

URČENÍ HODNOTY KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE MARLOPHENU NP-10 METODOU CYKLICKÉ VOLTAMETRIE

IRENA NĚMCOVÁ, KAREL NESMĚRÁK
a VIKTORIE TOMÁNKOVÁ

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 40 Praha 2, e-mail: inemcova@natur.cuni.cz

Došlo dne 21. VI. 1999

Klíčová slova: Marlophen NP-10, neionogenní tenzidy, kritická micelární koncentrace, cyklická voltametrie

Úvod

Jako jeden ze standardů pro analytická stanovení neiontových tenzidů byl donedávna používán¹ Marlophen 810, který byl v poslední době nahrazen novým výrobkem Marlophenem NP-10. Pro tento tenzid nebyla v literatuře nalezena hodnota jeho kritické micelární koncentrace c_k (tj. koncentrace, resp. úzký interval koncentrací, ve kterém monomery tenzidu asociují za vzniku micel). Protože je to významná konstanta pro charakterizaci každého tenzidu, bylo v této práci provedeno její stanovení.

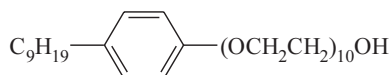
Tenzidy, organické látky, jejichž molekuly jsou tvořeny dostatečně dlouhým uhlovodíkovým řetězcem a polární hydrofilní částí, nacházejí široké uplatnění v řadě průmyslových odvětví (kosmetice, farmacie, potravinářství a jako čisticí prostředky), kdy je využíváno jejich schopnosti ovlivňovat povrchové napětí kapalin. Kromě toho jsou využívány také v řadě analytických metod² (při koncentracích nižších než c_k jako iontově párová činidla v HPLC a v extrakční UV/VIS spektrofotometrii, při koncentracích vyšších než c_k jako solubilizační činidla, ovlivňující mj. také příznivě absorpční spektra analytů, v micelární elektrokinetické chromatografii atd.). Znalost hodnoty kritické micelární koncentrace je tedy často podmínkou pro jejich použití, stejně tak jako znalost ovlivnění této hodnoty prostředím.

Na hodnotu kritické micelární koncentrace mají kromě struktury tenzidů a druhu rozpouštědla podstatný vliv sole přítomné v roztoku^{3,4}, jejichž přídavek ve většině případů podporuje agregaci monomerů tenzidu a snižuje tedy hodnotu c_k . Tento vliv je u neiontových tenzidů podstatně menší než u tenzidů iontových, přesto však byla potvrzena platnost empirického vztahu

$$\log c_k = \text{konst} - k_s c_s \quad (1)$$

kde c_k je kritická micelární koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], k_s konstanta solného vlivu a c_s koncentrace ovlivňující soli [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Účinnost jednotlivých anorganických iontů odpovídá zhruba jejich zařazení v Hofmeisterových seriích³.



Obr. 1. Chemická struktura Marlophenu NP-10

Hodnotu kritické micelární koncentrace lze stanovit řadou metod; nejčastěji užívanými jsou metody měření povrchového napětí, vodivosti nebo metody spektrofotometrické⁵, využívající změn v absorpčních spektrech barviv při jejich solubilizaci v micelách tenzidů. Jednotlivé metody však obvykle poskytují rozdílné výsledky⁶; za nejpřesnější jsou pokládány první dvě z uvedených metod. Nověji bylo také popsáno stanovení kritické micelární koncentrace metodou cyklické voltametrie⁷⁻⁹, kdy je sledován vliv přídavku tenzidu na hodnotu proudu píku testovací látky, poskytující reverzibilní oxidačně redukční cyklus. Pro proud píku redoxního reverzibilního systému platí při 25 °C rovnice

$$i_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v^{1/2} \quad (2)$$

kde i_p je proud píku [μA], n počet vyměňovaných elektronů, A plocha elektrody [cm^2], D difuzní koeficient testovací látky [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], c koncentrace látky [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$], v rychlost polarizace elektrody [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$].

Bylo zjištěno, že při nízkých koncentracích tenzidů v roztoku je elektrodová reakce redoxní reverzibilní testovací látky řízena difúzí s difuzním koeficientem pro vodnou fázi D . Při koncentraci tenzidu rovné kritické micelární koncentraci dojde na křivkách závislosti proudu píku na koncentraci tenzidu ke zlomu v důsledku solubilizace látky v micelách, kde difuzní koeficient má hodnotu D_m .

Protože voltametrické měření lze provádět pouze v roztoku obsahujícím silný elektrolyt, nelze touto metodikou získat hodnotu c_k v čistém rozpouštědle, ale pouze hodnotu při zvolené koncentraci vhodné soli, použité jako základní elektrolyt. Této skutečnosti jsme využili v této práci, kde ze závislosti kritické micelární koncentrace tenzidu na koncentraci soli (základního elektrolytu) jsme podle rovnice (1) získali extrapolací hodnotu kritické micelární koncentrace v čistém rozpouštědle a současně také hodnotu konstanty solného vlivu (k_s) pro použitou sůl.

Experimentální část

Přístroje

Měření bylo realizováno na přístroji Eko-Tribo Polarograf (Polaro-Sensors, ČR) se sběrem dat softwarem ETP v. 3.0 (Polaro-Sensors, ČR). Jako pracovní elektroda sloužila stacionární platinová disková elektroda o ploše 0,159 cm^2 . Referentní elektrodou byla argenticchloridová elektroda RAE113 (Monokrystaly, ČR), pomocnou elektrodou platinový plíšek plochy 1 cm^2 . Měření probíhalo v jednoduché elektrochemické nádobce. K odstranění kyslíku byl na počátku každého měření roztok v pracovní nádobce probublán 5 minut argonem. Měření probíhalo při laboratorní teplotě.

Chemikálie

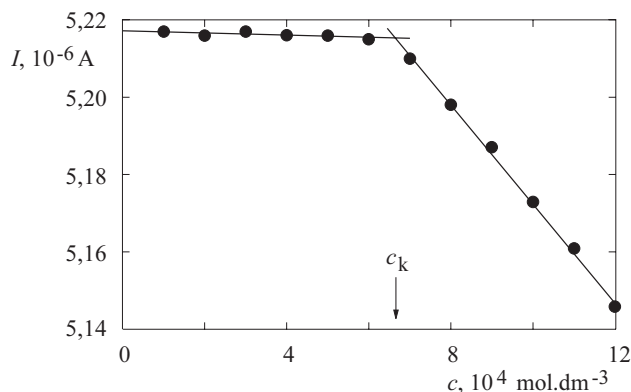
Ke stanovení c_k byl použit Marlophen NP-10 ($\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{O}_{11}$ (10 EO), $M_r = 646,87$), 100 %, Hüls, SRN. Jako srovnávací látka byl použit Triton X-100 ($\text{C}_{34}\text{H}_{64}\text{O}_{11}$, $M_r = 646,87$), p.a., Merck, SRN. Testovací oxidačně-redukční látkou byl na základě práce⁷ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ – p.a., Lachema, ČR. Základním elektrolytem byl chlorid draselný, p.a., Lachema, ČR.

Výsledky a diskuse

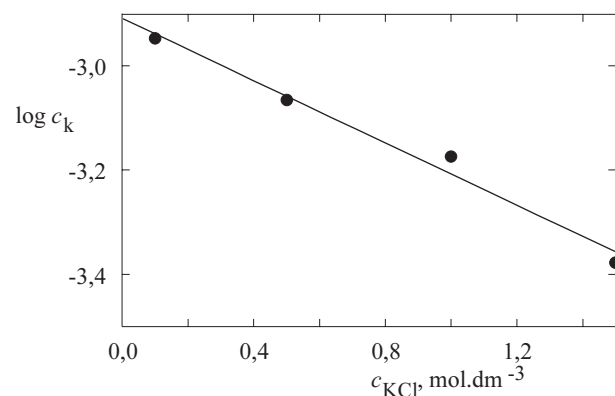
Měření c_k bylo provedeno nejprve pro neionogenní tenzid Triton X-100 a získané hodnoty byly porovnány s údaji z literatury. Při předběžném sledování vlivu přídatku Tritonu X-100 a Marlophenu NP-10 na hodnotu proudu píku $K_4[Fe(CN)_6]$ při koncentraci tenzidu 0 a $1,5 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ bylo zjištěno, že přídatek tenzidu snižuje hodnotu proudu anodického píku zvoleného redox systému. Proto byly dále proměřeny závislosti vlivu Tritonu X-100 a Marlophenu NP-10 na proud píku hexakynoželeznatanu draselného v koncentračním rozmezí 0– 2×10^{-3} mol.dm⁻³ tenzidů. Pro Marlophen NP-10 je tato závislost uvedena na obr. 2. Měření bylo prováděno při několika koncentracích chloridu draselného.

Ze zlomů na křivkách na naměřených závislostech byly určeny hodnoty kritických micelárních koncentrací pro jednotlivé koncentrace KCl. S použitím těchto hodnot byly sestrojeny závislosti kritické micelární koncentrace na koncentraci chloridu draselného (pro Marlophen NP-10 viz obr. 3), z nichž byly extrapolací určeny hodnoty c_k při $c_{KCl} = 0$ a stanoveny konstanty solného vlivu k_s (tab. I).

Z porovnání získané hodnoty c_k Tritonu X-100 s hodnotou určenou z měření povrchového napětí¹⁰ ($c_k = 9,0 \times 10^{-4}$ mol.dm⁻³) je zřejmé, že mezi oběma výsledky je velmi dobrá shoda.



Obr. 2. Závislosti proudu anodického píku hexakynoželeznatanu draselného na koncentraci Marlophenu NP-10; $K_4[Fe(CN)_6]$ 1×10^{-3} mol.dm⁻³, chlorid draselný 1 mol.dm⁻³, plocha elektrody 0,153 cm², rychlost polarizace elektrody 10 mV.s⁻¹



Obr. 3. Závislost logaritmu kritické micelární koncentrace Marlophenu NP-10 na koncentraci chloridu draselného

Tabulka I

Hodnoty kritických micelárních koncentrací studovaných tenzidů při $c_s = 0$, konstanty solného vlivu KCl a korelační koeficienty závislosti $\log c_k$ na koncentraci KCl

Tenzid	$c_k [\text{mol.dm}^{-3}]$	k_s	r
Triton X-100	$8,7 \times 10^{-4}$	0,18	0,9390
Marlophen NP-10	$1,3 \times 10^{-3}$	0,30	0,9918

Závěr

S použitím cyklické voltametrie byly určeny hodnoty kritické micelární koncentrace neionogenního tenzidu Marlophenu NP-10 a Tritonu X-100 (který byl použit pro porovnání získaných výsledků s údaji v literatuře) ve vodě a při různých koncentracích chloridu draselného, a dále konstanty solného vlivu KCl, ovlivňující hodnotu kritické micelární koncentrace obou tenzidů.

Jak již bylo uvedeno, jsou hodnoty c_k získané měřením povrchového napětí a vodivosti roztoků pokládány za nejpřesněji určené. Zatímco však vodivostní měření nelze v případě neiontových tenzidů vůbec použít, je metoda cyklické voltametrie univerzální pro všechny typy tenzidů. Získaný výsledek je srovnatelný s hodnotou c_k určenou metodou měření povrchového napětí.

Práce je součástí řešení grantu FRVŠ 1725/1999 a výzkumného záměru ČR 113–100002.

LITERATURA

- Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*. SNTL/Alfa, Praha 1989.
- Čermáková L., Malát M., Němcová I., v knize: *Instrumentation in Analytical Chemistry* (Zýka J., ed.), díl 2, str. 309. Ellis Horwood, New York 1994.
- Ray A., Némethy G.: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6787 (1971).
- Schick M. J. (ed.): *Nonionic Surfactants. Physical Chemistry*, str. 150. Marcel Dekker, New York 1987.
- Mukerjee P., Mysels K. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2937 (1955).
- Mukerjee P., Mysels K. J.: *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*. National Bureau of Standards, Washington 1971.
- Mandal A. B., Nair B. U., Ramaswamy D.: *Langmuir* 4, 736 (1988).
- Mandal A. B., Nair B. U., Ramaswamy D.: *Bull. Electrochem.* 4, 565 (1988).
- Mandal A. B., Nair B. U.: *J. Phys. Chem.* 93, 9008 (1991).
- Schick M. J.: cit. 4, str. 125.

I. Němcová, K. Nesměrák, and V. Tománková (Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University of Prague): **Determination of Critical Micelle Concentration of Marlophen NP-10 Using Cyclic Voltammetry**

The critical micelle concentration, an important and characteristic value for surfactants, and the effect of KCl were determined by cyclic voltammetry for a nonionic surfactant, Marlophen NP-10. The determination for the nonionic Triton X-100 was used for comparison.