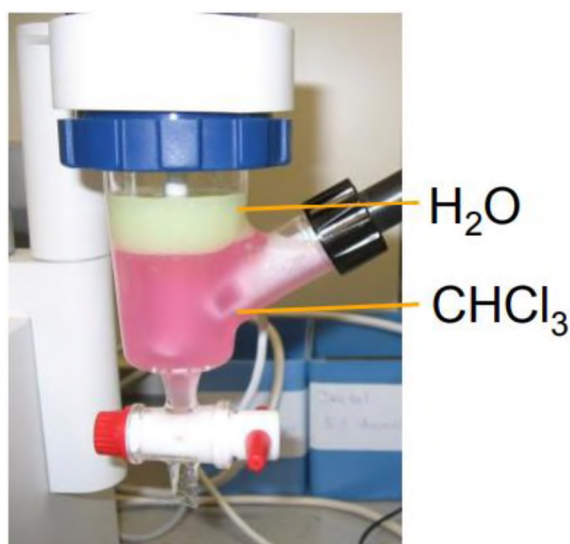
4. Další metody stanovení tenzidů

4.1. Titrační metody

Mezi nejčastější titrační metody používané ke stanovení tenzidů patří potenciometrické titrace, té se však budeme věnovat až v jedné z následujících kapitol. Dalším velmi často používaným druhem je dvoufázová titrace.

Dvoufázová titrace

Tento druh titrace se používá převážně pro stanovení aniontových tenzidů. Při tomto stanovení ke vzorku aniontového tenzidu rozpuštěnému ve vodě přidáme organické rozpouštědlo (např. chloroform) a vhodný indikátor, v tomto případě to může být fenolftalein nebo speciální směsný indikátor (obrázek 23). Následně titrujeme odměrným roztokem kationtového tenzidu. Kationtový a aniontový tenzid spolu tvoří ve vodě nerozpustnou sraženinu iontového páru, která je však rozpustná v organických rozpouštědlech. Proto při titraci musíme po každém přidavku titračního činidla směs protřepat a nechat odstát, aby došlo k extrakci iontového páru do organické fáze. Bod ekvivalence je indikován změnou barvy indikátoru rozpuštěného v organické fázi. Při titraci aniontových tenzidů kationtovým za použití směsného tenzidu se jedná o přechod z růžové přes šedomodrou do modré barvy [10]



Obrázek 23: Dvoufázová titrace tenzidů

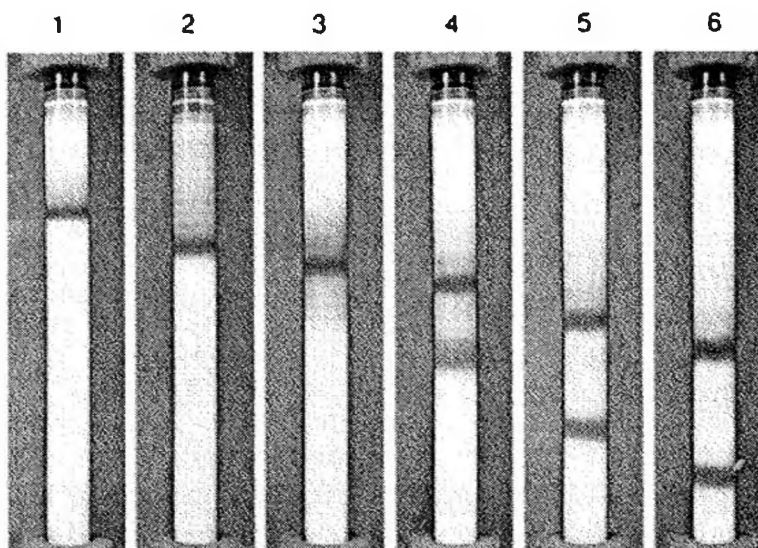
Při sledování změny zbarvení se může používat vizuální indikace, protože však vnímání barev je velmi individuální, je větší pravděpodobnost chyby při stanovení. Z tohoto důvodu se používají tzv. fototrody (například Fototroda DP5 firmy Mettler Toledo), což jsou elektrody

měřící změnu zbarvení. Při dvoufázové titraci tenzidů můžeme také použít elektrodu určenou k jejich indikaci v organické fázi (DS800 – Two Phase elektroda firmy Mettler Toledo). Další výhodou používání elektrod je možnost automatizace procesu dvoufázové titrace [26].

4.2. Chromatografie

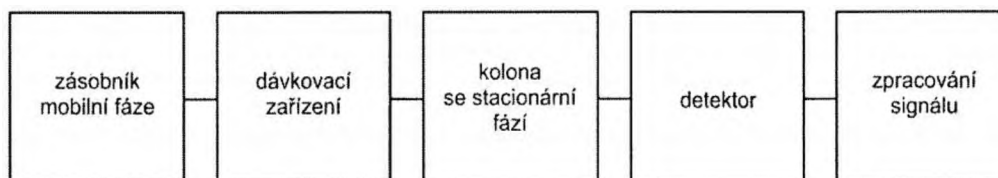
Jednou z metod, pomocí které můžeme stanovit tenzidy je chromatografie. Tato analytická metoda je již skoro 120 let stará. Poprvé ji použil ruský botanik Michail Semjonovič Cvět, který v roce 1901 provedl pokus při kterém separoval rostlinné pigmenty. Tyto pigmenty nejprve vyextrahoval do rozpouštědla a následně tento roztok prolil mletým uhličitanem vápenatým naplněným do skleněné trubice. Dalším promýváním čistým rozpouštědlem došlo po nějaké době k separaci jednotlivých barviv, rozdělení bylo viditelné pouhým okem. Tuto metodu nazval chromatografie z řeckých slov: chroma – barva a grafein – psaní [27].

Chromatografie je separační metoda založena na dělení vzorku mezi mobilní (pohyblivou) a stacionární (nepohyblivou) fázi. Jednotlivé složky vzorku jsou nejprve v mobilní fázi a při průchodu chromatografickou kolonou se váží na fázi stacionární, z té se poté uvolňují zpět do mobilní fáze, to se stále opakuje, dokud se neustanoví rovnováha v systému. Jednotlivé složky jsou na stacionární fázi poutány různými způsoby, ale většinou se jedná o Van der Waalsovy síly. K separaci jednotlivých složek tedy dochází proto, že síly, kterými jsou poutány ke stacionární fázi jsou u každé z nich jinak velké. Z tohoto důvodu jsou tedy jednotlivé složky postupně vymývány z kolony (obrázek 24) [28].



Obrázek 24: Postup dvou barevných látek dělených sloupcovou chromatografií [28]

Mobilní fázi může být jak kapalina, tak i plyn a podle toho se pak jedná o kapalinovou nebo plynovou chromatografii. Stacionární fázi bývá většinou pevná látka (silikagel, alumina), nebo jí může být i kapalina, ale v tom případě musí být nanesená na vhodnou pevnou látku. Stacionární fáze je naplněna v chromatografické koloně, na jejímž konci bývá umístěn vhodný detektor. Přístroji pro takovou separaci se říká chromatograf (obrázek 25) [28].



Obrázek 25: Schéma chromatografu

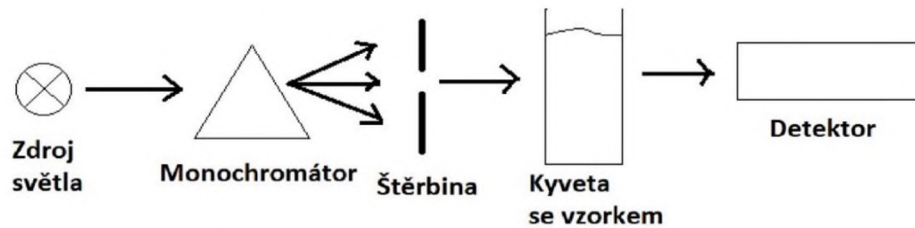
Stanovení tenzidů

Pro stanovení tenzidů se využívá kapalinová i plynová chromatografie. Při použití plynové chromatografie lze nízko těkající látky stanovovat přímo, ale ty s vyšším bodem varu musíme nejprve převést na látky s nižším bodem varu. Detektorem při plynové chromatografii bývá nejčastěji plamenově ionizační detektor, nebo hmotnostní spektrometr. Při použití kapalinové chromatografie dostáváme přímo informaci o délce řetězce tenzidu, její výhodou je také možnost zakoncentrování a separace jednotlivých složek. Jako detektory se využívají ty, které sledují takové vlastnosti jako je index lomu, UV absorpance nebo fluorescence [29].

4.3. Spektrofotometrie

UV/VIS Spektrofotometrie neboli spektrofotometrie pracující v oblasti viditelného a ultrafialového záření o vlnové délce 200–800 nm, se řadí mezi metody molekulové absorpční spektrometrie [30].

Principem spektrofotometrie je měření úbytku energie při průchodu elektromagnetického záření látkou. Necháme-li záření, v tomto případě v oblasti UV nebo VIS spektra, působit na vzorek, část záření neprojde, ale bude zachycena ve vzorku. Energie tohoto záření bude spotřebována k excitaci molekuly na vyšší energetickou hladinu. To je způsobeno přechodem elektronů do orbitalů vzdálenějších od jádra atomu, než byla jejich původní poloha. Při této metodě tedy měříme úbytek záření neboli tzv. Absorbanci, která je přímo úměrná koncentraci vzorku. Měření se provádí v přístroji zvaném spektrofotometr (obrázek 26) [30].



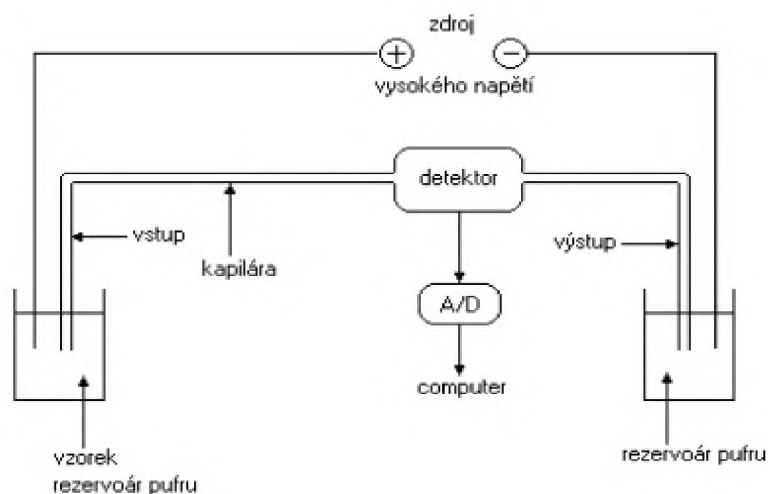
Obrázek 26: Schématické znázornění jednotlivých částí spektrofotometru

Stanovení tenzidů

Spektrofotometrie bývá využívána především pro stanovení aniontových tenzidů. Tyto tenzidy se smísí s kationtovým barvivem (např. methylenovou modří) a převedou se tak na barevný komplex, ten se vytřepe do organického rozpouštědla, a poté se stanoví spektrofotometricky. Kationtové tenzidy se stanovují obdobně, avšak musí se nechat zreagovat s aniontovým barvivem (bromfenolová modř). Neiontové tenzidy takto stanovit nelze, neboť extrakce do organické fáze není možná, z důvodu dobré rozpustnosti hydrofilní části molekuly ve vodě. Neiontový tenzid se musí nejprve nechat zreagovat se speciálním činidlem, ze kterého se vyloučí ekvimolární množství bismutu, který se následně stanovuje [31].

4.4. Kapilární zónová elektroforéza

V roce 1948 za své objevy obdržel Nobelovu cenu švédský vědec Arne Tiselius, který byl průkopníkem na poli kapilární elektroforézy. Ta je jednou z elektromigračních metod, které se používají k dělení nabitých částic pomocí elektrického pole. Při elektromigračních metodách se využívá jejich rozdílná pohyblivost ve stejnosměrném elektrickém poli. Látky se záporným nábojem se budou pohybovat k zápornému pólu a látky s kladným ke kladnému pólu [32].



Obrázek 27: Schéma uspořádání kapilární zónové elektroforézy [33]

V případě kapilární zónové elektroforézy (obrázek 27) se elektroforetická separace provádí v kapiláře umístěné v elektrickém poli a naplněné základním elektrolytem. Molekuly dělených látek se budou v elektrickém poli pohybovat rozdílnou rychlostí na základě elektroforetických mobilit. To znamená, že velké částice s malým nábojem se budou pohybovat v kapiláře pomaleji a menší částice s větším nábojem rychleji. Výhodou kapilární zónové elektroforézy je malá spotřeba rozpouštědla [32, 33].

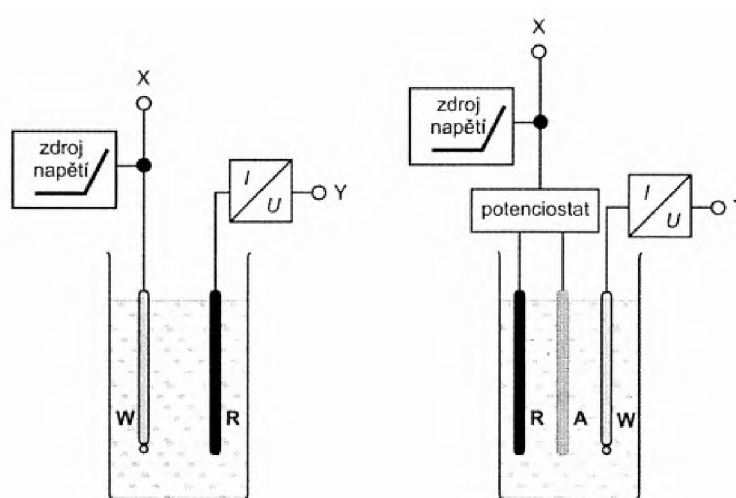
Stanovení tenzidů

Kapilární elektroforéza je jednou z metod, které se zatím při stanovení tenzidů moc nepoužívají, avšak to se může v budoucnu změnit. Vlivem elektrického pole se tenzidy od sebe separují podle svého náboje. Kationtové tenzidy putují ke kladnému náboji, aniontové k zápornému a neiontové se nepohybují. Takto můžeme stanovit jednotlivé skupiny tenzidů, ale také jednotlivé tenzidy v daných skupinách, protože každý se pohybuje jinou rychlostí [33].

4.5. Voltametrie a polarografie

Voltametrie

Jedna z elektrochemických metod, při níž na dvě elektrody ponořené do roztoku vkládáme měnící se napětí a pozorujeme změnu procházejícího proudu. Při voltametii používáme jednu polarizovatelnou a druhou nepolarizovatelnou elektrodu. Polarizovatelná elektroda je elektrodou indikační a její potenciál je silně ovlivněn procházejícím proudem. Její povrch by měl být co nejmenší, aby se polarizace mohla co nejvíce projevit, na rozdíl od nepolarizovatelné elektrody, u které by polarizace byla nežádoucí. [28, 34].

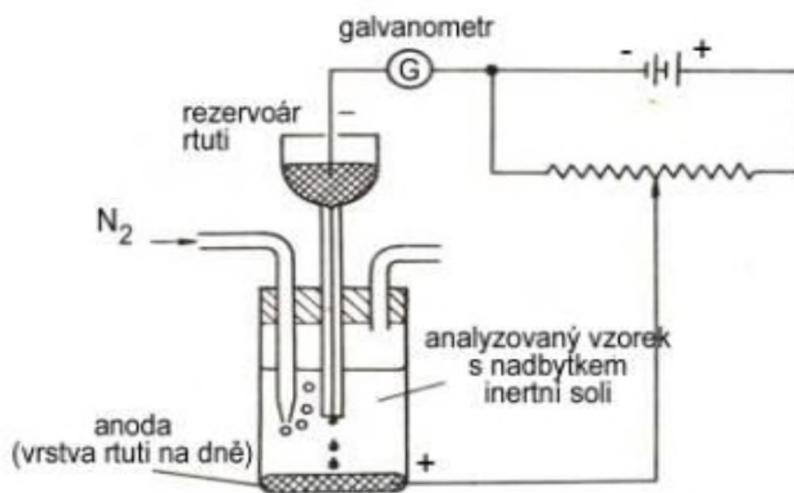


Obrázek 28: Schéma dvouelektrodového a tříelektrodového zapojení při voltametii [28]

Nepolarizovatelná elektroda je při měření elektrodou referentní, používáme kalomelovou merkurosulfátovou nebo argentochloridovou elektrodu. Při voltametii se jako polarizovatelná elektroda využívá taková, která má konstantní velikost povrchu, tzv. stacionární elektroda. Tou může být např. visící rtuťová kapka, kdy celé měření probíhá na této jedné kapce. Nebo tuhá elektroda z materiálu jako je zlato nebo platina ve tvaru drátku či plíšku. Často je také využíváno tzv. tříelektrodové zapojení (obrázek 28), kdy přidáváme ještě jednu pomocnou elektrodu vyrobenou z inertního materiálu (platina). Proud poté prochází pouze mezi pomocnou a indikační elektrodou, a tudíž nedochází ke zkreslení signálu způsobeného polarizací referentní elektrody [28, 34].

Polarografie

Polarografie je speciálním druhem voltametrie. Měření probíhá na stejném principu, avšak rozdílem je typ použité indikační elektrody. Na rozdíl od voltametrie, kdy se povrch elektrody nemění, při polarografii se neustále obnovuje. Tohoto se dosahuje tak, že se používá rtuťová kapka, která v pravidelných intervalech odkapává a tím se povrch elektrody obnoví. Při klasické polarografii (obrázek 29) se používá i zvláštní typ referentní elektrody, kterou je vrstva rtuti na dně polarografické nádoby (tento způsob se dnes již používá jen zřídka, kvůli vysoké spotřebě toxické rtuti) [35].



Obrázek 29: Schéma klasické polarografie [36]

Vznik polarografie se datuje do roku 1922, kdy objevitel polarografie Jaroslav Heyrovský poprvé veřejně publikoval své poznatky týkající se této metody. Tímto však Heyrovský neskonal a v podstatě celý zbytek života věnoval rozvoji polarografických měření. Za svou práci se dočkal mnohých ocenění a v roce 1959 převzal Nobelovu cenu za objev a rozpracování

analytické polarografické metody. Polarografie bývala svého času jednou z nejpoužívanějších metod, jejímž rozvojem se zabývalo mnoho chemiků po celém světě. V dnešní době se již ale využívá méně [37].

Stanovení tenzidů

Tenzidy lze polarograficky nebo volatametricky stanovit jako skupinu, protože se shromažďují na fázovém rozhraní kapky. Stanovení probíhá bez ohledu na to, jestli jde o kationtové, aniontové či neiontové tenzidy a odezva je závislá na hmotnostní koncentraci, spíše než na molekulární koncentraci. Tenzidy ale musí být nejprve převedeny na redukovatelné deriváty, protože v klasické polarografii neposkytují redukční signál [38].

5. Experimentální část

5.1. Pomůcky a chemikálie

Chemikálie

Cetylpyridinium chlorid

Tetrafenylboritan sodný

Dusičnan thalný

Chlorid barnatý

Kyselina chlorovodíková 1M

Vzorky:

- Modelový vzorek Dodecylsírán sodný (aniontový tenzid) – roztok 0,01M
- Modelový vzorek Triton X (neiontový tenzid)
- Ecover prostředek na mytí nádobí ZERO: Aniontový tenzid – 5-15 %, Neiontový tenzid – <5%
- Eurona Cerný čistič koupelen: Amfoterní tenzid – 15-30 %, Neiontový tenzid – <5 %

Pomůcky

Dělená pipeta – 5ml

Dělená pipeta – 10ml

2 x Odměrná baňka – 100ml

4 x Odměrná baňka – 250ml

Kádinky

Lodička

Lžička

Analytické váhy

Sestava na klasickou manuální titraci (obrázek 30):

- Stojan

- Byreta – 10ml
- Titrační nádobka
- Elektronické míchadlo
- Přenosný pH metr CPH 52
- Elektrody:
 - Referentní – Argentochoridová elektroda
 - Pracovní – Uhlíková pastová elektroda

Sestava na automatickou titraci (obrázek 30):

- Automatický titrátor ATI orion
- Počítač
- Titrační nádobka
- Elektrody
 - Referentní – Argentochoridová elektroda
 - Pracovní – Uhlíková pastová elektroda



Obrázek 30: Titrační sestavy: vlevo – manuální titrace, vpravo – automatická titrace

5.2. Postup

Příprava roztoků

Cetylpyridinium chlorid – roztok 0,01M

Na analytických vahách jsem navážila 0,84998g cetalpiridinium chloridu a kvantitativně převedla do 250ml odměrné baňky. Baňku jsem následně doplnila po rysku destilovanou vodou a důkladně promíchala.

Chlorid barnatý – roztok 0,1M

Na analytických vahách jsem navážila 6,1078g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a kvantitativně převedla do 250ml odměrné baňky. Baňku jsem následně doplnila po rysku destilovanou vodou a důkladně promíchala.

Tetrafenylboritan sodný – roztok 0,01M:

Na analytických vahách jsem navážila 0,8556g $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, který jsem převedla do 250ml odměrné baňky. Látka se velmi špatně rozpouštěla, proto jsem odm. baňku nedoplňovala až po rysku a roztok jsem nechala odstát do dalšího dne, teprve potom jsem baňku doplnila destilovanou vodou. Avšak roztok byl stále mírně zakalen. Takto jsem připravila roztok o přibližné koncentraci, kterou jsem dále upřesnila pomocí standardizace.

Dusičnan thalný – roztok 0,0100M:

Na analytických vahách jsem odvážíla přesně 0,2664g TlNO_3 , který kvantitativně převedla do 100ml odměrné baňky a doplnila po rysku destilovanou vodou. Takto jsem připravila roztok o přesné koncentraci 0,0100M.

Vzorky:

Každý vzorek jsem odvážíla na analytických vahách a vždy kvantitativně převedla do 250ml, v případě Tritonu X do 100ml odměrné baňky, kterou jsem doplnila po rysku destilovanou vodou. Jednotlivé navážky byly:

- Modelový vzorek Dodecylsírán sodný: 0,7210g
- Modelový vzorek Triton X: 0,5313g
- Vzorek Ecover: 5,0179g
- Vzorek Eurna Cerny: 4,0450g

Příprava elektrody

Uhlíková pastová elektroda:

Na analytických vahách jsem navážila přesně 1g grafitového prášku, ten jsem smísila se 400 μ l 2-nitrofenyloktyletheru ve třecí misce. Pomocí tloučku a špachtle jsem tuto směs homogenizovala, dokud nebyla dokonale spojena. Tuto pastu jsem poté napěchovala do plastového těla elektrody.

Standardizace roztoků

Při standardizaci roztoků jsem používala klasickou manuální titraci a následně i automatickou titraci. První titraci jsem vždy provedla rychle a její výsledky jsem nezohledňovala. Tato titrace se dělá proto, aby proběhla výměna iontového páru, který se extrahoval do elektrody v předchozí titraci.

Tetrafenylboritan sodný:

Do titrační nádoby jsem odpipetovala 5ml 0,0100M roztoku TlNO_3 , přidala jsem tolik destilované vody, aby obě elektrody byly ponořeny (cca 50ml) a titrovala jsem roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$. Nejprve jsem přidávala 0,5-0,25ml roztoku, okolo bodu ekvivalence jsem přídavky snížila na 0,1ml. V průběhu titrace jsem pozorovala změny potenciálu, po každém přídavku jsem vyčkala do ustálení hodnoty, kterou jsem následně zapsala. Z naměřených hodnot jsem vypracovala titrační křivku a pomocí její derivace jsem získala hledanou spotřebu. Tu jsem použila k vypočítání přesné koncentrace. Stejným způsobem jsem tuto titraci udělala ještě dvakrát pro tento roztok.

Stejně stanovení jsem provedla také na automatickém titrátoru, pouze jsem na začátku pipetovala 1,5ml roztoku TlNO_3 .

Cetylpyridinium chlorid:

Do titrační nádoby jsem odpipetovala 5ml již upřesněného $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, doplnila jsem jej destilovanou vodou a titrovala cetylpyridinium chloridem. V průběhu titrace jsem zapisovala měřený potenciál a derivací získané titrační křivky jsem zjistila výslednou spotřebu, kterou jsem použila při výpočtu přesné koncentrace. Tuto titraci jsem provedla třikrát.

Toto stanovení jsem opakovala i na automatickém titrátoru, do titrační nádoby jsem ale odpipetovala 1,5ml cetylpyridinium chloridu, doplnila destilovanou vodou a nechala na automatickém titrátoru titrovat roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

Stanovení tenzidů ve vzorcích

Při všech stanoveních jsem stejně jako u upřesnění výsledky první titrace nezahrnovala do výpočtů v důsledku nutné výměny extrahovaného iontového páru v elektrodě.

Modelový vzorek dodecylsírán sodný:

Do titrační nádoby jsem odpipetovala 5ml cetylpyridinium chloridu, který jsem doplnila destilovanou vodou a manuálně titrovala roztokem dodecylsírán sodného. Sledovala jsem změny potenciálu a z derivace naměřené titrační křivky jsem získala spotřebu, dále použitou při výpočtu obsahu dodecylsírán sodného ve vzorku.

Podobné stanovení jsem provedla také na automatickém titrátoru, avšak s jiným roztokem dodecylsírán sodného. Při tomto stanovení jsem pipetovala 1,5 cetylpyridinium chloridu.

Vzorek obsahující Triton X:

Do titrační nádoby jsem tedy odpipetovala 2ml roztoku vzorku, přidala 15ml BaCl_2 a titrovala roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, z naměřených dat jsem vytvořila titrační křivku a její první derivaci jsem získala hledanou spotřebu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

Stanovení jsem provedla také na automatickém titrátoru, avšak místo 2ml jsem na počátku pipetovala 1,5ml roztoku vzorku.

Vzorek Ecover prostředek na mytí nádobí ZERO obsahující aniontový tenzid:

Do titrační nádoby jsem odpipetovala 5ml roztoku vzorku, doplnila destilovanou vodou a titrovala roztokem cetylpyridinium chloridu. Pomocí 1. derivace získané titrační křivky jsem získala spotřebu, kterou jsem použila při výpočtu obsahu aniontového tenzidu ve vzorku.

Toto stanovení jsem také provedla na automatickém titrátoru, pouze jsem na počátku pipetovala 2ml roztoku vzorku.

Vzorek Eurona Cerný čistič koupelen obsahující amfoterní tenzid:

Při tomto stanovení se postupuje zpětnou titrací. Při prvním pokusu jsem pipetovala 2,5ml roztoku vzorku, avšak titrační křivka začala stoupat velmi brzy, z tohoto důvodu jsem usoudila, že bude lepší pipetáž snížit. Do titrační nádoby jsem tedy odpipetovala 1ml roztoku vzorku a odměrným válečkem přidala 3ml 1M HCL, tím jsem převedla amfoterní tenzid na kationtový. Následně jsem pipetou přidala 4ml roztoku $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, ten zreagoval s přítomným tenzidem

a přebytek jsem retirovala roztokem TlNO_3 . Ze zjištěné spotřeby jsem vypočítala obsah tenzidu ve vzorku.

Vzorek jsem titrovala stejným způsobem i na automatickém titrátoru, pouze jsem změnila pipetovaný objem $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ na 3ml, ostatní objemy zůstaly zachovány.

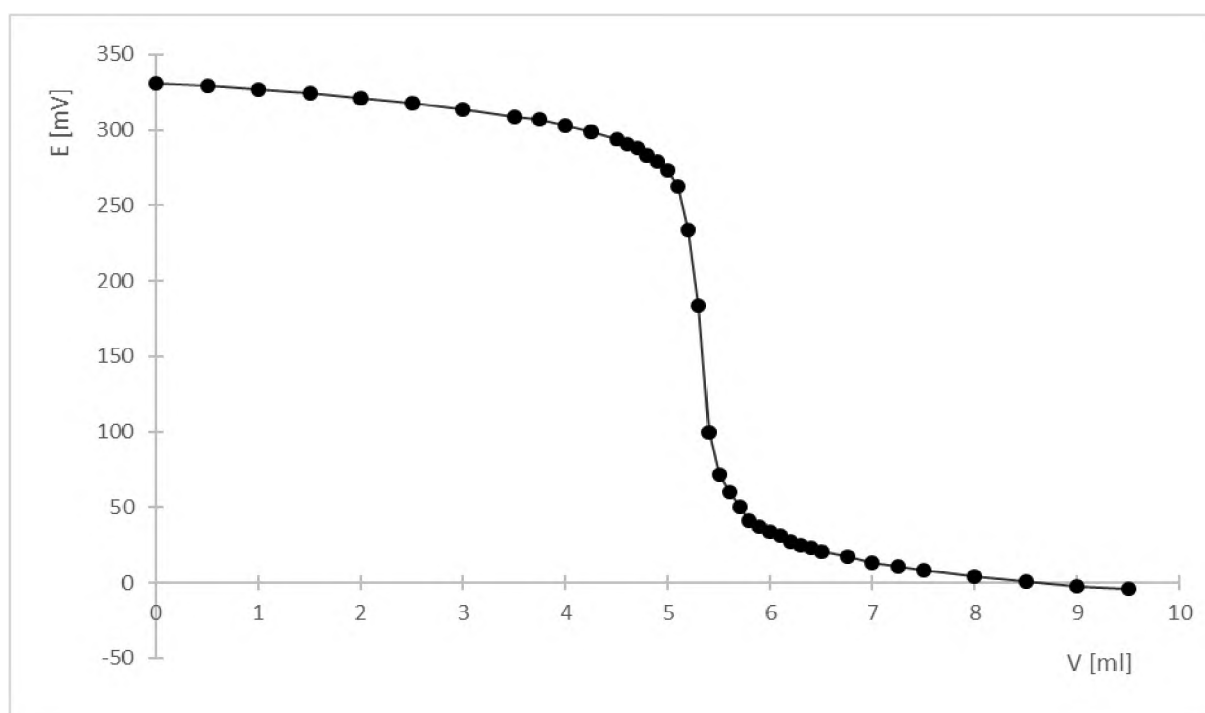
5.3. Výsledky a diskuze

Ačkoli jsem všechna měření prováděla alespoň třikrát, zde bude vždy zobrazen pouze jeden graf a jeden kompletní výpočet na ukázkou, ostatní výpočty zde nebudou celé pouze jejich výsledek. U automatických titrací, které jsem předtím prováděla i manuálně, nebudou uvedeny ani ukázkové výpočty, neboť jsou stejné jako u manuálních titrací.

Standardizace roztoků

Roztok tetrafenylboritanu sodného o přibližné koncentraci 0,01mol/l:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 1: Titrace TlNO_3 roztokem $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$

Spotřeba $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ získaná 1. derivací křivky: $V_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]} = 5,35\text{ml}$

Pipetovaný objem TlNO_3 : $V_{\text{TlNO}_3} = 5\text{ml}$

Koncentrace TlNO_3 : $c_{\text{TlNO}_3} = 0,0100\text{mol/l}$

Výpočet koncentrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$:

$$c_1 \text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = \frac{c_{\text{TlNO}_3} \times V_{\text{TlNO}_3}}{V_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]}} = \frac{0,0100 \times 5}{5,35} = 0,009346 \text{ mol/l}$$

Vypočítaná koncentrace pro další dvě spotřeby a průměr všech tří hodnot:

$$c_2 \text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 0,009217 \text{ mol/l}$$

$$c_3 \text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 0,009302 \text{ mol/l}$$

Výsledná průměrná koncentrace tedy byla:

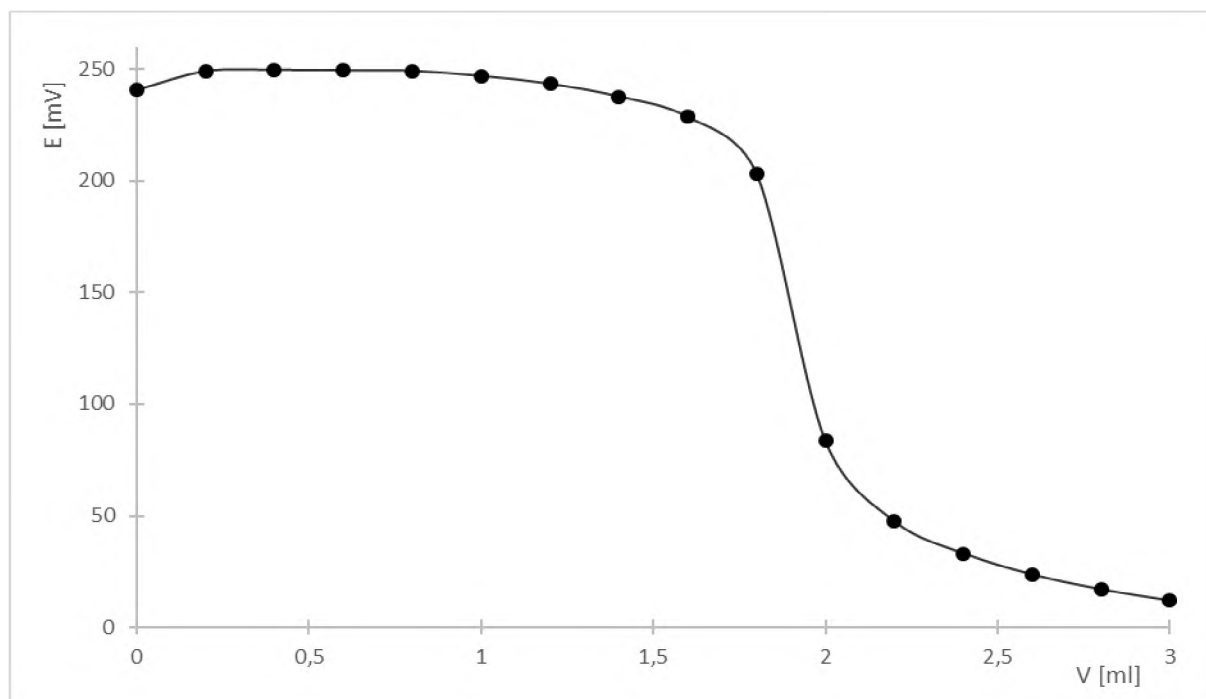
$$c \text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 0,009288 \text{ mol/l}$$

Jak můžeme vidět výsledné koncentrace si byly velmi blízké. Stanovení byla poměrně přesná.

Tento roztok jsem připravovala dvakrát, protože mi v průběhu stanovení došel. Pro každý roztok jsem musela provést samostatnou standardizaci.

Roztok tetrafenylboritanu sodného o přibližné koncentraci 0,01 mol/l na automatickém titrátoru:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 2: AT (Automatická titrace) – Titrace TlNO_3 roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

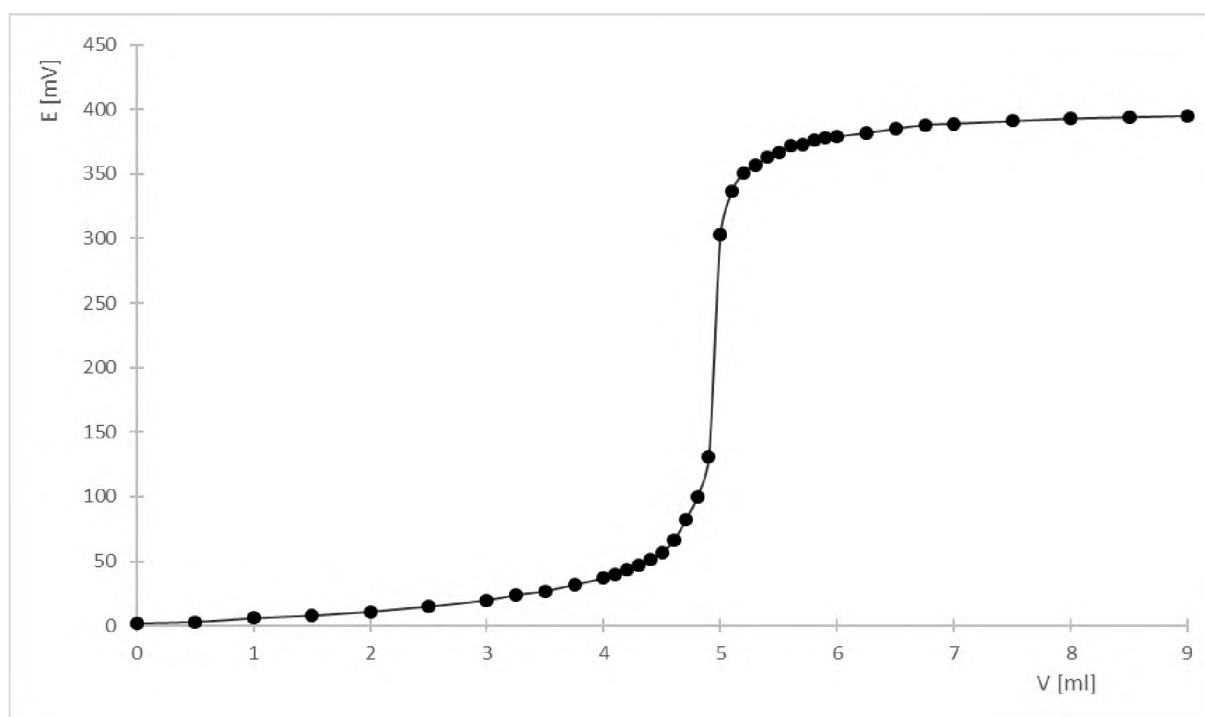
Vypočítaná koncentrace:

$$c_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]} = 0,007697 \text{ mol/l}$$

Toto byl druhý roztok tetrafenylboritanu sodného, ale i tak se jeho koncentrace poměrně dost liší od té stanovené manuální titrací. To může být způsobeno tím, že $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ není standardní látka a tato standardizace byla provedena více jak týden po předchozím, tudíž v tomto čase mohlo dojít k nejrůznějším změnám v roztoku.

Cetylpyridinium chlorid (CPC) o přibližné koncentraci 0,01 mol/l:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 3: Titrace $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC

Spotřeba CPC získaná 1. derivací křivky: $V_{\text{CPC}} = 4,95 \text{ ml}$

Pipetovaný objem $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$: $V_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]} = 5 \text{ ml}$

Koncentrace $\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]$: $c_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]} = 0,009288 \text{ mol/l}$

Výpočet koncentrace cetylpyridinium chloridu:

$$c_{1 \text{ CPC}} = \frac{c_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]} \times V_{\text{Na[B(C}_6\text{H}_5)_4]}}{V_{\text{CPC}}} = \frac{0,009288 \times 5}{4,95} = 0,009382 \text{ mol/l}$$

Vypočítaná koncentrace pro další dvě spotřeby:

$$c_{2\text{ CPC}} = 0,009382\text{mol/l}$$

$$c_{3\text{ CPC}} = 0,009576\text{mol/l}$$

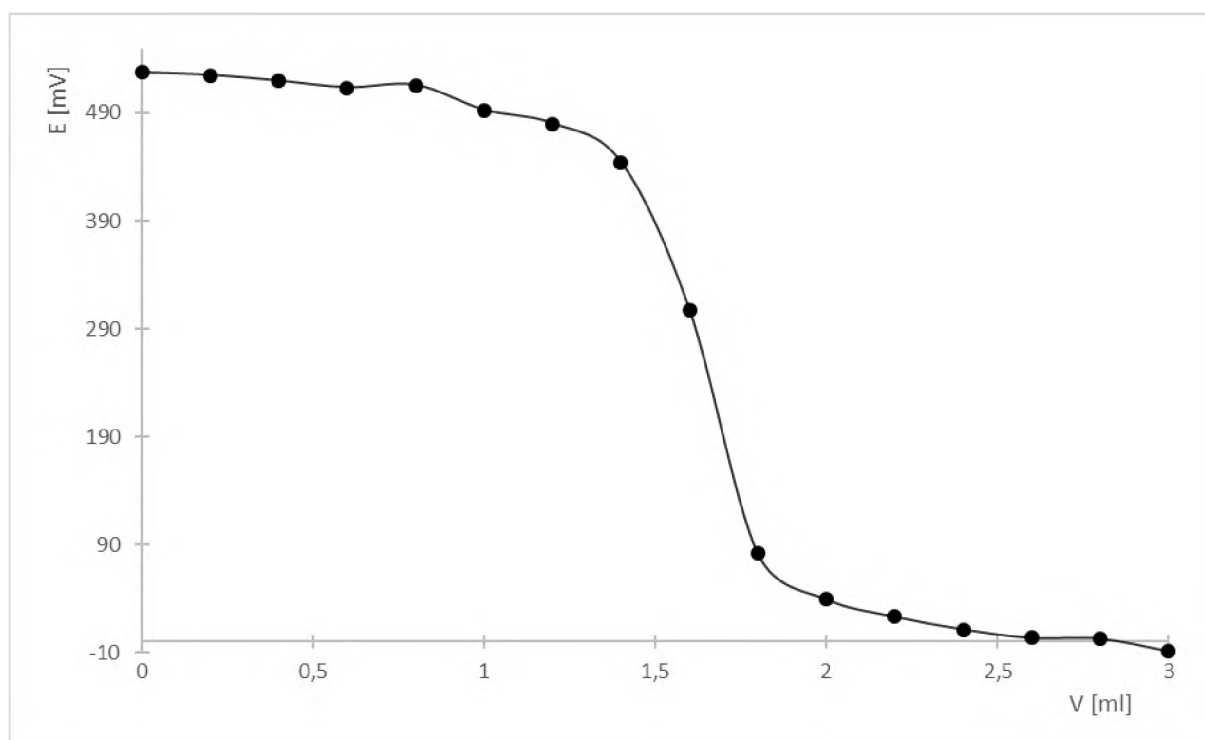
Výsledná průměrná koncentrace:

$$c_{\text{CPC}} = 0,009447\text{mol/l}$$

Toto stanovení bylo přesné, avšak možnost případné chyby je zde větší, neboť jsme standardizovali již standardizovaným roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, přičemž stanovení jeho koncentrace by mohlo být zatíženo chybou, která by se přenesla i na tuto standardizaci.

Cetylpyridinium chlorid (CPC) o přibližné koncentraci 0.01mol/l na automatickém titrátoru:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 4: AT – Titrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

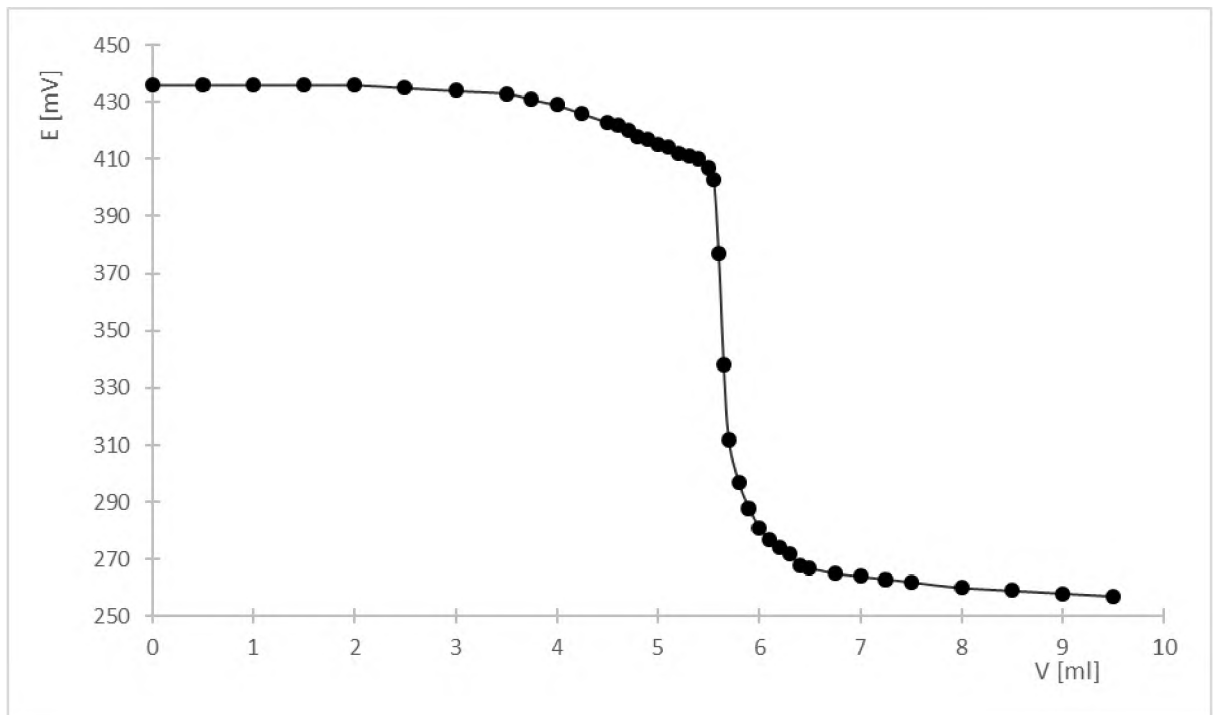
Vypočítaná koncentrace:

$$c_{\text{CPC}} = 0,008595\text{mol/l}$$

Stanovení tenzidů ve vzorcích

Modelový vzorek dodecylsírán sodný (aniontový tenzid):

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 5: Titrace CPC roztokem SDS – závislost potenciálu na objemu SDS

Spotřeba SDS získaná 1. derivací křivky: $V_{SDS} = 5,625\text{ml}$

Koncentrace CPC: $c_{CPC} = 0,009447\text{mol/l}$

Pipetovaný objem vzorku CPC: $V_{CPC} = 5\text{ml}$

Molární hmotnost SDS: $M_{SDS} = 288,38\text{g/mol}$

Výpočet obsahu SDS v 1l vzorku:

$$m_{SDS} = c_{CPC} \times V_{CPC} \times M_{SDS} \times F_{zř} = 0,009447 \times 5 \times 10^{-3} \times 288,38 \times \frac{1000}{5,625} = 2,42\text{g/l}$$

Vypočítané obsahy pro další dvě spotřeby a průměrná hodnota:

$$m_{SDS} = 2,42\text{g/l}$$

$$m_{SDS} = 2,44\text{g/l}$$

$$\bar{m}_{SDS} = 2,43\text{g/l}$$

Ukázkový výpočet směrodatné odchylky:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \times ((m_1 - \bar{m})^2 + (m_2 - \bar{m})^2 + (m_3 - \bar{m})^2)}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{3} \times ((2,42 - 2,43)^2 + (2,42 - 2,43)^2 + (2,44 - 2,43)^2)} = 0,010$$

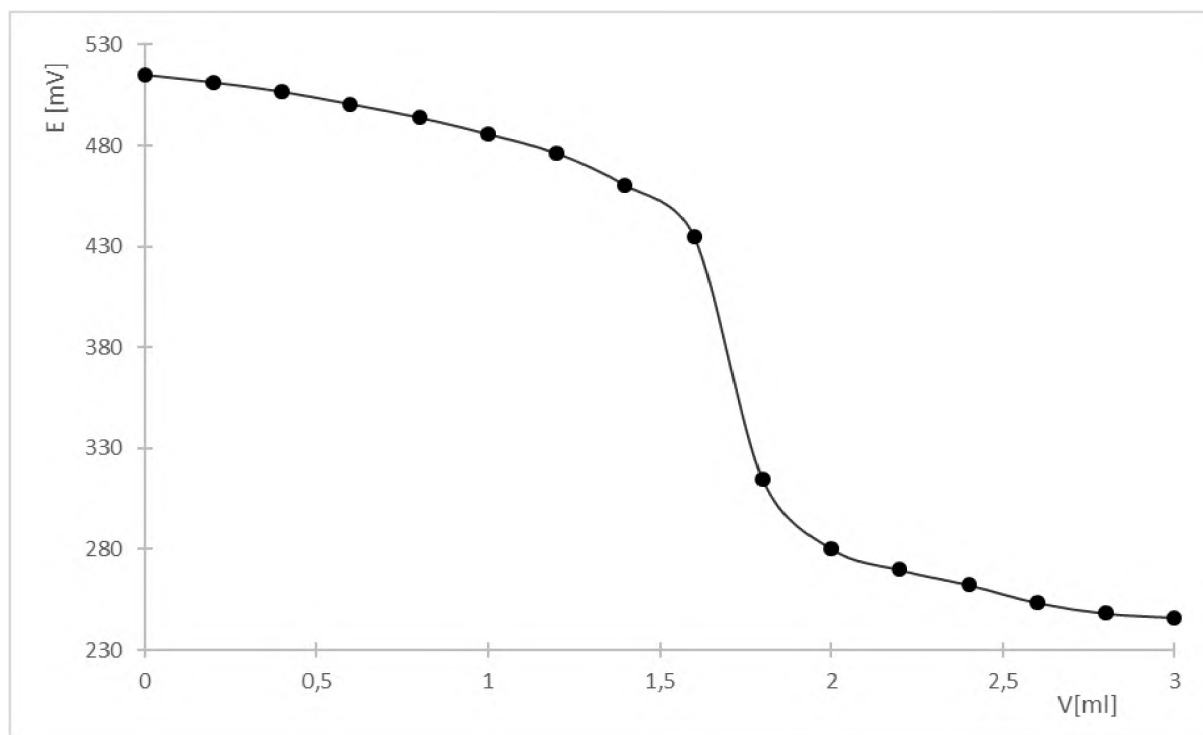
Výsledná průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou:

$$m_{SDS} = 2,43 \pm 0,010 g/l$$

Stanovení probíhalo poměrně dobře, neboť se jednalo o téměř čistý vzorek dodecylsíranu sodného. Toto stanovení jsem dělala jako úplně první, ještě před upřesněním roztoků, abych zjistila, jak se titrované tenzidy chovají.

Vzorek obsahující dodecylsíran sodný na automatickém titrátoru:

Graf titrační křivky, vytvořený z naměřených hodnot:



Graf 6: AT – Titrace CPC roztokem SDS – závislost potenciálu na objemu SDS

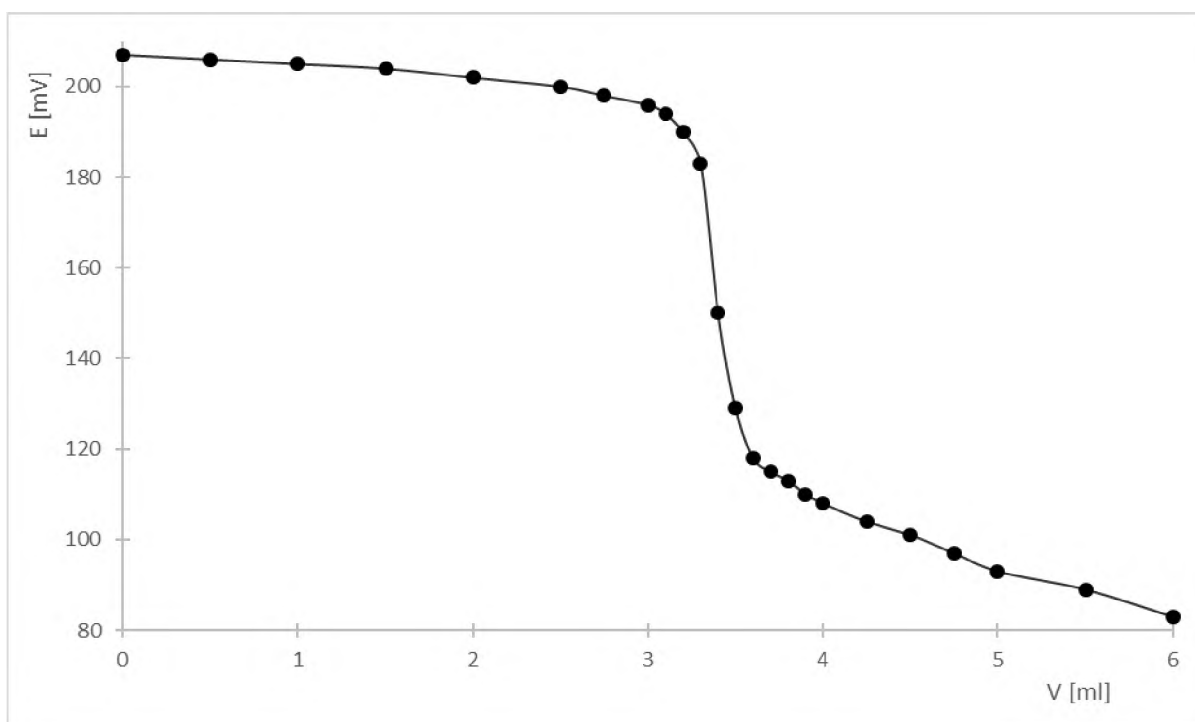
Výsledná vypočítaná hodnota obsahu se směrodatnou odchylkou:

$$m_{SDS} = 2,18 \pm 0,012 g/l$$

Toto stanovení bylo stejně jako u manuální titrace spíše kontrolní, abych zjistila, jestli automatický titrátor funguje správně.

Modelový vzorek obsahující Triton X (neiontový tenzid):

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 7: Titrace Tritonu X roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Spotřeba $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ získaná 1. derivací křivky: $V_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} = 5,625 \text{ ml}$

Koncentrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$: $c_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} = 0,009167 \text{ mol/l}$

Pipetovaný objem vzorku Tritonu X: $V_{\text{Triton X}} = 2 \text{ ml}$

Molární hmotnost Tritonu X: $M_{\text{Triton X}} = 625 \text{ g/mol}$

Výpočet obsahu Tritonu X v 1l vzorku:

$$\begin{aligned} m_{\text{Triton X}} &= c_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} \times V_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} \times M_{\text{Triton X}} \times F_{zř} \times F_t \\ &= 0,009167 \times 2 \times 10^{-3} \times 625 \times \frac{1000}{2} \times \frac{1}{1,7925} = 5,43 \text{ g/l} \end{aligned}$$

Vypočítaný obsah pro další spotřebu:

$$m_{\text{Triton X}} = 5,51 \text{ g/l}$$

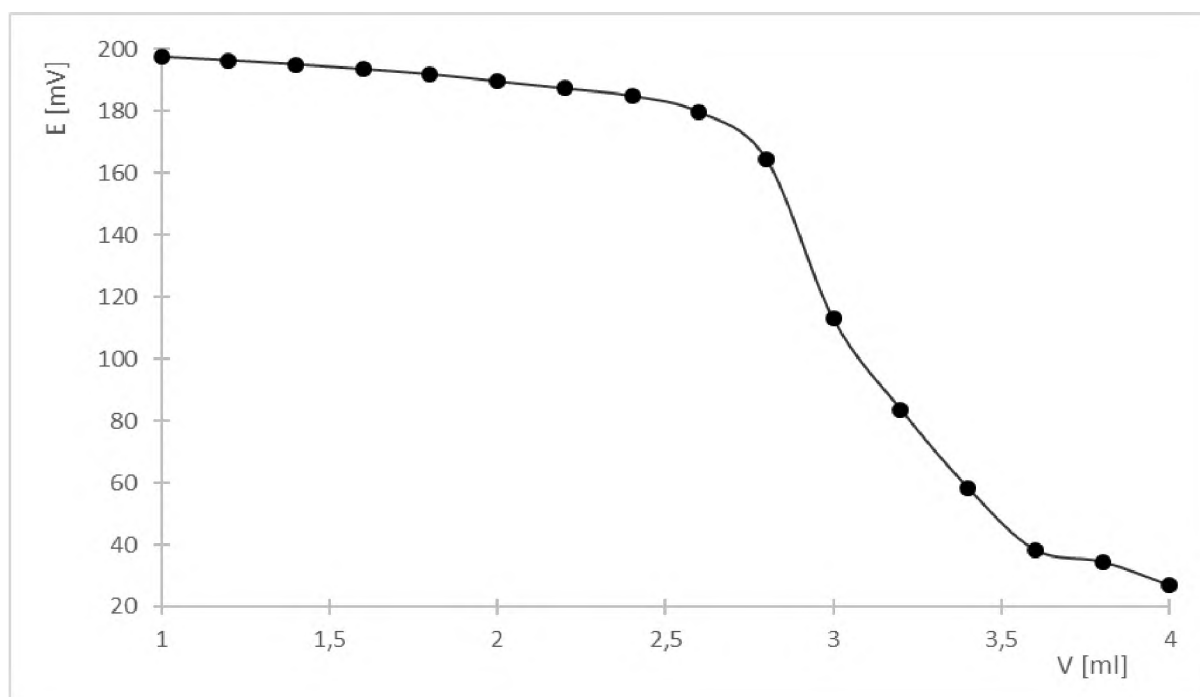
Výsledná průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou:

$$m_{\text{Triton X}} = 5,47 \pm 0,040 \text{ g/l}$$

Vypočítaný obsah Tritonu X nemusí přesně odpovídat skutečnosti, neboť Triton X obsahuje 9-10 oxyethylenových jednotek, tudíž jeho molekulová hmotnost je jen průměrná, stejně tak jako faktor titrace.

Vzorek obsahující Triton X (neiontový tenzid) stanoven na automatickém titrátoru:

Graf titrační křivky, vytvořený z naměřených hodnot:



Graf 8: AT – Titrace Tritonu X roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

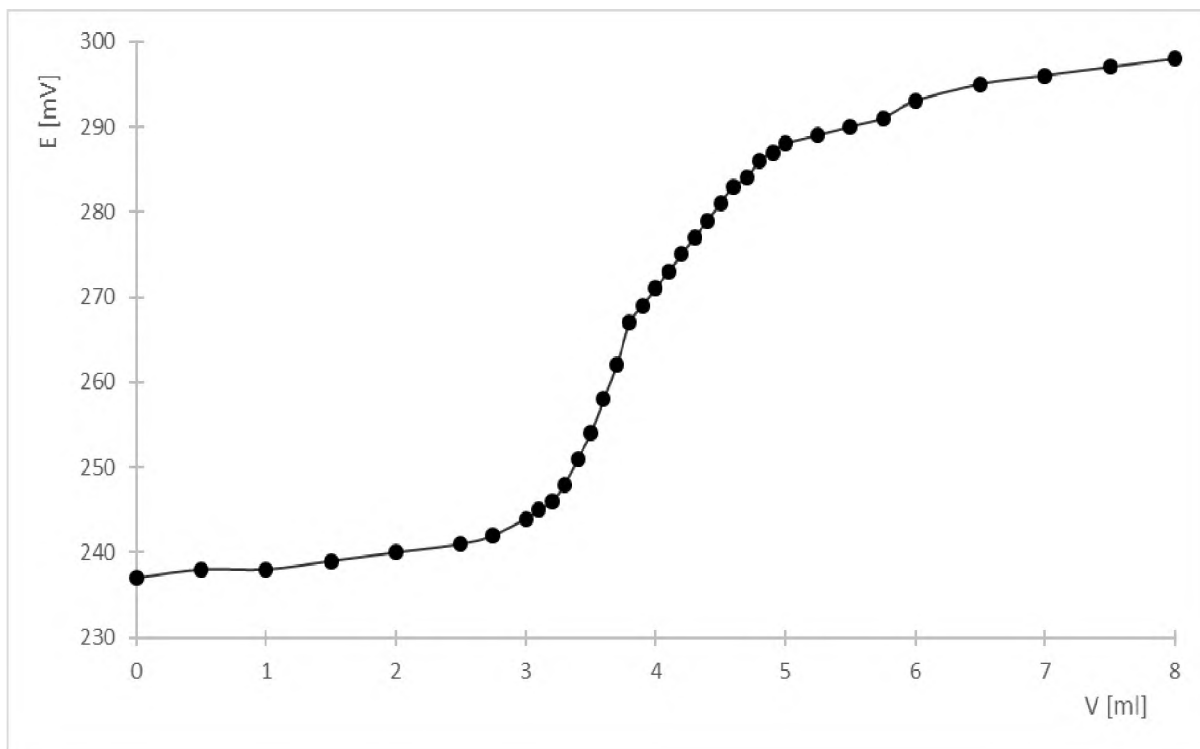
Výsledná vypočítaná hodnota obsahu se směrodatnou odchylkou:

$$m_{\text{Tritonu X}} = 5,23 \pm 0,045 \text{ g/l}$$

Hodnota stanovená na automatickém titrátoru se mírně liší od té stanovené manuální titrací, To může být způsobeno tím, že titrační činidlo, tetrafenyboritan sodný, není standardní látka.

Vzorek Ecover prostředek na mytí nádobí ZERO obsahující aniontový tenzid:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 9: Titrace aniontového tenzidu roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC

Spotřeba CPC získaná 1. derivací křivky: $V_{CPC} = 3,75\text{ml}$

Koncentrace CPC: $c_{CPC} = 0,009447\text{mol/l}$

Pipetovaný objem roztoku vzorku: $V_{vzorku} = 5\text{ml}$

Molární hmotnost SDS: $M_{SDS} = 288,38\text{g/mol}$

Navážka vzorku Ecover: $m_n = 5,0179\text{g}$

Výpočet obsahu dodecylsíranu sodného ve vzorku v hmotnostních procentech:

$$m_{SDS} = c_{CPC} \times V_{CPC} \times M_{SDS} \times F_{zř} = 0,009447 \times 3,75 \times 10^{-3} \times 288,38 \times \frac{250}{5}$$

$$= 0,5108\text{g SDS}/5,0179\text{g vzorku Ecover}$$

$$\%_{SDS} = \frac{m_{SDS} \times m_n}{100} = \frac{0,5108 \times 5,0179}{100} = 10,2\%$$

Obsahy SDS pro další dvě spotřeby:

$$\%_{SDS} = 9,4\%$$

$$\%_{SDS} = 9,1\%$$

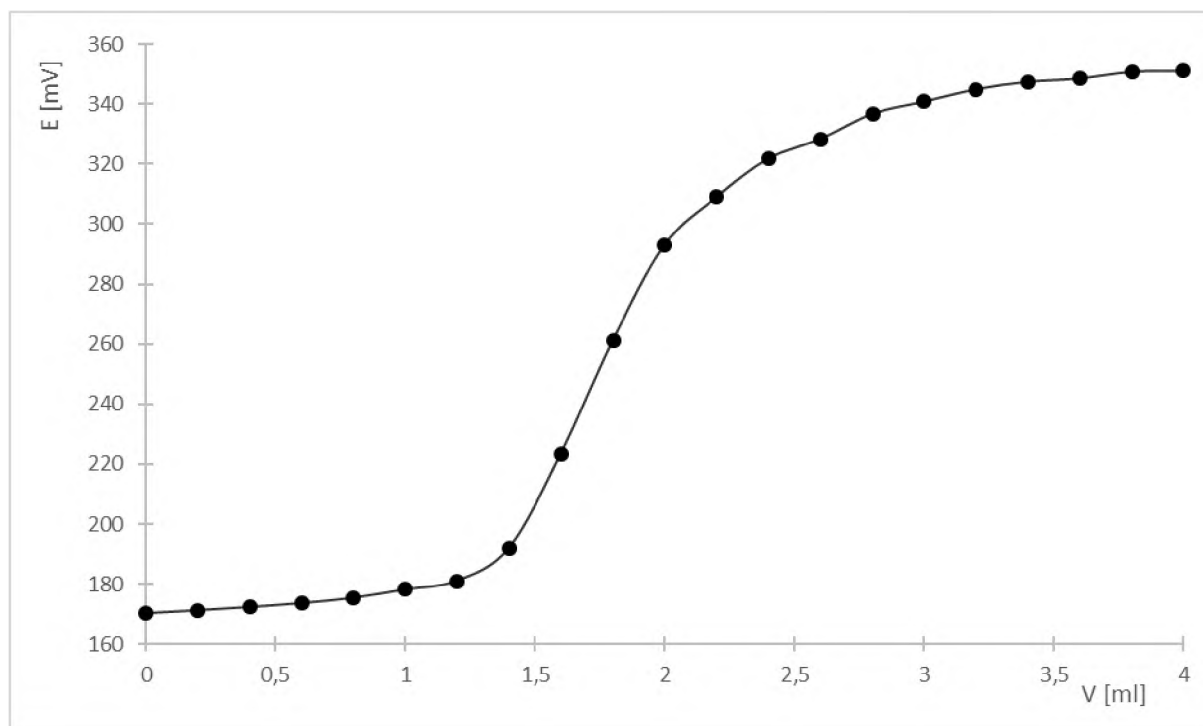
Výsledná průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou:

$$\%_{SDS} = 9,6 \pm 0,5\%$$

Protože na etiketě přípravku nebylo napsáno, o jakou přesně sloučeninu se jedná, pouze že jde o aniontový tenzid, výsledek je vztažen na nejběžnější aniontový tenzid dodecylsírán sodný.

Vzorek Ecover prostředek na mytí nádobí ZERO stanoven na automatickém titrátoru:

Graf titrační křivky, vytvořený z naměřených hodnot:



Graf 10: AT – Titrace aniontového tenzidu roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC

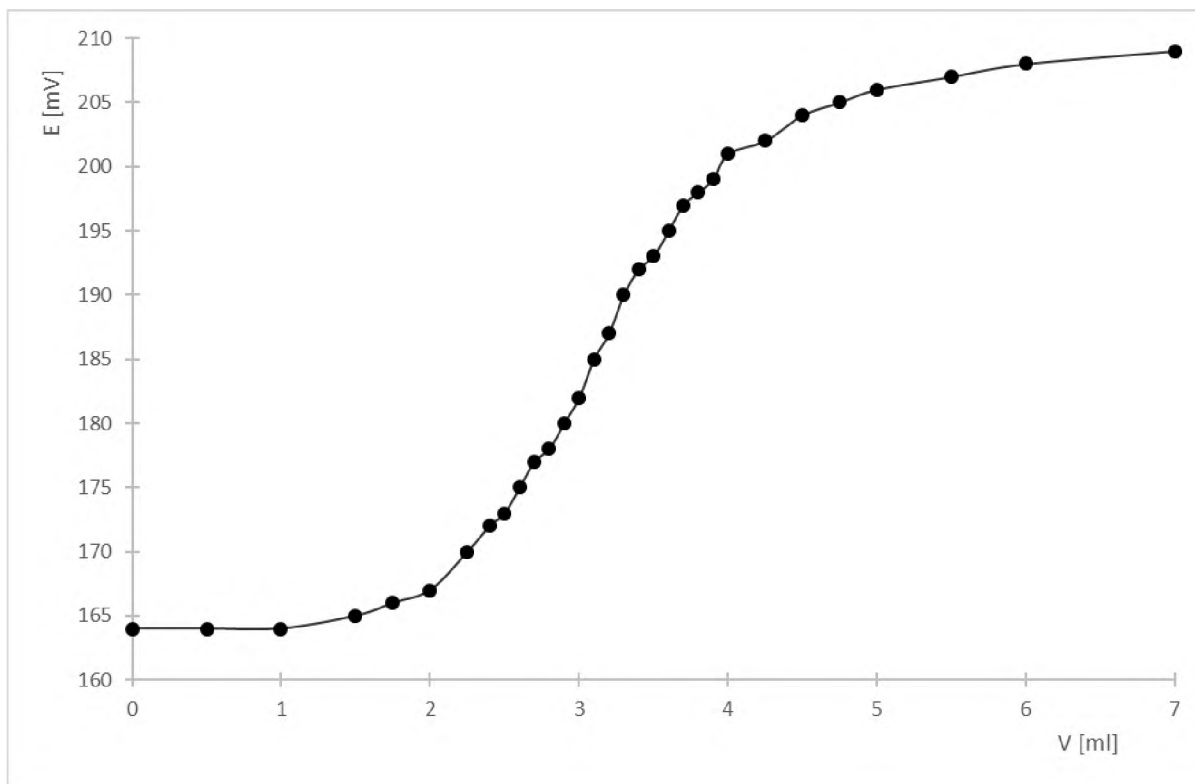
Vypočítaný obsah dodecylsíránu sodného ve vzorku v hmotnostních procentech:

$$\%_{SDS} = 11,5 \pm 0,7\%$$

Ačkoli se stanovená hodnota dodecylsíránu sodného mírně liší od stanovení manuální titrací, z titračních křivek je zřejmý stejný průběh reakce, kdy na začátku byly hodnoty potenciálu téměř konstantní, poté došlo k prudkému skoku a následnému pomalejšímu ustalování hodnoty.

Vzorek Eurona Cerný čistič koupelen obsahující amfoterní tenzid:

Z naměřených hodnot jsem vytvořila grafický záznam titrační křivky



Graf 11: Titrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem TINO_3 – závislost potenciálu na objemu TINO_3

Spotřeba TINO_3 získaná 1. derivací křivky: $V_{\text{TINO}_3} = 3,15\text{ml}$

Koncentrace TINO_3 : $c_{\text{TINO}_3} = 0,0100\text{mol/l}$

Pipetovaný objem přidavku roztoku $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$: $V_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} = 4\text{ml}$

Koncentrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$: $c_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} = 0,009167\text{mol/l}$

Pipetovaný objem roztoku vzorku: $V_{\text{vzorku}} = 1\text{ml}$

Molární hmotnost cocamidopropyl betainu (CAPB): $M_{\text{CAPB}} = 342,52\text{g/mol}$

Navážka vzorku Eurona: $m_n = 4,0450\text{g}$

Výpočet obsahu CAPB ve vzorku v hmotnostních procentech:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{CAPB}} &= (c_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} \times V_{\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]} - c_{\text{TINO}_3} \times V_{\text{TINO}_3}) \times M_{\text{CAPB}} \times F_{zř} \\
 &= (0,009167 \times 4 \times 10^{-3} - 0,01 \times 3,55 \times 10^{-3}) \times 10^{-3} \times 342,52 \times \frac{250}{1} \\
 &= 0,4424\text{g CAPB}/5,0179\text{g vzorku Eurona}
 \end{aligned}$$

$$\%_{\text{CAPB}} = \frac{m_{\text{CAPB}} \times m_n}{100} = \frac{0,4424 \times 4,0450}{100} = 10,9\%$$

Obsahy CAPB pro další dvě spotřeby:

$$\%_{CAPB} = 13,1\%$$

$$\%_{CAPB} = 8,8\%$$

Výsledná průměrná hodnota se směrodatnou odchylkou:

$$\%_{CAPB} = 10,9 \pm 1,7\%$$

Stejně jako v předchozím případě, nebylo řečeno, o jakou sloučeninu se jedná, pouze že je to amfoterní tenzid, výsledek je tedy vztažen na nejpoužívanější amfoterní tenzid cocamidopropyl betain. Z tohoto důvodu nejspíš vznikla odchylka od udávané hodnoty 15-30%.

Tento vzorek jsem se pokusila stanovit také automatickou titrací, avšak kvůli technickým problémům s titrátorem se stanovení nepodařilo provést a není tedy zařazeno v této práci.

Shrnutí výsledných hodnot:

Tabulka 1: Výsledky

| Vzorek | Manuální titrace | Automatická titrace |
|--|-------------------|---------------------|
| Modelový vzorek dodecylsírany sodného | 2,43 ± 0,010 g/l | 2,18 ± 0,012 g/l |
| Modelový vzorek Tritonu X | 5,47 ± 0,040 g/l | 5,23 ± 0,045 g/l |
| Ecover prostředek na mytí nádobí ZERO - aniontový tenzid | 9,6 ± 0,5 % SDS | 11,5 ± 0,7 % SDS |
| Eurona černý - čistič koupelen - amfoterní tenzid | 10,9 ± 1,7 % CAPB | |

6. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá potenciometrickou titrací různých druhů tenzidů. Dle zadání jsem měla připravit elektrodu coated-wire a pomocí ní potom provést tato stanovení. Avšak z časových důvodů, a kvůli analýze vzorku s amfoterním tenzidem bylo vhodnější použít uhlíkovou pastovou elektrodu.

V experimentální části jsem se tedy zaměřila hlavně na porovnání manuální titrace s titrací na automatickém titrátoru.

Jako hlavní výhodu automatického titrátoru bych zde uvedla úsporu času. A to jak již tím, že stanovení trvá oproti manuální titraci kratší dobu, tak také tím, že mimo přípravu vzorku a odečtení výsledných hodnot, nemusí být obsluha přístroje v průběhu stanovení přítomna a může se věnovat jiné práci. Hlavní nevýhodou bude jistě pořizovací cena automatického titrátoru, která je poměrně vysoká. Stejně tak cena případných oprav. Automatický titrátor je tedy vhodný tam kde se zpracovává velké množství vzorků. V případě že titraci provádíme jen občas s malým počtem vzorků je lepší automatický titrátor nepořizovat a spolehnout se na klasickou manuální titraci.

Při stanoveních jsem také používala dvě různé uhlíkové pastové elektrody, z nichž jedna byla starší a ta druhá čerstvě připravena. Při použití nové elektrody bylo zaznamenáno rychlejší ustalování měřených hodnot a také titrační křivka měla hladší průběh.

Tvar a výška titrační křivky také velmi závisely na tom, zda byl obnoven povrch elektrody po předchozím stanovení. Pokud se tak nestalo mohla být elektroda ovlivněna iontovým párem z předchozího stanovení, což mohlo negativně ovlivnit další stanovení.

V experimentální části jsem se mimo jiné věnovala stanovení tenzidů v modelových i reálných vzorcích. Mezi modelové vzorky patřily roztoky dodecylsíranu sodného (aniontový tenzid) a Tritonu X (neiontový tenzid). Mezi neznámé vzorky patřil aniontový tenzid z přípravku na nádobí Ecover ZERO a Amfoterní tenzid z čističe koupelen Eurona Cerny. Z výsledků stanovení uvedených v tabulce 1 (na předchozí straně) vyplývá, že u reálných vzorků je dobrá shoda mezi zjištěným obsahem příslušného tenzidu a hodnotou udávanou výrobcem, a to jak s použitím manuální titrace, tak i s použitím automatického titrátoru.

7. Seznam použitých zkratek

- AT – Automatická titrace
BE – bod ekvivalence
CAPB – cocamidopropyl betain
CPC – cetylpyridinium chlorid
CPE – uhlíková pastová elektroda
CWE – coated-wire elektroda
LAS – lineární alkylbenzensulfonát
PVC – polyvinyl chlorid
SDS – dodecylsírán sodný
UV – ultrafialové záření
VIS – viditelné záření

8. Seznam grafů

- Graf 1: Titrace TlNO_3 roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 36
- Graf 2: AT (Automatická titrace) – Titrace TlNO_3 roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 37
- Graf 3: Titrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC38
- Graf 4: AT – Titrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 39
- Graf 5: Titrace CPC roztokem SDS – závislost potenciálu na objemu SDS40
- Graf 6: AT – Titrace CPC roztokem SDS – závislost potenciálu na objemu SDS41
- Graf 7: Titrace Tritonu X roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 42
- Graf 8: AT – Titrace Tritonu X roztokem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ – závislost potenciálu na objemu $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 43
- Graf 9: Titrace aniontového tenzidu roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC ..44
- Graf 10: AT – Titrace aniontového tenzidu roztokem CPC – závislost potenciálu na objemu CPC45
- Graf 11: Titrace $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ roztokem TlNO_3 – závislost potenciálu na objemu TlNO_3 46

9. Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1: Schématické zobrazení tenzidu | 10 |
| Obrázek 2: Orientace tenzidu na fázovém rozhraní | 10 |
| Obrázek 3: Rovnice výroby mýdla | 12 |
| Obrázek 4: LAS [7]..... | 13 |
| Obrázek 5: Alkylsulfonát a hydroxyalkylsulfonát [7]..... | 13 |
| Obrázek 6: Parafinsulfonát | 13 |
| Obrázek 7: Natrium-alkylsulfát a natrium-alkylpolyglykolsulfát [7]..... | 14 |
| Obrázek 8: Dimethyldistearylamonium-chlorid [9] | 14 |
| Obrázek 9: Esterquat [9] | 15 |
| Obrázek 10: 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain..... | 15 |
| Obrázek 11: Oxyethylenát | 16 |
| Obrázek 12: Oxyethylenát s oxybutylenovou skupinou | 16 |
| Obrázek 13: Aminoxid..... | 16 |
| Obrázek 14: Alkylpolyglykosid [7] | 17 |
| Obrázek 15: Možnosti uspořádání gemini tenzidů [10]..... | 18 |
| Obrázek 16: Způsoby navázání polymerních tenzidů: vedle sebe (nahore), za sebou (dole) [10] | 18 |
| Obrázek 17: Schéma potenciometrického stanovení (stanovení fluoridů) [15] | 19 |
| Obrázek 18: pH-metr [17]..... | 20 |
| Obrázek 19: Ukázky grafů potenciometrické titrace | 21 |
| Obrázek 20: Ba ²⁺ iont obklopený oxyethylenovými jednotkami | 22 |
| Obrázek 21: Coated-wire elektroda [20] | 23 |
| Obrázek 22: Uhlíková pastová elektroda..... | 23 |
| Obrázek 23: Dvoufázová titrace tenzidů | 24 |
| Obrázek 24: Postup dvou barevných látek dělených sloupcovou chromatografií [28] | 25 |
| Obrázek 25: Schéma chromatografu..... | 26 |
| Obrázek 26: Schématické znázornění jednotlivých částí spektrofotometru | 27 |
| Obrázek 27: Schéma uspořádání kapilární zónové elektroforézy [33]..... | 27 |
| Obrázek 28: Schéma dvouelektrodového a tříelektrodového zapojení při voltametrii [28]..... | 28 |
| Obrázek 29: Schéma klasické polarografie [36]..... | 29 |
| Obrázek 30: Titrační sestavy: vlevo – manuální titrace, vpravo – automatická titrace..... | 32 |

10. Seznam použité literatury

- [1] FARN, R.J. (ed.). Chemistry and technology of surfactants. Oxford: Blackwell Publishing, 2006. ISBN 1-4051-2696-5
- [2] BAREŠ, M., ZAJÍC, J. Chemie a technologie tensidů a detergentů, 1. vydání, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982.
- [3] ŠŇUPÁREK, J. Makromolekulární chemie, 3. vydání, Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2
- [4] VESELÝ, O. Téma: Plicní surfaktant jeho složení, syntéza, funkce a terapeutické uplatnění. In: *pfyziolklin.upol.cz*. Olomouc. 23. března 2012 [cit. 2020-06-30]. Dostupné z: <http://pfyziolklin.upol.cz/?p=834>
- [5] ZAJÍCOVÁ, M. *Hodnocení obsahu tenzidů ve vodách*, 2009. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Bakalářská práce.
- [6] ZIMKOVÁ, D. *Avivážní prostředky*, 2017. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky. Bakalářská práce.
- [7] ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*, 1999, roč. 93, str. 421-427.
- [8] SALAGER, J. L. *Surfactants: Types and Uses*. 2. vydání, Mérida-Venezuela: Universidad de Los Andes, Facultad de Ingenieria, Escuela de Ingenieria Quimica. 2002.
- [9] Fabric softener. In. *wikiwand.com* [online]. [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: https://www.wikiwand.com/en/Fabric_softener
- [10] ŠMIDRKAL, J. *Tenzidy*, 1. vydání, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2020. ISBN 978-80-7592-056-0
- [11] KOSTKOVÁ, N. *Gemini tenzidy*, 2016. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky. Bakalářská práce.
- [12] SEKHON, B. S. Gemini (dimeric) Surfactants The Two-Faced Molecules. *Resonance*, 2004, roč. 9, č. 3, str. 42-49
- [13] HOLZBECHER, Z. a kolektiv. *Analytická chemie*, 1. vydání, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1987.
- [14] PRAUS, P., VONTOROVÁ, J. *Analytická chemie II*, 1. vydání, Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5
- [15] SISKANOVÁ, T.V., BRONCOVÁ, G. *Stanovení fluoridů iontově-selektivní elektrodou* [online]. Praha: VŠCHT Praha, [cit. 2020-07-16]. Dostupné z:

<https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Stanoven%C3%AD+fluorid%C5%AF.pdf?redirected>

- [16] OPEKAR, F. a kolektiv. *Základní analytická chemie*, 1. vydání, Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2003. ISBN 80-246-0553-8
- [17] Přenosný vodotěsný pH-metr AD130 [online], [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <https://www.cistavoda.cz/prenosny-vodotesny-ph-metr-ad130/>
- [18] MIKYSEK, T., ĎATKO, L., VYTRÁS, K. *Uhlíkové pastové iontově-selektivní elektrody pro potenciometrické titrace tenzidů* [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016 [cit. 2020-07-12]. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/67207>
- [19] MIKYSEK, T., STOČES, M., VYTRÁS, K. Two Novelities in Ion-pair Formation-based Potentiometric Titrations of Anionic Surfactants. *Electroanalysis*, 2016, roč. 28, č. 11, str. 2688-2691.
- [20] BRANDSTEINOVÁ, E. *Potenciometrické titrace neiontových tenzidů indikované iontově-selektivními elektrodami typu coated-wire*, 2018. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra analytické chemie. Diplomová práce.
- [21] BRANDSTEINOVÁ, E., ČESLA, P., MIKYSEK, T., VYTRÁS, K. Neiontové tenzidy jako produkty oxyethylenace glycerolu – LC/MS analýza a potenciometrické titrace. *LI. Seminář o tenzidech a detergentech, Sborník přednášek*. str. 5-17. Pardubice: Univerzita Pardubice 2018. ISBN 978-80-7395-173-5
- [22] VYTRÁS, K., DVOŘÁKOVÁ, V., ZEMAN, I. Titrations of Non-ionic Surfactants With Sodium Tetrphenylborate Using Simple Potentiometric Sensors. *Analyst*, 1989, roč. 114, č. 11, str. 1435-1441.
- [23] VYTRÁS, K., REMEŠ, M., KUBEŠOVÁ-SVOBODOVÁ, H. Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation. *Analytica Chimica Acta*, 1981, roč. 124, č. 1, str. 91-98.
- [24] HROCHOVÁ, Z. *Voltametrické stanovení léčiva simvastatin na uhlíkové pastové elektrodě a stříbrné pevné amalgámové elektrodě*, 2015. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie. Diplomová práce.
- [25] VYTRÁS, K., ŠVANCARA, I., METELKA, R. Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, roč. 74, č. 10, str. 1021–1033.
- [26] *Titration of a large variety of surfactants, Titration sensors* [online]. Schwerzenbach: Mettler-Toledo AG, 2007 [cit. 2020-06-30]. Dostupné z:

https://www.mt.com/cz/cs/home/library/product-brochures/lab-analytical-instruments/Titration_Sensors_Surfactant_brochure.html

- [27] VAŠÍČEK, O. *Využití metod kapalinové chromatografie k separaci oligonukleotidů modifikovaných genotoxickými látkami*, 2007. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta. Bakalářská práce.
- [28] ZÁRUBA, K. a kolektiv. *Analytická chemie (1. díl)*, 1. vydání, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1
- [29] JANDOVÁ, J., SCHEJBAL, P. Přehled metod stanovení neiontových tenzidů v povrchových a odpadních vodách. *Chemické listy*, 2001, roč. 95, č. 7, str. 387-391.
- [30] HEJSKOVÁ, V. *UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie*, 2016. Univerzita Karlova v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie. Diplomová práce.
- [31] OSINOVÁ, P. *Studium vlivu interferentů na spektrofotometrické stanovení tenzidů*, 2015. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Diplomová práce.
- [32] ROBLOVÁ, V. *Analýza biologicky aktivních látek ve vinohradnickém materiálu metodou kapilární elektroforézy*, 2011 Masarykova univerzita v Brně. Fakulta přírodovědecká, Ústav chemie. Diplomová práce.
- [33] JARUŠKOVÁ, K. *Stanovení tenzidů metodou kapilární zónové elektroforézy*, 2014. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Diplomová práce.
- [34] REDLICH, A. *Elektrochemické stanovení thalia v technologických roztocích*, 2009. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie. Bakalářská práce.
- [35] KŘÍŽENECKÁ, S., SYNEK, V. *Základy analytické chemie*, 1. vydání, Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, 2014. ISBN 978-80-7414-804-0
- [36] VÁVROVÁ, J. Difuze v nestacionárním stavu – polarografie. In: *demo4.smitka.eu* [online]. 14. prosince 2006 [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <http://www.demo4.smitka.eu/encyklopedie/A/JVAMG.htm>
- [37] KALVODA, R. Hrst vzpomínek na pana profesora Heyrovského a jeho polarografii. *Chemické listy*, 2009, roč. 103, č. 11, str. 880–888.
- [38] SOUKUPOVÁ, A. *Zhodnocení metod pro stanovení tenzidů*, 2009. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Bakalářská práce.