

UNIVERZITA KARLOVA
FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ
KATEDRA FARMACEUTICKÉ TECHNOLOGIE



DIPLOMOVÁ PRÁCA

**Využitie merania povrchového napätia pre stanovenie kritickej
micelárnej koncentrácie**

The utilization of the surface tension measurement for the evaluation of
critical micelle concentration

Hradec Králové 2018

Michaela Hirčáková

Prehlasujem, že táto práca je mojim pôvodným autorským dielom. Použitá literatúra aj všetky ďalšie zdroje, z ktorých som pri spracovaní čerpala, sú uvedené v zozname použitej literatúry a v práci správne citované. Práca nebola využitá k získaniu iného alebo rovnakého titulu.

V Hradci Králové dňa 12.4.2018

Michaela Hirčáková

Pod'akovanie

Moje ďakujem patrí v prvom rade PharmDr. Barbore Vraníkovej, Ph.D zato, že mi umožnila vypracovať prácu práve pod svojim vedením. Veľká vďaka jej patrí hlavne za odborné vedenie, cenné rady, pomoc pri riešení problémov a rovnako aj pri práci v laboratóriu.

Pod'akovanie patrí aj celému kolektívu v laboratóriu za vytvorenie príjemnej atmosféry a povzbudivé slová počas celého merania.

Na záver chcem pod'akovať svojej rodine, ktorá ma nadielku podporovala počas celého štúdia.

OBSAH

1	ABSTRAKT.....	6
2	ABSTRACT.....	7
3	CIELE PRÁCE	8
4	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	9
5	ÚVOD	10
6	TEORETICKÁ ČASŤ	11
6.1	Povrchovo aktívne látky.....	11
6.1.1	Chemická štruktúra	11
6.1.2	Klasifikácia tenzidov.....	12
6.2	Micely	17
6.2.1	Štruktúra micel	18
6.2.2	Tvar micel	18
6.2.3	Agregačné číslo.....	19
6.2.4	Krafftova teplota	20
6.3	Kritická micelárna koncentrácia	20
6.3.1	Traubeho pravidlo	22
6.3.2	Stanovenie CMC	23
6.4	Povrchové napätie	24
6.4.1	Vznik.....	24
6.4.2	Povrchové napätie ako fyzikálna veličina	25
6.4.3	Young-Laplaceova rovnice	25
6.4.4	Povrchová energia.....	26
6.4.5	Povrchové napätie čistých kvapalín	26
6.4.6	Povrchové napätie roztokov	28
6.5	Metódy merania povrchového napätia	30
6.5.1	Metódy statické.....	30
6.5.2	Metódy semistatické.....	34
6.5.3	Metódy dynamické.....	38
7	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	40

7.1	Použité suroviny.....	40
7.2	Použité prístroje a zariadenia	41
7.3	Príprava vzoriek	42
7.4	Metodika práce.....	45
7.4.1	Stanovenie povrchového napätia tenziometricky.....	45
7.4.2	Stanovenie povrchového napätia stalagmometricky	46
8	VÝSLEDKY	48
8.1	CTAB v ultračistej vode.....	48
8.2	SLS v ultračistej vode	52
8.3	PS80 v ultračistej vode.....	56
9	DISKUSIA	60
9.1	Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie CTAB.....	60
9.2	Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie SLS.....	63
9.3	Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie PS80	66
10	ZÁVER	70
11	POUŽITÁ LITERATÚRA.....	71

1 ABSTRAKT

Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Katedra: Farmaceutické technologie

Školiteľ: PharmDr. Barbora Vraníková, Ph.D.

Posluchač: Michaela Hirčáková

Názov diplomovej práce: Využitie merania povrchového napätia pre stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie

Teoretická časť diplomovej práce je zameraná na základné charakteristiky tenzidov, ich rozdelenie na základe hodnoty hydrofilno-lipofilnej rovnováhy a podľa schopnosti sa disociovať vo vode. Práca ďalej vysvetľuje pojem kritická micelárna koncentrácia, s ktorou úzko súvisí tvorba micel a v neposlednom rade sa venuje povrchovému napätiu a metódam jeho merania.

Experimentálna časť sa zaoberá stanovením hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie pre tri rôzne tenzidy, a to cetyltrimethylamonium bromid, natrium-lauryl-sulfát a polysorbát 80 v ultračistej vode. K stanoveniu bola použitá duNoüyho krúžková metóda, Wilhelmyho doštičková metóda a stalagmometrická metóda, pričom hodnoty získané z prvých dvoch metód majú porovnateľné hodnoty, narozdiel od stalagmometrie, ktorá sa vyznačuje nižšou citlivosťou, a tým pádom rozdielnymi výsledkami.

V rámci jednotlivých meraní vykazuje najvyššiu hodnotu kritickej micelárnej koncentrácie kationaktívny tenzid natrium-lauryl-sulfát, druhý v poradí je aniónaktívny cetyltrimethylamonium bromid a najnižšiu hodnotu má neiónogénny tenzid polysorbát 80.

2 ABSTRACT

Charles University, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové

Department of: Pharmaceutical technology

Consultant: PharmDr. Barbora Vraníková, Ph.D.

Student: Michaela Hirčáková

Title of Thesis: The utilization of the surface tension measurement for the evaluation of critical micelle concentration

The theoretical part of this diploma thesis is focused on the basic characteristics of surfactans and their classification according to the value of hydrophilic-lipophilic balance and their ability to dissociate in water. The thesis further explains the concept of critical micelle concentration closely related to micel formation and deals with surface tension and methods of its measurement.

The experimental part aims to determination of the critical micelle concentration of three different surfactans such as cetyltrimethylammonium bromide, sodium lauryl sulfate and polysorbate 80 in ultrapure water. DuNoüy ring method, Wilhelmy plate method and stalagmometric method were used for determination. The results revealed that the values obtained from the first two methods are comparable, while stalagmometry implies lower sensitivity and hence different results of critical micelle concentration.

The highest critical micelle concentration was measured for the cationic surfactant sodium lauryl sulfate, the second for an anionic cetyltrimethylammonium bromide and the lowest value showed non-ionic surfactant polysorbate 80.

3 CIELE PRÁCE

Cieľom teoretickej časti práce je predstavenie povrchovo aktívnych látok, ich rozdelenie na základe chemickej štruktúry a popis najdôležitejších charakteristík. Podrobnejšie sa práca zameriava na možnosti stanovovania povrchového napätia, ktoré sa s obľubou používa k určovaniu kritickej micelárnej koncentrácie tenzidov.

Praktická časť si kladie za cieľ stanoviť hodnotu kritickej micelárnej koncentrácie pomocou troch metód stanovovania povrchového napätia - duNoüyho krúžkovej metódy, Wilhelmyho doštičkovej metóda a stalagmometricky. Meranie prebehne u vodných roztokov troch komerčne dostupných povrchovo aktívnych látok a to: cetyltrimethylamonium bromidu, natrium-lauryl-sulftátu a polysorbátu 80. Cieľom je porovnať rozdiely medzi jednotlivými metódami a určiť vplyv charakteru tenzidu na presnosť zvolených metód.

4 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

CMC	kritická micelárna koncentrácia
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid
HLB	hodnota hydrofilno-lipofilnej rovnováhy
LCP	Lee–Chan–Pogaku koeficient
NaCl	chlorid sodný
o/v	emulzia typu olej vo vode
PAL	povrchovo aktívna látka
PCR	polymerázová reťazová reakcia
PS80	polysorbát 80
SLS	natrium-lauryl-sulfát
v/o	emulzia typu voda v oleji

5 ÚVOD

Spoločnou vlastnosťou všetkých tenzidov je ich povrchová aktivita. Tieto spravidla organické zlúčeniny sa dokážu už pri nízkych koncentráciách adsorbovať na fázovom rozhraní heterogenného systému a ovplyvňovať tak prítomné energetické pomery, čo sa prejaví predovšetkým znížením povrchového napätia takéhoto systému.

Aby bola látka povrchovo aktívna, musí mať jej molekula amfifilný (difilný alebo bipolárny) charakter, čo znamená, že jej chemická štruktúra obsahuje ako hydrofilné (polárne), tak aj hydrofóbne (nepolárne, resp. lipofilné) funkčné skupiny.¹

Takáto štruktúra má za následok, že pri určitej koncentrácii sa vo vodnom roztoku začnú molekuly tenzidu samovoľne zhlukovať do pomerne stabilných, geometricky dobre definovateľných útvarov (napr. válcovitých alebo guľovitých) nazývaných micely. Táto hodnota koncentrácie sa nazýva kritická micelárna koncentrácia (CMC) a predstavuje najvyššiu možnú koncentráciu pri ktorej sa ešte tenzid môže v roztoku vyskytovať vo forme jednotlivých molekúl. So vznikom micel sa u množstva fyzikálnych vlastností roztokov tenzidov (ako sú napr. povrchové napätie, osmotický tlak alebo elektrická vodivosť) mení smernica ich závislosti na koncentracii.¹

Výhodou je to, že v dôsledku usporiadania micel môžu byť molekuly nepolárnych zlúčenín, ktoré sú inak vo vode nerozpustné, uzatvorené do vnútra micely a tým solubilizované (pseudorozpustené). Vďaka micelárnej solubilizácii je možné zlepšiť biologickú dostupnosť liečiv, ktoré sú za bežných podmienok veľmi málo rozpustné. Využitie tenzidov je ale omnoho širšie, svoje využitie nachádzajú napríklad v potravinárstve, kozmetickom, chemickom a farmaceutickom priemysle, kde slúžia ako emulgátory, solubilizátory, dezinficiencia, zmáčadla, detergenty a micelárne katalyzátory.²

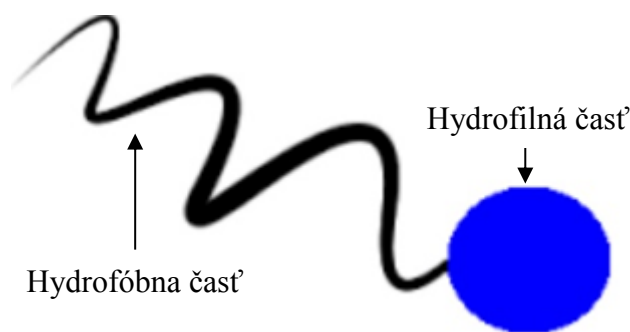
6 TEORETICKÁ ČASŤ

6.1 Povrchovo aktívne látky

Povrchovo aktívne látky (PAL) alebo tiež tenzidy (z latinského *tensio* – tlak, napätie) sú látky, ktoré majú schopnosť znižovať povrchové napätie na fázovom rozhraní. Tieto organické zlúčeniny s nízkou až stredne vysokou molekulovou hmotnosťou sa na fázové rozhranie adsorbujú už pri pomerne nízkych koncentráciách a veľmi silne znižujú povrchové, resp. medzifázové napätie. Vďaka svojim vlastnostiam patria medzi látky s najvyššetrannejším použitím. Vo farmácii sa používajú pre ich výbornú zmáčaciu schopnosť, dezinfekčné a hydratačné vlastnosti ako súčasť kozmetických prípravkov, niektoré majú antistatické a zmäkčujúce účinky, prípadne pôsobia ako regulátory viskozity a emulgátory. ^{1,2,3}

6.1.1 Chemická štruktúra

Tenzidy majú asymetrickú štruktúru s dipolárnym charakterom a výrazným dipólovým momentom. Ich štruktúra, obecnne dlhšia ako širšia, obsahuje dve odlišné časti - hydrofóbnu (nepolárnu) a hydrofilnú (polárnu) časť ako znázorňuje obrázok 1. ^{4,5}



Obrázok 1: Štruktúra molekuly tenzidu ⁴

Nepolárna časť, ktorá odpudzuje vodu je tvorená najčastejšie uhlíkovým reťazcom rôznej dĺžky. Tento reťazec je tvorený vo väčšine prípadov 12 až 18 uhlíkmi, ktoré môžu byť rozvetvené, prípadne obsahovať aromatické jadro. Tieto skupiny sa dobre rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách. S rastúcou dĺžkou uhlíkového reťazca rastie povrchová aktivita tenzidu. ^{6,7}

Polárnu časť molekuly s vysokou afinitou k vode tvoria polárne skupiny, napr. karboxylová (-COOH), sulfónová (-SO₃H), hydroxylová (-OH) atď. Hydrofilná skupina má špecifickú funkciu, ktorá udáva tenzidu jeho celkové vlastnosti ako je polarita, rozdelenie elektrického náboja a iónový charakter. ^{6,7}

6.1.2 Klasifikácia tenzidov

Povrchovo aktívne látky je možno klasifikovať z viacerých hľadísk, pričom najpoužívanejšie delenie je podľa hodnoty ich hydrofilno-lipofilnej rovnováhy (HLB) a na základe iónového charakteru. ⁶

Rozdelenie podľa hodnoty HLB

Jednou z hlavných charakteristík tenzidov je ich hodnota hydrofilno-lipofilnej rovnováhy (HLB), ktorá je definovaná ako rovnovážny pomer medzi hydrofilnou a lipofilnou časťou molekuly PAL a vysvetľuje chovanie tenzidu na rozhraní fáz. Hodnoty HLB môžu byť vypočítané podľa rôznych empirických vzorcov na základe štruktúry, stanovené pomocou kvapalinovej alebo plynovej chromatografie alebo stanovené odhadom podľa chovania tenzidu vo vode. Najčastejšie je používaný vzťah pre výpočet podľa Daviesa ⁸ (rovnica 1), na základe súčtu tabuľkových hodnôt pre jednotlivé chemické skupiny v molekule. Hydrofilné skupiny sú charakterizované kladnými hodnotami, zatiaľ čo lipofilné skupiny zápornými tabuľka 1: ^{2,6,8}

$$HLB = 7 + \sum (\text{hydrofilných skupín}) - \sum (\text{hydrofóbných skupín}) \quad 1)$$

Tabuľka 1: Číselné príspevky niektorých organických skupín ⁸

Skupina	HLB príspevok	Skupina	HLB príspevok
-COOH	2,1	-CH-	-0,475
-COONa	19,1	-CH ₂ -	-0,475
-OH	1,9	-CH ₃	-0,475
-O-	1,3	=CH-	-0,475
≡N	9,4	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	-0,15

V prípade použitia zmesi povrchovo aktívnych látok je výsledná hodnota HLB stanovená podľa rovnice 2:

$$HLB_s = \frac{w_1 \cdot HLB_1 + w_2 \cdot HLB_2}{w_1 + w_2} \quad 2)$$

kde: w_1 a w_2 sú hmotnostné zlomky príslušných povrchovo aktívnych látok.

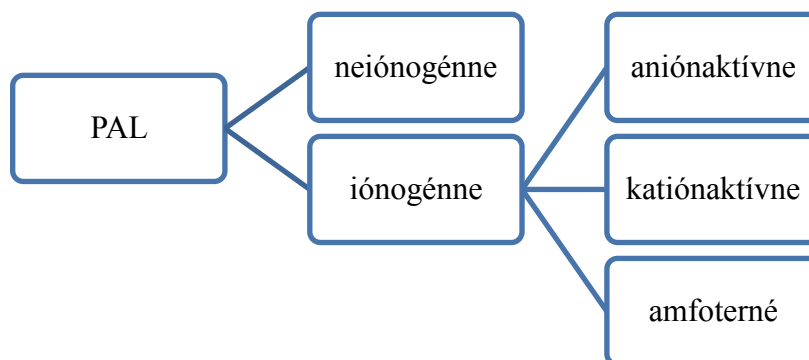
Na základe HLB hodnôt sa dá predpokladať chovanie tenzidov v roztokoch a ich následne využitie v praxi (tabuľka 2). Látky s malými hodnotami HLB majú lipofilnejší charakter, s hodnotami väčšími hydrofilnejší. Na hydrofilno-lipofilnom charaktere emulgátora závisí tiež stabilita vytvorenej emulzie daného typu.⁹

Tabuľka 2: Použitie tenzidov na základe ich hodnoty HLB¹⁰

HLB	Použitie
3-6	emulgátory v/o
7-9	zmáčadla
8-18	emulgátory v/o
13-15	detergenty
15-18	solubilizátory

Rozdelenie podľa iónového charakteru

Najviac uznávaná a v praxi používaná je klasifikácia podľa iónového charakteru, resp. hydrofilnej časti tenzidu znázornená na obrázku 2, založená na schopnosti hydrofilnej skupiny disociovať sa na ióny. Polárne skupiny iónogénnych PAL disociujú vo vodnom prostredí, u neiónogénnych naopak k disociácii nedochádza.¹¹



Obrázok 2: Rozdelenie tenzidov podľa ich iónového charakteru⁶

Neionogénne PAL

Neiónogénne tenzidy patria medzi veľmi rozšírenú skupinu PAL. Nemajú náboj a vo vodnom prostredí sa nedisociujú. Ich štruktúra je obvykle zložená z dlhého uhl'ovodíkového reťazca a rozpustnosť vo vode je spôsobená prítomnosťou funkčných skupín naviazaných na reťazec, ktoré majú vysokú afinitu k vode. ¹¹

Neiónogénne tenzidy môžeme rozlišovať podľa typu mostíka, ktorý spája ich hydrofilnú a hydrofóbnu časť. Podľa tohto kritéria sa delia na vyššie alifatické alkoholy, zlúčeniny s éterovým mostíkom (ethoxyláty), tenzidy na bázi oxidov, tenzidy s dusíkatým (aminovým alebo amidovým) mostíkom, esterovou skupinou (polyhydroxyzlúčeniny), atď. ¹²

Ich využitie je dané počtom naviazaných hydrofilných skupín, ktoré menia vlastnosti celej látky a podľa toho sa používajú napríklad ako emulgátory a prísady do očných kvapiek. V kozmetickom priemysle slúžia ako súčasť šampónov, pleťových krémov a zubných pást. Ich detergenčná a peniaca schopnosť je ale obecné nižšia ako u aniónaktívnych tenzidov. ¹¹

Najbežnejšiu skupinu neiónogénnych tenzidov predstavujú deriváty ethylénoxidu, ktoré sú vo vode veľmi dobre rozpustné a používajú sa ako stabilizátory systémov o/v a solubilizátory. Najznámejšie sú polysorbát 20, polysorbát 65 a často používaný *polysorbát 80 (PS80)*, ktorý je známy pod obchodnými názvami Alkest[®] TW80, Canarcel[®] alebo Tween[®] 80. ¹¹

Vo farmácii sa polysorbát 80 používa ako pomocná látka pri stabilizácii vodných roztokov liečivých látok pre parenterálne použitie alebo ako solubilizátor. V posledných rokoch je taktiež sledované jeho možné použitie ako pomocné alebo samostatné rozpúšťadlo pri výrobe moderných liekových foriem. Príkladom je štúdia Pavaniho et al. ¹³, ktorí použili polysorbát 80 ako rozpúšťadlo v systémoch kvapalina v pevnej fáze (liquid-solid system) s predĺženým uvoľňovaním trimetazidínu. Výsledky štúdie ukázali, že týmto spôsobom pripravené liquid-solid matricové tablety dosahujú lepší profil uvoľňovania sa v porovnaní s matricami, ktoré sú bežne dostupné na trhu. Zároveň dokázali, že polysorbát 80 má dôležitú úlohu v predĺžovaní uvoľňovania liečiva z matrice. ¹³

Iónogénne PAL

Tento druh tenzidov vo vodnom roztoku disociuje za vzniku kladne alebo záporne nabitých iónov (katióny, anióny), ktoré sú nositeľmi povrchovej aktivity. ²

Aniónaktívne tenzidy

Radia sa medzi najbežnejšie a najrozšírenejšie povrchovo aktívne látky. Vo vodnom prostredí sú disociované na anión, ktorý je nositeľom povrchovej aktivity a kation, prevažne draselný K^+ , sodný Na^+ , alebo amónny NH_4^+ . Hydrofóbná časť tenzidu môže byť rôzna, najčastejšie sa ale jedná o nasýtené alkyly. Podľa druhu hydrofilnej skupiny sú delené na mydlá, sulfáty, sulfonáty a fostáty. Podľa počtu polárnych a disociovatelných skupín sa delia na monofunkčné, bifunkčné, polyfunkčné a olygomerné. Najaktívnejšie sú v alkalickom a neutrálnom prostredí, v kyslom sú nestále. ^{6,11}

Rozšíreným aniónaktívnym tenzidom je *natrium-lauryl-sulfát (SLS)*, ktorý je v Českej republike vyrábaný napríklad firmou Enaspol a.s. pod obchodným názvom Syntapon[®] L. Vo farmaceutických prípravkoch sa používa ako solubilizátor a emulgačné činidlo v pevných aj kvapalných orálnych liekových formách, taktiež pri sušení rozprašovaním, granulácií taveniny alebo ako enhancer transdermálnej penetrácie. Pri nižších koncentráciách nachádza vďaka svojej schopnosti vytvárať penu uplatnenie v kozmetike, kde sa používa ako súčasť zubných pást, tekutých mydiel, šampónov a krémov, aj keď jeho nezávadnosť a ne podráždivosť je stále študovaná. ^{14,15}

Príkladom jeho využitia je štúdia Chowhana a Wanga ¹⁶, kde bol pridaný SLS do zmesi liečiva a stearátu horečnatého pri výrobe toboliek. Niektoré látky sa totiž pri styku s vodným prostredím zle zmáčajú a tým dôjde v organizme k ich neúplnému rozpusteniu. Pridaním vhodnej povrchovo aktívnej látky pri príprave sa následne zlepši zmáčanie povrchu daného liečiva, a tým aj jeho rozpustnosť. U takto pripravených kapsúl bola následne sledovaná ich rýchlosť uvoľňovania v závislosti na obsahu SLS. Výsledky ukazujú, že pridanie SLS v tuhom stave k stearátu horečnatému v pomere 1:5 zlepšuje disolučný profil takto pripravenej tobolky. Dôvodom sú silné interakcie medzi vložkami stearátu a SLS, ktorý ovplyvňuje väzbu stearátu s liečivom. ¹⁶

Katiónaktívne tenzidy

Katiónaktívnymi tenzidmi sa nazývajú zlúčeniny, ktoré obsahujú vo svojej molekule jednu alebo viac funkčných skupín, ktoré vo vode disociujú, pričom vznikajú kladne nabité organické ióny, ktoré sú nositeľmi povrchovej aktivity. Ich typickou vlastnosťou je silná adsorpcia na všetky povrchy, ktoré sú negatívne nabité (napr. celulóza, sklo, bielkoviny). Najaktívnejšie sú v kyslom a neutrálnom prostredí, v alkalickom sú nestále.¹⁷

Využívajú sa ako dezinfekčné prípravky chirurgických nástrojov a kože (napr. *karbethopendecinium bromid* – Septonex®). Adsorpciou na bunečnú membránu pôsobia už malých koncentráciách baktericidne a preto sú využívané ako protimikróbna prísada v množstve očných prípravkov. V kozmetike tvoria súčasť antiseptických krémov, telových dezodorantov, antiperspirantov, ústnych vôd a zubných pást. Zlepšujú vzhľad a rozčesávanie vlasov a preto sú dôležitou súčasťou kondicionérov.¹¹

Široko využívaným katiónaktívnym tenzidom je cetyltrimethylamonium bromid (CTAB). Tento kvartérno-amóniový tenzid má taktiež bakteriostatický a fungicidný účinok, ale pre jeho pomerne vysokú cenu je používaný len vo vybraných produktoch. Jeho ďalšou výhodou je schopnosť denaturovať bielkoviny a preto je využívaný napríklad ako súčasť pufrovacích zmesí pri extrakcii DNA z bunky. Vďaka interakciám s hydrofilnými aj lipofilnými súčasťami bunkovej membrány dokáže naviazať zbytky membrány a tým je dosiahnutá extrakcia neporušenej DNA. Príkladom takéhoto využitia CTAB je štúdia Azmata a kol.,¹⁸ v ktorej sa izolovala DNA z listov mangovníku. Izolovať neporušenú DNA tak, aby ju bolo možné namnožiť pomocou polymerázovej reťazovej reakcie PCR je skomplikované prítomnosťou vysokých koncentrácií polysacharidov, polyfenolov a proteínov v mangových listoch. Použitím CTAB ako súčasť pufrovacieho systému bolo dosiahnuté získanie 950-1050 µg bunkovej DNA bez proteínov a iných sekundárnych metabolitov.¹⁸

Štúdia autorky Ito a kol.¹⁹ ukazuje, že CTAB má potenciálne využitie ako protinádorové liečivo. Podporuje apoptózu buniek, ktoré spôsobujú nádory hlavy a krku. CTAB vykazuje vysokú protinádorovú cytotoxicitu proti líniam nádorových buniek s minimálnymi nežiadúcimi účinkami na zdravé fibroblasty.¹⁹

Amfoterné tenzidy

Amfoterné PAL majú v časti molekuly, ktorá je nedisociovaná, kation aj anión. Ich chovanie je teda závislé na pH prostredia. V alkalickej prostredí sa chovajú ako aniónaktívne tenzidy a v kyslom naopak ako kationaktívne. Pri špecifickom pH môže mať molekula nulový náboj, pretože obe iónové skupiny vykazujú rovnakú ionizáciu čo znamená, že dosiahli izoelektrického bodu. V tomto bode sa vlastnosti amfoterných tenzidov podobajú neionogénnym. Vďaka ich amfifilnému charakteru je možná ich kombinácia s kationaktívnymi aj aniónaktívnymi PAL. ¹¹

Hlavnými amfoternými povrchovo aktívnymi látkami sú alkylbetainy, sulfobetainy a alkylaminokarboxylové kyseliny. ⁶

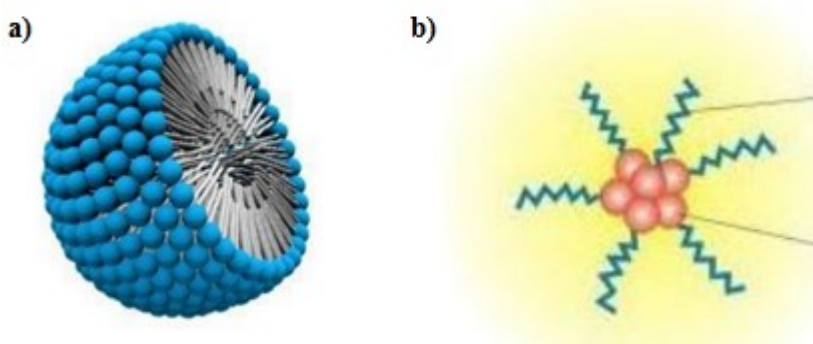
Amfoterné PAL sa využívajú prevažne v kozmetike a vďaka ich neodráždivým vlastnostiam sú súčasťou šampónov a vlasových kondicionérov. Nepostrádateľnou súčasťou dnešných šampónov je 1-(3-lauroylaminopropyl)-1,1-dimethylacetobetain. Tento *N-betain* bol vysyntetizovaný v laboratóriu firmy Th. Goldschmidt v Nemecku v šesťdesiatych rokoch. Jeho kombinácia s alkylpolyglykolsulfátom tvorí základ takmer všetkých telových šampónov, tekutých mydiel a pien do kúpeľa. Tento betain v uvedených prípravkoch nie len že znižuje dermálnu dráždivosť a stabilizuje penivosť, ale pôsobí aj ako regulátor viskozity. Táto vlastnosť v kombinácii so zahusťovadlami umožňuje vyrábať prípravky s pomerne nízkym obsahom tenzidu, ktoré vďaka vysokej viskozite prípravku vyzerajú ako koncentráty. ^{11,20}

6.2 Micely

Charakteristickou vlastnosťou tenzidov je ich schopnosť vytvárať v roztoku agregáty – micely, ktoré majú schopnosť chovať sa v roztoku odlišne ako voľné molekuly tenzidu. Po rozpustení tenzidu v rozpúšťadle dôjde k jeho orientácii na rozhraní dvoch fáz. Hydrofilná časť smeruje do polárneho rozpúšťadla a hydrofóbná smerom von. Dochádza k zníženiu povrchového napätia, ktoré ďalej klesá so zvyšujúcou sa koncentráciou tenzidu. V určitej chvíli je medzifázové rozhranie plne obsadené molekulami tenzidu a ďalším pridávaním PAL dôjde k prekročeniu kritickej micelárnej koncentrácie (CMC). V tejto chvíli sa začnú molekuly tenzidu zhlukovať do organizovaných útvarov, nazývaných *micely*. ^{21,22}

6.2.1 Štruktúra micel

Štruktúra novovznikajúcich micel závisí vždy na prostredí, v ktorom tvorba prebieha. V polárnom rozpúšťadle, ktorým je napríklad voda sa uhl'ovodíkové reťazce tenzidov spájajú do kompaktného uhl'ovodíkového jadra a ich polárne skupiny sú rozmiestnené na povrchu micel a tým vytvárajú ich hydrofilný obal (obrázok 3a). Takto je dosiahnutý minimálny styk medzi hydrofóbnou časťou tenzidu a molekulami vody, ktoré ho obklopujú. Ak je tenzid v nepolárnom prostredí, dochádza k tvorbe tzv. reverzných micel (obrázok 3b). Štruktúra týchto micel vyzerá tak, že polárne skupiny sú obrátené do stredu vznikajúcej micely a spoločne sa zhľukujú do hydrofilného jadra, zatiaľ čo hydrofóbné uhlíkové reťazce smerujú do nepolárneho rozpúšťadla.²³



Obrázok 3: a) Micela²⁴ b) Reverzná micela²⁵

V prostredí, ktoré je podobné obom častiam amfifilného tenzidu sa micely netvoria. Je to z dôvodu, že micela sa v tomto prostredí snaží minimalizovať styk polárnych častí s nepolárnou časťou rozpúšťadla a naopak nepolárnych častí s časťou polárnou. V takomto prostredí sú molekuly tenzidu nerozpustné. Príkladom sú nižšie alkoholy, ktoré sú dobrým rozpúšťadlom pre hydrofilné aj hydrofóbné časti tenzidu.²³

6.2.2 Tvar micel

Tvar a veľkosť micely závisí na vlastnostiach použitej povrchovo aktívnej látky - na jej koncentrácii a teplote, a ďalej na vlastnostiach roztoku - na jeho pH a medzimolekulových silách.²⁶

Pri koncentrácií, ktorá je mierne vyššia ako CMC, majú molekuly tenzidu v zriedených roztokoch tendenciu zhľukovať sa do guľovitých útvarov, tzv. Hartleyových-Rebindových micel (obrázok 4a). Ak sa bude zvyšovať

koncentrácia tenzidu dôjde k zväčšovaniu rozmerov micely a následne až k zmene jej tvaru. Ak sa zvýši obsah koloidnej zložky na 15 až 20 % micely sa začnú zhľukovať rovnobežne za sebou. V dôsledku interakcií sa vytvoria opäť väčšie zhľuky, nazývané válcovité alebo cylindrické micely, ktoré môžu s rastúcou koncentráciou prechádzať až v hexagonálne kvapalné kryštály (obrázok 4b). Pri ešte vyšších koncentráciách dochádza k vzniku dvojvrstvových útvarov, ktoré sú k sebe obrátené uhl'ovodíkovými reťazcami a polárne skupiny smerujú von. Tieto micely sa nazývajú laminárne alebo McBainovy (obrázok 4c). Vďaka tomuto usporiadaniu môžu dostatočne koncentrované roztoky tenzidov prechádzať v gél.^{22,23,27}



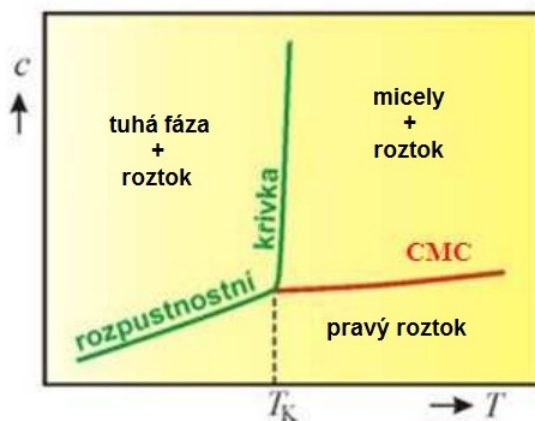
Obrázok 4: a) Hartley-Rebindova micela²⁶ b) Válcovitá micela¹⁷ c) Laminárna micela¹⁷

6.2.3 Agregačné číslo

Pri procese tvorby micel je dôležité agregačné číslo. Toto číslo udáva aký počet molekúl tenzidu tvorí jednu micelu. Jeho hodnota rastie s dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca a klesá s veľkosťou plochy, ktorú na povrchu micely zaujíma jedna polárna skupina. Táto plocha súvisí s veľkosťou polárnej hlavy tenzidu a tiež s odpudivými silami medzi týmito polárnymi skupinami. Agregačné číslo je ovplyvnené druhom a koncentráciou tenzidu. Jeho hodnota sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou tenzidu a zároveň so zvyšujúcou sa teplotou. K rastu agregačného čísla dochádza aj pri výraznom znížení CMC, ktorého sa dosiahne pridaním soli. To dokazujú vo svojej štúdií Thévenot a kol.²⁸, kde bolo premeraných 7 roztokov SLS s rôznou koncentráciou pomocou fluorescenčnej spektroskopie a následne bolo vypočítané agregačné číslo SLS. Výsledky ukázali, že so zvyšujúcou sa koncentráciou NaCl od 0 – 0,3 mol.l⁻¹ rastie agregačné číslo z hodnoty 51 až na 111 z dôvodu vyššej iónovej sily v roztoku.^{8,28,29}

6.2.4 Krafftova teplota

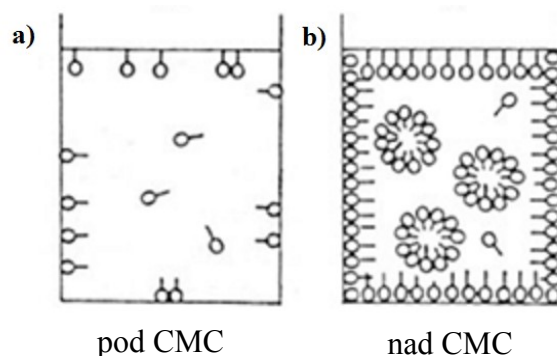
Rozpustnosť tenzidu v závislosti na teplote vykazuje v určitom bode významný rast. Tento bod je nazývaný Krafftov bod alebo Krafftova teplota. Táto skutočnosť vysvetľuje obmedzenú rozpustnosť jednotlivých molekúl tenzidu oproti vysokej rozpustnosti vznikajúcich micel. Z krivky závislosti koncentrácie na teplote je zrejmé, že pod Krafftovým bodom je rozpustnosť tenzidu pre micelarizáciu príliš nízka. So zvyšujúcou sa teplotou rastie do Krafftovho bodu rozpustnosť tenzidu. V tomto bode je dosiahnutá hodnota CMC a relatívne veľké množstvo molekúl tenzidu je asociovaných do micel, pričom dochádza k značnému zvýšeniu rozpustnosti. Nad týmto bodom dochádza k maximálnemu zníženiu povrchového napätia. Tento jav popisuje obrázok 5.²⁶



Obrázok 5: Teplotná závislosť rozpustnosti a kritickej micelárnej koncentrácie látky v okolí Krafftovej teploty²⁶

6.3 Kritická micelárna koncentrácia

Ak sú povrchovo aktívne látky prítomné v disperznom prostredí v nízkej koncentrácii, existujú v roztoku oddelene (obrázok 6a) a majú veľkosť častíc pod hranicou koloidných sústav. Vytvárajú sa tzv. pravé roztoky. So zvyšujúcou sa koncentraciou tenzidu dochádza v roztoku k postupnému obsadzovaniu fázového rozhrania, zvyšuje sa adsorbcia a znižuje sa povrchové napätie. Po prekročení kritickej micelárnej koncentrácie sa molekuly tenzidu začnú asociovať do micel (obrázok 6b). Ďalšie zvyšovanie koncentrácie nevedie k znižovaniu povrchového napätia, pretože ďalší pridaný tenzid sa spotrebúva na tvorbu micel, ktoré povrchovú aktivitu nemajú.²⁷



Obrázok 6: a) Pravý roztok ²⁷ b) Tvorba micel ²⁷

Hodnoty CMC sú závislé na type tenzidu, na jeho štruktúre a vlastnostiach hydrofilnej a hydrofóbnej skupiny. Pre jednotlivé tenzidy je možné tieto hodnoty stanoviť, obecné sú však veľmi malé. Nízka CMC sa nachádza v hodnotách pod 1 mM [mmol/l], stredná medzi 2 – 20 mM a vysoká nad 20 mM. CMC iónogénnych tenzidov je obecné vyššia ako u neiónogénnych, CMC iónogénnych tenzidov sa nachádza v radoch 10 mM, neiónogénnych v radoch 0,01 mM. ²³

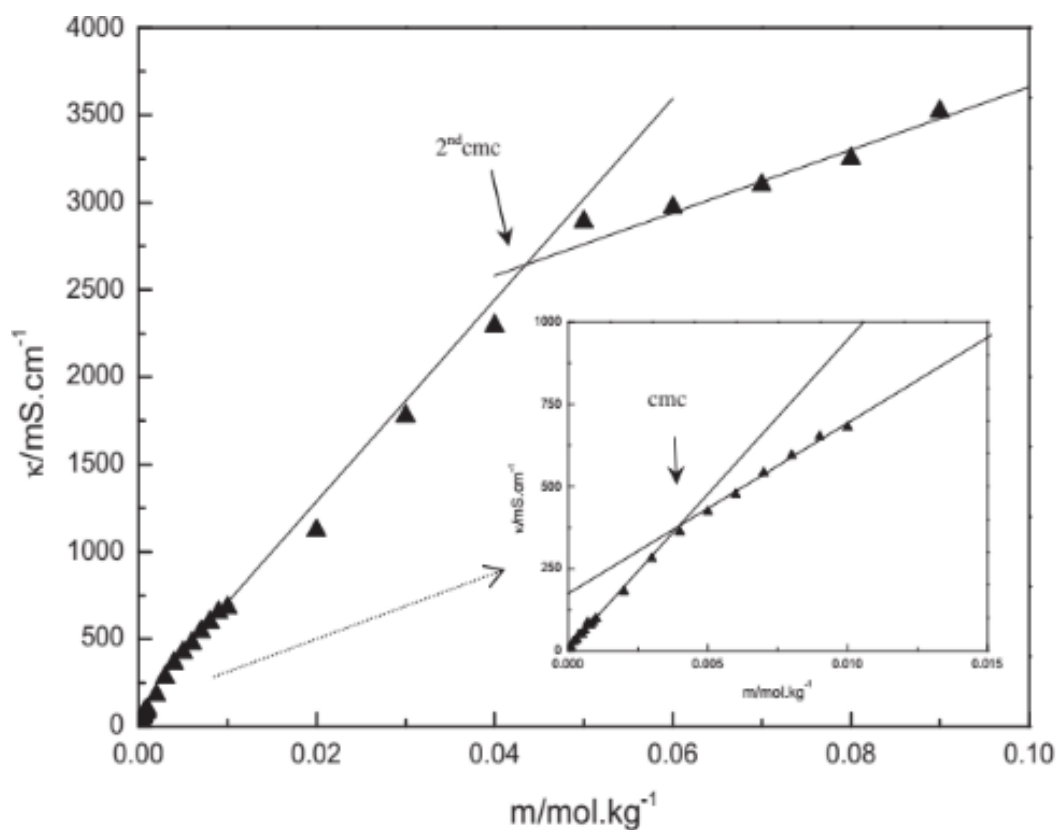
Rozpustením tenzidu vo vode pod hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie sa znižuje bod mrazu vody, tlak par a povrchové napätie, a naopak dochádza k zvýšeniu teploty varu. V prípade, že je tenzid iónogénny, zvyšuje sa aj vodivosť roztoku. ²³

S tvorbou micel dochádza v oblasti CMC skokovo k zmene fyzikálno-chemických vlastností roztoku. Zvyšuje sa viskozita a hustota roztoku, rovnako rastie turbidita a mierne osmotický tlak. Naopak dochádza k zníženiu molárnej vodivosti a povrchového napätia. Dôvodom týchto zmien je prechod z homogénnej sústavy na heterogénnu. ²⁷

Na krivke závislosti týchto zmien na koncentrácií je možné pri vyšších koncentráciách (obecné pri 2 - 10x vyššej koncentrácií ako je CMC) pozorovať ďalší zlom, tzv. *druhú micelárnu koncentráciu*. K tomuto javu dochádza pravdepodobne vďaka interakciám medzi dvoma micelami alebo micelou a monomérom, kedy môže dôjsť až k zmene štruktúry micely, a teda k prechodu guľových micel na válcovité, prípadne až laminárne. ^{26,29}

Napríklad v štúdií Savaroglu a Yurta ³⁰ bola stanovovaná prvá a druhá kritická micelárna koncentrácia benzyldimethyltridecylazanium chloridu vo vodnom roztoku pri piatich teplotách od 293,15 – 313,15 K. Obe CMC boli stanovené konduktometricky pri rôznych koncentráciách benzyldimethyltridecylazanium chloridu

a meniacej sa teplote. Na krivke závislosti vodivosti od koncentrácie pri teplote 293,15 K (obrázok 7) sú viditeľné dva zlomy. Prvý zlom odpovedá prvej CMC, ktorá má hodnotu 3,97 mmol.kg⁻¹ a druhý, menej zreteľný skok, druhej micelárnej koncentrácií s hodnotou 43,4 mmol.kg⁻¹, zodpovednej za zmenu tvaru micel z guľových na cylindrické.³⁰



Obrázok 7: Graf závislosti vodivosti na koncentrácií benzyl-dimethyltridecylazanium chloridu pri teplote 293,15 K.³⁰

6.3.1 Traubeho pravidlo

Popisuje vplyv dĺžky uhl'ovodíkového reťazca na povrchovú aktivitu tenzidu, respektíve na zníženie povrchového napätia kvapaliny. U látok s charakterom tenzidu bolo zistené, že povrchová aktivita týchto látok rastie so zvyšujúcim sa počtom atómov uhlíka v lipofilnom alkylovom reťazci. Člen homologickej rady, ktorého uhl'ovodíkový reťazec je dlhší o jednu CH₂ skupinu, spôsobí rovnaké zníženie povrchového napätia zriedeného vodného roztoku ako predchádzajúci člen v približne tretinovej koncentrácii.²⁶

6.3.2 Stanovenie CMC

Obece existuje veľké množstvo spôsobov ako stanoviť kritickú micelárnu koncentráciu. Jednotlivé metódy sa od seba líšia prevedením a citlivosťou a v základe ich môžeme rozdeliť do dvoch skupín.³¹

Prvou skupinou sú tzv. priame metódy, ktoré sledujú zmeny vlastností roztoku so zvyšujúcou sa koncentráciou tenzidu. Najčastejšie používanou metódou na stanovenie cmc je meranie povrchového napätia. Povrchové napätie vodných roztokov tenzidov sa s ich rastúcou koncentráciou prudko znižuje až do dosiahnutia kritickej micelárnej koncentrácie a ďalej sa nemení, prípadne jemne stúpa. Ďalšou často používanou metódou je konduktometria, kedy je sledovaná závislosť vodivosti roztoku na koncentracii povrchovo aktívnej látky. Špecifická vodivosť roztoku tenzidu stúpa lineárne s jeho stúpajúcou koncentráciou. Nevýhodou tejto metódy je, že ju nie je možné použiť u neiónogénnych tenzidov, pretože tieto látky nedokážu viesť elektrický prúd. Ďalšie metódy patriace k priamym sú metódy založené na meraní viskozity alebo hustoty roztoku.³²

U nepriamych metód je sledovaná zmena vlastností látky, ktorá je pridaná do roztoku spolu s tenzidom. Historicky prvú vypracovanú nepriamu metódu stanovenia CMC publikovali Corrin a Harkins.³³ Ich metóda využívala prídavok farbív eosinu a rhodaminu G6 k roztoku. CMC bola identifikovaná podľa zmeny sfarbenia roztoku za pomoci UV-VIS spektrofotometru. Následne bola táto metóda viacerými autormi modifikovaná použitím iných farbív. Mukerjee a Mysels³³ túto metódu spochybnili, pretože dokázali, že takto namerané hodnoty sú zaťažené chybou, ktorá je dôsledkom tzv. farebnej chyby acidobazických indikátorov a ostatných organických farbív. Tieto a iné pokusy dospeli k záveru, že využitie organických farbív pre stanovenie CMC sa nejaví ako najvhodnejšie.³³

Často používanou nepriamou metódou je potenciometrická analýza. Jej princípom je meranie zmeny potenciálu na iónovo selektívnej elektróde v závislosti na koncentracii PAL. Výhodou je, že meranie nie je ovplyvnené inými zložkami prítomnými v roztoku. Medzi ďalšie metódy môžeme zaradiť spektrofotometriu a infračervenú alebo fluorescenčnú spektroskopiu.³²

6.4 Povrchové napätie

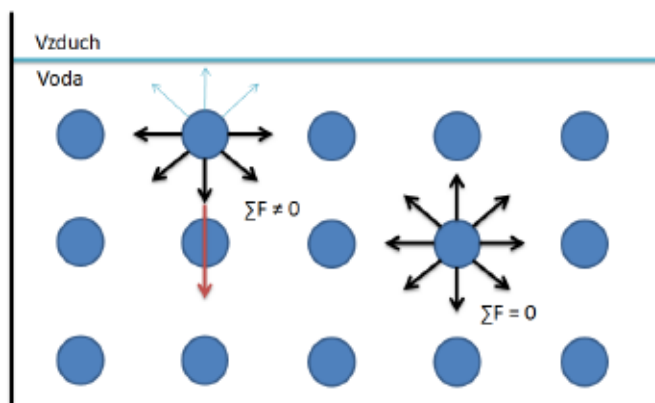
Prvý, kto spomenul jav povrchového napätia bol Talian Niccolò Cabeo v roku 1629. Zásluhy za zavedenie tohto pojmu sú ale častejšie pripisované maďarskému vedcovi Jánosovi András Segnerovi, ktorý v roku 1751 tento jav popísal matematicky. O ďalšie rozšírenie a prehĺbenie znalostí sa v priebehu rokov zaslúžila aj rada ďalších vedcov, medzi ktorých patria Young, Laplace, Worthington, Brown a Prandtl. ^{34,35}

6.4.1 Vznik

Je dôležité rozlišovať medzi pojmami povrchové a medzifázové napätie. Povrchovým napätím je myslená voľná povrchová energia na rozhraní kvapalina-plyn. Naopak, medzifázové napätie je voľná povrchová energia na rozhraní dvoch vzájomne nemiesiteľných kvapalín. ^{10,36}

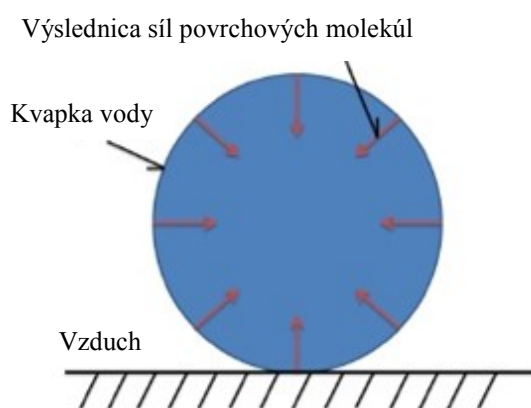
Povrchové napätie je príčinou javu, pri ktorom sa kvapalina chová ako pružná blana (niekedy tiež označovaná ako „koža kvapaliny“). Vysvetliť povrchové napätie je možné pomocou pôsobenia medzimolekulových síl, medzi ktoré patria napr. van der Waalove, vodíkové mostíky alebo Londonove disperzné sily. Príčinou ich vzniku je jednostranné pôsobenie príťažlivých síl v povrchovej vrstve. Dôsledkom toho sa kvapalina snaží zaujať čo najmenší povrch. ^{37,38,39}

Molekuly kvapaliny na seba vzájomne pôsobia spomínanými silami. Na obrázku 8 je vidieť, že na molekulu vo vnútri kvapaliny pôsobia sily všetkými smermi rovnako a sú teda v rovnováhe. Na rozhraní s inou, ďalšou kvapalinou alebo plynom je táto rovnováha narušená, pretože molekuly kvapaliny sú obklopené časticami okolnej látky (napr. vzduchom). Súčtom príťažlivých a odpudivých síl dostaneme tzv. ťahové napätie smerujúce k zmenšeniu plochy povrchu – povrchové napätie. ^{10,40}



Obrázok 8: Pôsobenie medzimolekulárnych síl ⁴¹

Ďalšou možnosťou ako vysvetliť vznik povrchového napätia je, že molekuly v kontakte so susednými molekulami napr. v roztoku majú nižší energetický potenciál oproti tým, ktoré sú samostatne. V hraničnej – vrchnej vrstve majú molekuly menší počet susediacich častíc ako tie vo vnútri kvapaliny a majú teda vyšší energetický potenciál. Tento prebytok energie spôsobuje, že molekuly na povrchu kvapaliny sú vplyvom tejto nerovnováhy tiahnuté smerom do vnútra. Daná kvapalina sa snaží zaujať stav s čo najnižšou energiou a minimalizovať počet hraničných molekúl zmenšením svojho povrchu. Dôsledkom je, že kvapaliny zaujmú tvar pripomínajúci guľu, pretože guľa má pri danom objeme najmenší povrch (obrázok 9) ^{42,43}



Obrázok 9: Ideálny guľový tvar kvapaliny ¹⁰

6.4.2 Povrchové napätie ako fyzikálna veličina

Povrchové napätie je sila pôsobiaca na povrchu kvapaliny na jednotku dĺžky. Ak berieme do úvahy, že na jednotku dĺžky (dl) v povrchu kvapaliny pôsobí z oboch strán kolmo jednotka sily (dF), povrchové napätie (γ) môže byť vyjadrené podľa rovnice 3. Jednotkou povrchového napätia je $N \cdot m^{-1}$. ¹⁰

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \quad 3)$$

6.4.3 Young-Laplaceova rovnice

Základy tejto rovnice položili nezávisle od seba Thomas Young v roku 1805 a Pierr Simon de Laplace. Young-Laplaceova rovnica je základným stavebným prvkom pre pochopenie podstaty povrchového napätia. Popisuje vzťah medzi povrchovým napätím, rozdielom tlakov na rozhraní dvoch fáz (napr. voda–vzduch)

a strednou krivosťou povrchu, resp. tvarom povrchu. Predpokladá sa, že povrchové, respektíve medzifázové napätie je vo všetkých smeroch konštantné a dané rozhranie je zakrivená plocha s nulovou hrúbkou.^{10,26,45}

V dôsledku mechanickej rovnováhy na zakrivenom fázovom rozhraní je rozdiel tlakov na konkávnej (p^β) a konvexnej (p^λ) strane rozhrania funkciou zakriveného fázového rozhrania (R_1 a R_2 sú polomery krivosti) a medzifázového napätia γ (rovnica 4):²⁶

$$p^\beta - p^\lambda = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad 4)$$

Rovnice sa ďalej líšia podľa toho, či má daná kvapka tvar gule alebo váľca. Z rovnice 4 vyplýva, že čím je menší polomer danej gule, tým je väčší tlak v jej vnútri. Dôsledok toho je napríklad to, že drobné bublinky šampanského vydávajú praskavý a šumivý zvuk, zatiaľ čo väčšie bubliny piva nie.¹⁰

6.4.4 Povrchová energia

Povrchové napätie je úzko spojené s povrchovou energiou a charakterizuje závislosť tejto energie kvapaliny na jej povrchu. Povrchová energia sa rovná práci, ktorú je treba vykonať, aby sa povrch sústavy zväčšil o jednotku plochy pri konštantnom objeme. Táto energia je tým väčšia, čím je väčší povrch kvapaliny. U kvapalín sa ale povrchové napätie a povrchová energia rovnajú, preto je možné tieto pojmy medzi sebou zameňovať. Výsledná hodnota je rovnaká, rozdiel je len v jednotke – jednotkou povrchovej energie je $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ a vypočíta sa podľa rovnice 5:⁴⁵

$$E = \frac{W}{\Delta S} \quad 5)$$

kde: E – je povrchová energia,
 W – je vykonaná práca,
 S – je plocha kvapaliny.

6.4.5 Povrchové napätie čistých kvapalín

Povrchové napätie pre veľké množstvo čistých kvapalín je možné nájsť v rôznych fyzikálne-chemických tabuľkách. Hodnoty γ sa pohybujú v širokých rozmedziach. U kvapalných plynov sú veľmi nízke, napr. pre vodík H_2 pri teplote

-253 °C je $\gamma = 2 \text{ mN.m}^{-1}$, u hélia He je to $0,354 \text{ mN.m}^{-1}$ pri teplote -270 °C. Veľmi vysoké hodnoty majú roztavené kovy, napríklad meď pri teplote topenia $\gamma = 1300 \text{ mN.m}^{-1}$, železo pri teplote topenia $\gamma = 1880 \text{ mN.m}^{-1}$. V tabuľke 3 sú uvedené hodnoty γ vybraných organických látok pri teplote 25 °C. ^{26,46}

Tabuľka 3: Hodnoty povrchového napätia organických látok pri teplote 25 °C ²⁶

Látka	γ (mN.m ⁻¹)	Látka	γ (mN.m ⁻¹)	Látka	γ (mN.m ⁻¹)
pentán	15,48	kys. propionová	26,2	propanol	23,1
hexán	17,91	chlórbenzén	32,70	benzén	28,18
oktán	21,14	nitrobenzén	42,76	toluén	27,92
dichlórmetán	27,33	Anilín	42,79	cyklohexán	24,38
kys. mravčia	37,03	metanol	22,30	propyléter	19,94
kys. octová	26,88	etanol	21,90	acetón	22,68

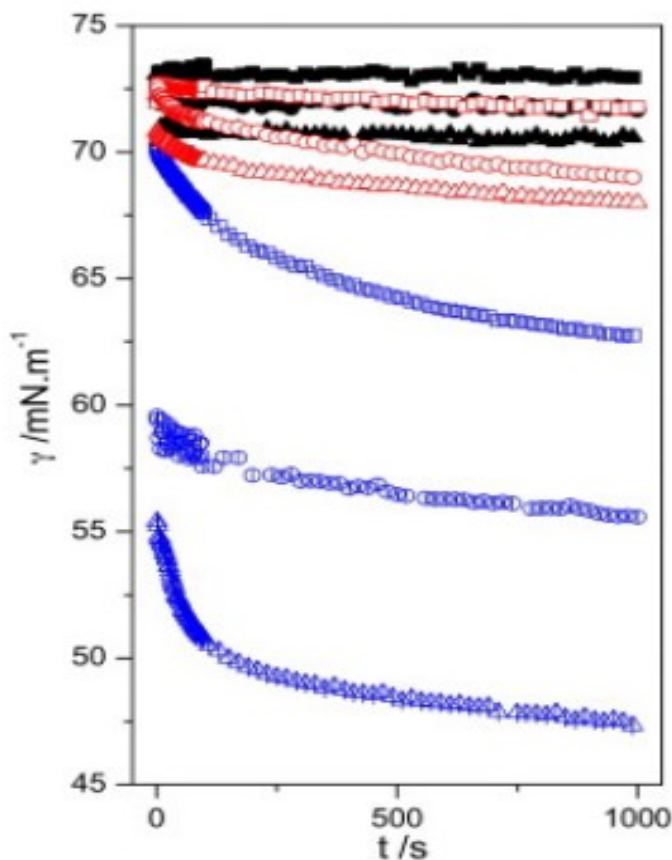
Povrchové napätie je ovplyvnené zložením kvapalnej fázy, teplotou a v malej miere aj tlakom, prípadne elektrickým nábojom fázového rozhrania a u veľmi malých častíc aj ich zakrivením. Tabuľka 4 ukazuje teplotnú závislosť povrchového napätia vody meranú v práci Gittensa ⁴⁷ metódou merania objemu kvapky. ^{26,47}

Tabuľka 4: Hodnoty povrchového napätia vody pri rôznych teplotách ⁴⁷

Teplota °C	γ (mN.m ⁻¹)	Teplota °C	γ (mN.m ⁻¹)	Teplota °C	γ (mN.m ⁻¹)
5 °C	75,29	20 °C	73,08	35 °C	70,82
10 °C	74,55	25 °C	72,29	40 °C	69,78
15 °C	73,75	30 °C	71,44	45 °C	69,01

Skúmanie vplyvu teploty na zmenu povrchového napätia využívajú vo svojej štúdií Kezwon a Wojciechowski ⁴⁸, ktorí sa zaoberali možnosťami využitia kolagénu typu I. ako zdroju nového biomateriálu, s výbornou biologickou kompatibilitou, degradovateľnosťou a nízkou toxicitou. Povrchové napätie kolagénu o koncentrácií 10^{-6} M a $1,3 \times 10^{-5}$ bolo merané po dobu jednej hodiny metódou kapilárnej elevácie pri teplotách 21, 28,5 a 34,5 °C. Z grafu na obrázku 10 je vidieť, že povrchové napätie so zvyšujúcou sa teplotou klesá. Pre porovnanie bolo merané aj povrchové napätie čistého rozpúšťadla, ktorým je 0,015 M HCl. Dôvodom poklesu povrchového napätia je

zvýšenie kinetickej energie, čo spôsobí, že medzi molekulami v roztoku sú väčšie vzdialenosti a tým je povrch menej stabilný a povrchová energia, resp. napätie klesá.⁴⁸



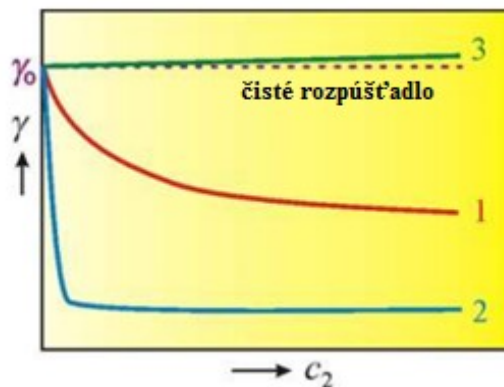
Obrázok 10: Graf závislosti povrchového napätia čistého 0,015 M HCl rozpúšťadla (čierne symboly) a dvoch kolagenových roztokov 10^{-6} M (červené) a 1.3×10^{-5} M (modré) pri rozličných teplotách: (■) 21 °C, (●) 28 °C, (▲) 34.5 °C.⁴⁸

6.4.6 Povrchové napätie roztokov

U čistej kvapaliny sa hodnota povrchového napätia ustáli veľmi rýchlo. U roztokov sa ale povrchové napätie práve vytvoreného povrchu (dynamické povrchové napätie) od rovnovážneho (tzv. statického) líši. Dôvodom je adsorbcia na fázovom rozhraní, ktorá neprebíha okamžite.²⁶

Závislosť povrchového napätia na zložení roztoku

Existuje množstvo látok, ktoré už v malých koncentráciách dokážu znižovať povrchové napätie o merateľné hodnoty. Tieto látky sú nazývané povrchovo aktívne látky. Na obrázku 11 je možné vidieť krivky charakteristické pre niekoľko rôznych roztokov.²⁶



Obrázok 11: Koncentračná závislosť povrchového napätia vodných roztokov, pričom krivka 1 predstavuje roztoky jednoduchých organických zlúčenín, krivka 2 micelárne koloidy a krivka 3 roztoky povrchovo inaktívnych látok.²⁶

Krivka 1 je typická pre vodné roztoky väčšiny PAL organického pôvodu, ktoré sú rozpustné vo vode. Krivka 2 ukazuje chovanie micelárnych koloidov, čo sú látky, ktoré sú vysoko povrchovo aktívne. Naopak, u niektorých systémov ako napríklad u vodných roztokoch anorganických elektrolytov (morská voda, roztok NaCl) je pozorované zvýšenie povrchového napätia (krivka 3). Tento efekt nie je bežný a je pozorovaný až pri vyšších koncentráciách. Látky s touto schopnosťou sú označované ako povrchovo inaktívne. Existujú však aj také látky, ktorých rozpustenie vo zvolenom rozpúšťadle (najčastejšie vo vode) nevyvoláva meriteľnú zmenu γ . Príkladom je roztok cukru vo vode.^{26,49}

Zaujímavým príkladom vplyvu rôznych prísad pridaných do roztoku na hodnotu povrchového napätia je štúdia, ktorú publikovali Woolfrey, Banzon a Groves⁵⁰, v ktorej porovnávali veľkosť povrchového napätia natrium-lauryl-sulfátu (SLS) bez a s pridaním 0,5 M roztoku NaCl. Použili na to metódu maximálneho pretlaku v bubline, ktorou merali povrchové napätie roztoku pri rôznych koncentráciách SLS a teplote 30 °C. Zistili, že v roztoku bez prídavku chloridu sodného so zvyšujúcou sa koncentráciou SLS povrchové napätie klesá až do dosiahnutia kritickej micelárnej koncentrácie rýchlejšie, ako keď je v roztoku prítomný 0,5 M roztok NaCl.⁵⁰

6.5 Metódy merania povrchového napätia

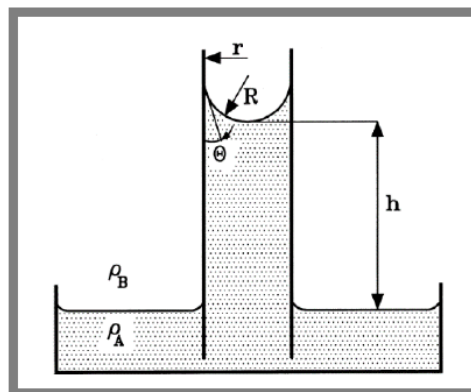
Existuje veľké množstvo metód používaných k meraniu povrchového napätia látok. Tieto metódy je obecné možné rozdeliť na statické, semistatické a dynamické. Iné delenie ich rozdeľuje na metódy silové (napríklad Wilhelmyho doštičková metóda) a optické (sledovanie tvaru kvapiek).^{26,51}

6.5.1 Metódy statické

Tieto metódy sú založené na sledovaní ustáleného rovnovážneho stavu. Takéto meranie umožňuje získať skutočné, konštantné hodnoty povrchového napätia, čo je dôležité najmä pri meraní roztokov. Koncentrácia na rovnovážnych rozhraniach je v takýchto roztokoch odlišná od koncentrácie v objemovej fáze, pričom môže dochádzať taktiež k rôznej orientácii molekúl. Oba tieto deje vyžadujú určitú dobu k ustáleniu, na čo u rýchle obnovujúcich sa povrchov nie je dostatok času. Ak je dosiahnutá rovnováha, sú hodnoty povrchového napätia na čase nezávislé a v ideálnom prípade sú nezávislé aj na spôsobe merania. Patria sem metódy kapilárnej elevácie, sledovanie tvaru kvapiek a bublín v gravitačnom poli, metóda rotujúcej kvapky a Wilhelmyho metóda vyvažovania doštičky.^{26,52}

Metóda kapilárnej elevácie

Najstaršia metóda na určenie povrchového napätia. Ako prvý popísal dynamiku prúdenia kvapaliny kapilárou Washburn, ktorý ukazuje, že ak sa dostane kvapalina do kontaktu so suchou kapilárou (obvykle zo skla alebo z iného materiálu dokonalo zmáčaného kvapalinou), automaticky dochádza k vzostupu kvapaliny do kapiláry do inej výšky akú dosahuje kvapalina v okolnej nádobe (obrázok 12).^{26,42}



Obrázok 12: Metóda kapilárnej elevácie⁴²

U kapilár s malým polomerom ($r \ll h$) je tvar menisku guľový a povrchové napätie sa počíta z rovnice 6.^{26,42}

$$\gamma = \frac{h * \rho^t * r * g}{2 \cos \theta} \quad 6)$$

kde: γ – je povrchové napätie,

h – je výška vzostupu,

ρ^t – je hustota kapaliny (hustotu plynnej fázy zanedbávame),

θ – je kontaktný uhol ($\theta = 0, \cos \theta = 1$),

r – je vnútorný polomer kapiláry,

g – je gravitačné zrýchlenie ($9,81 \text{ m.s}^{-1}$).

Drelich a kol.⁴² vo svojej práci uvádzajú výpočet pre prípad, že meniskus nie je možné považovať za guľový, čo nastáva v prípade, ak má kapilára väčší polomer. Rovnica 7 vychádza z rovnice 6, je tu však zanedbaný vplyv kontaktného uhlu a pridáva sa zátvorka, ktorá má korekčný význam.⁴²

$$\gamma = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot r}{2} \cdot \left(1 + \frac{r}{3 \cdot h} - 0,1288 \cdot \frac{r^2}{h^2} + 0,1312 \cdot \frac{r^3}{h^3} \right) \quad 7)$$

Kvapková metóda

Je to najjednoduchšia a najuniverzálnejšia metóda, na ktorej prevedenie postačí tenká kapilára. Možnosť určiť povrchové napätie z tvaru kvapky deformovanej gravitačnou silou bola prvýkrát navrhnutá v minulom storočí A.M. Worthingtonom. Pri tejto metóde je najdôležitejší tvar kvapky na ktorú pôsobia dva protichodné javy. Prvým je vplyv gravitačnej sily, ktorý má tendenciu kvapku naťahovať a druhý je vplyv povrchového napätia, ktorý ma tendenciu udržiavať kvapku v dokonalo guľovom tvare. Deformovaný tvar kvapky je následne sledovaný vhodným optickým zariadením – kamerou alebo fotoaparátom a potom matematicky vyhodnotený.²⁶

Pomocou tejto metódy stanovovali vo svojej práci hodnotu povrchového napätia polystyrénu a polyethylénu Emerson a Demarquette.⁵³ Ich štúdia ale ukazuje, že táto metóda nie je vhodná pre zisťovanie povrchového napätia u týchto dvoch látok.

Dôvodom je veľmi podobná hustota polystyrénu a polyethylénu v roztavenom stave. Hodnoty získané experimentom nevykazujú viditeľné rozdiely vo veľkosti povrchového napätia jednotlivých látok a taktiež sa ukazuje, že je táto metóda zbytočne zdĺhavá.⁵³

Medzi jej ďalšie nevýhody patrí, že je viac ako ostatné citlivá na rôzne okolné vibrácie a prúdenie vzduchu, čo môže spôsobiť predčasné odtrhnutie kvapky od kapiláry. Tvar kvapky môže rovnako ovplyvniť aj prípadné vyparovanie vzorky.⁴¹

Alternatívou tejto metódy je sledovanie profilu prisadlej kvapky. Pri tejto metóde je kvapka umiestnená na rovnú podložku a vhodným optickým prístrojom je sledovaný jej tvar. Z rozmerov kvapky je následne vypočítané povrchové napätie. Jej výhodou je, že pri jej prevedení nedochádza k zadržiavaniu vzorku na stenách kapiláry a použitie je teda výhodné pri meraní povrchového napätia látok, ktoré majú nízke hodnoty povrchového napätia, napríklad roztavené kovy alebo plasty.^{54,55}

Metóda rotujúcej kvapky

Ďalšou zaujímavou variantou, ktorá umožňuje merať veľmi nízke hodnoty povrchového napätia je metóda rotujúcej kvapky. Trubička naplnená kvapalinou sa uvedie do rotačného pohybu okolo svojej axiálnej osy. Do trubičky sa vpraví kvapka druhej kvapaliny alebo vzduchu. Následkom pôsobenia odstredivej sily sa kvapalina/plyn roztiahne do eliptického tvaru okolo osy. Z uhlovej rýchlosti rotácie, hustoty oboch kvapalín a polomeru válca vieme vypočítať medzipovrchové napätie. Táto metóda je široko využívaná napríklad pri meraní medzipovrchového napätia organických rozpúšťadiel, ultratenkých metakrylátových membrán alebo organosilikónových kapsúl.^{26,56}

Wilhelmyho metóda vyvažovania doštičky

Metóda vyvažovania doštičky je používaná na meranie povrchového napätia prevažne viskózných kvapalín na rozhraní kvapalina-vzduch. Jedná sa o silovú metódu, na ktorú sa používa tenká, obdĺžniková doštička šírky d , zavesená na citlivom ramene váh (presnosť váh min. 10^{-6} g), ktorá sa ponorí do skúmanej kvapaliny, čo vedie k vzniku menisku po oboch stranách a meria sa reakčná sila potrebná k odtrhnutiu kvapaliny od doštičky (obrázok 13) potrebné aby bola doštička kvapalinou absolútne zmáčaná, preto sa na jej výrobu používa platina alebo zliatiny platiny a irídia. Týmto

sú pri výpočte eliminované všetky chyby, ktoré by mohli vzniknúť v dôsledku veľkosti kontaktného uhlu. Pre tieto materiály je kontaktný uhol považovaný za nulový a kosínus tohto uhla vo vzorci je zanedbateľný.⁵⁷



Obrázok 13: Prevedenie Wilhelmyho metódy⁵⁸

Povrchové napätie môže byť potom vypočítané zo vzťahu 8:⁵⁷

$$\gamma = \frac{F}{2d} \quad 8)$$

kde: γ – je povrchové napätie,
 F – je reakčná sila,
 d – je zmáčaná dĺžka.

Hlavným zdrojom chýb pri tejto metóde sú nečistoty z okolia, ktoré sa môžu dostať do meraného vzorku, preto je potrebné meranú kvapalinu čo najlepšie izolovať od okolného prostredia. Yazdanpanah⁵⁹ publikoval štúdiu, v ktorej sa zaoberá možnosťou prípadného odtrhnutia menisku kvapaliny od doštičky ešte pred tým ako je dosiahnutá maximálna reakčná sila a teda ukončené meranie. Tento jav spôsobí, že takto namerané hodnoty povrchového napätia budú nesprávne. Spomína novú metódu, pri ktorej je meranou sondou veľmi malá ihla. Skúša niekoľko ihiel rôznych dĺžok od 7,2 - 67 μm a priemerom 108 - 1006 nm, ponorených do vodných roztokov glycerolu. Výsledné hodnoty povrchového napätia ale dosahujú pomerne veľké odchylky od obecne známych hodnôt z dôvodu veľkej citlivosti použitých ihiel.⁵⁹

6.5.2 Metódy semistatické

V porovnaní so statickými metódami sú semistatické metódy merania povrchového napätia založené na dosiahnutí nie úplne stabilnej rovnováhy a sústredia sa hlavne na meranie stavu, kedy systém rovnováhu stráca. Rýchlosť priblíženia sa rovnováhe môže byť v každom systéme optimalizovaná, aby sa zabránilo zbytočne dlhej dobe merania. Najpoužívanějšími metódami sú metóda maximálneho pretlaku, odtrhovacie metódy a metóda stalagmometrická.^{26,57}

Metóda maximálneho pretlaku v bubline

Táto metóda je založená na vzťahu medzi povrchovým napätím a tlakom v bubline. Keď je plyn vstriednutý do kapiláry, ktorá je ponorená tesne pod hladinu, na konci kapiláry sa vytvára vzduchová bublina. Tlak bubliny sa pomaly zvyšuje až do maximálnej možnej hodnoty, ktorá nastane v momente, keď má guľa presne polkruhový tvar a jej polomer sa rovná polomeru kapiláry. Pri ďalšom zvyšovaní tlaku sa objem bubliny zväčší, rastie aj jej polomer a tým bublina stráca stabilitu a dôjde k jej odtrhnutiu.^{60,61}

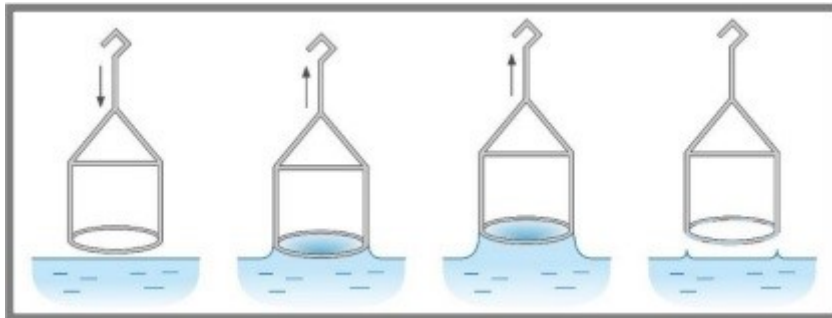
Metóda sa bežne používa na meranie systémov obsahujúcich povrchovo aktívne látky a látky s vysokým obsahom nečistôt, pretože nevyžaduje určenie kontaktného uhla a má vysokú presnosť aj napriek pomerne rýchlemu meraniu. Vzhľadom k potrebe malého množstva vzorky je zmienaná metóda vhodná aj k určaniu povrchového napätia biologických materiálov.^{62,63}

Odtrhávacie metódy

Odtrhávacie metódy spočívajú v stanovovaní sily potrebnej k odtrhnutiu tenkého prstenca (duNoüyho metóda) alebo tenkej doštičky (Wilhelmyho metóda) od fázového rozhrania vhodne prispôbenými váhami (analytické, torzné alebo elektrováhy).

DuNoüyho metóda využíva ako meraciu sondu tenký krúžok s polomerom r , ktorý je vyrobený zo zliatiny platiny a irídia. Meria sa maximálna sila nutná k odtrhnutiu prstenca (krúžku) od hladiny meranej kvapaliny. Po ponorení prstenca do kvapaliny dochádza k jeho pomalému dvíhaniu (obrázok 14) a vďaka kapilárnym silám spolu s ním stúpa aj stĺpec kvapaliny až do chvíle, kedy je jeho hmotnosť rovná

gravitačnej sily (to je maximálna sila F , ktorá môže byť na váhach zmeraná), až následne dojde k odtrhnutiu krúžku z dôvodu deformácie menisku. ⁶⁰



Obrázok 14: Princíp metódy odtrhávania krúžku ⁵⁸

Z hodnoty sily F potrebnej k odtrhnutiu krúžku od kvapaliny a geometrie krúžku je možné vypočítať hodnotu povrchového napätia. V menovateli rovnice 9 je celková zmáčaná dĺžka o veľkosti dvoch obvodov krúžku. Je to z dôvodu, že na krúžku sú v skutočnosti dve rozhrania, pretože je zmáčaný z vonkajšej aj z vnútornej strany. Presné meranie vyžaduje narozdiel od Wilhelmyho metódy zavedenie korekčného faktora k , kvôli rôznemu tvaru menisku a rôznemu objemu, ktorý je dvihnutý sondou. Jeho hodnota je vypočítaná experimentálnym premeraním štandardu ^{42,59,60}

$$\gamma = \frac{F}{4\pi * r} * k \quad 9)$$

kde: γ – je povrchové napätie,

F – je maximálna reakčná sila,

k – je korekčný faktor,

r – je polomer krúžku.

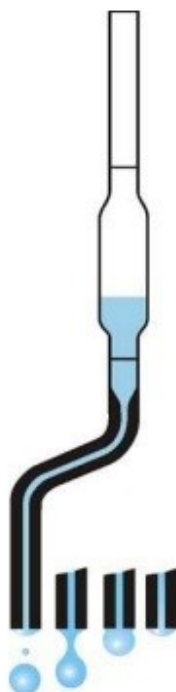
Táto metóda je často využívaná ako zrovnávací pri zostavovaní a premerovaní nových metód merania povrchového napätia.

Wilhelmyho odtrhávacia metóda, ktorá používa ako meraciu sondu tenkú platinovú doštičku, je všeobecne považovaná za najjednoduchšiu metódu merania povrchového napätia. Vzhľadom na veľkú plochu, ktorá je dokonalo zmáčaná kvapalinou nie je nutné zavádzať korekčný faktor a hodnoty povrchového napätia sú zvyčajne veľmi stabilné. ⁴²

Jej modifikáciou je metóda odtrhávania tyčinky, kedy je sondou tenká tyčinka z kompozitného materiálu, ktorý zaistí lepšiu manipuláciu a nie je tak finančne náročný ako platina. Výhodou merania pomocou tyčinky je, že na jej prevedenie postačí len malé množstvo vzorky. ⁶³

Metóda stalagmometrická

Táto metóda je tiež nazývaná metóda váženia kvapky alebo metóda objemu podľa parametru, ktorý je použitý na výpočet povrchového napätia. Jej princíp je založený na meraní objemu alebo hmotnosti padajúcej kvapky meranej kvapaliny, ktorá sa uvoľní z kapiláry, resp. stalagmometra. Ďalšou možnosťou je počítanie kvapiek, ktoré sa uvoľnia z presne definovného objemu kvapaliny medzi dvoma ryskami stalagmometra. Jej nevýhodou je jej vysoká citlivosť na vibrácie. Tie môžu spôsobiť predčasné odtrhnutie kvapky od kapiláry, čo vedie k nesprávnym výsledkom. Použitím automatických optických prístrojov, ktoré merajú počet kvapiek sa táto metóda stáva v laboratóriách veľmi obľúbenou. Jednoduchý stalagmometer je znázornený na obrázku 15. ⁴²



Obrázok 15: Jednoduchý stalagmometer ⁴²

Povrchové napätie je vyrátané jednoducho z rovnice 10:

$$\gamma = \frac{m * g}{2 * \pi * r} \quad 10)$$

kde: γ – je povrchové napätie,
 m – je hmotnosť kvapky,
 g – je gravitačné zrýchlenie (9,81 m.s⁻¹),
 r – je polomer kapiláry.

V skutočnosti ale nie je možné aby sa odtrhla od kapiláry celá kvapka, a preto na konci kapiláry ostáva stále malé množstvo kvapaliny. To vedie samozrejme k nižšej hodnote hmotnosti odtrhnutej kvapky a nespávnemu určeniu povrchového napätia. Tento problém je riešený vynásobením vypočítanej hodnoty korekčným faktorom k , ktorý je možno určiť z krivky vynájdenej Harkinsonom a Brownom⁶⁴. Krivka určuje závislosť ideálneho objemu kvapky ako funkciu jej polomeru. Povrchové napätie potom vypočítame z rovnice 11.

$$\gamma = \frac{m * g}{2 * \pi * r * k * \left(\frac{r}{\sqrt[3]{V_k}}\right)} \quad 11)$$

kde: γ – je povrchové napätie,
 m – je hmotnosť kvapky,
 V_k – je objem kapky,
 g – je gravitačné zrýchlenie,
 r – je polomer kapiláry,
 k – je korekčný faktor.

Túto metódu sa snažili vylepšiť vo svojej práci Boon-Beng a kol.⁶⁴, ktorí hľadali nový vzťah, vďaka ktorému by bolo možné vypočítať presnú hmotnosť odtrhnutej kvapky. Vo svojej štúdií použili 15 vzoriek so známymi hodnotami povrchového napätia a viskozity a následne sa určovala hmotnosť 30-100 kvapiek z každej vzorky. Pre potvrdenie správnosti sa každé meranie opakovalo trikrát použitím zásobnej 10 ml pipety a tenkých ihiel, z ktorých odkvapávali jednotlivé

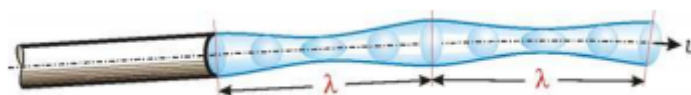
kvapky. Doteraz používané rovnice pre výpočet povrchového napätia u stalagmometrickej metódy nezohľadňujú vlastnosti použitej kvapaliny. Nájdením tzv. Lee–Chan–Pogaku (LCP) koeficientu, ktorý odstraňuje závislosť viskozity na povrchovom napätí, sa docielilo zmenšenia odchýliek pri výpočte hmotnosti. ⁶⁴

6.5.3 Metódy dynamické

Používajú sa hlavne pri štúdiu výrazne nerovnovážnych stavov povrchových vrstiev kvapalín a rýchlosti ustálenia rovnovážnej štruktúry na ich povrchu. Sú to prevažne modifikované statické metódy, avšak narozdiel od nich sa pri dynamických metódach počas merania mení veľkosť rozhrania. ^{26,52,65}

Metóda oscilujúceho prúdu kvapaliny

Metóda oscilujúceho prúdu kvapaliny (obrázok 16) spočíva vo vypúšťaní meranej kvapaliny z nádoby eliptickým otvorom. Eliptický prierez je však pre prúd kvapaliny neprirodzený, a tak sa povrchové napätie kvapaliny snaží zmeniť tento tvar na kruhový. Tým dojde postupne k prekmitu cez kruhový tvar naspäť na tvar eliptický, ale pri pohľade po ose prúdu je tento nový eliptický tvar pootočený o 90°. Potom sa celý dej opakuje a prierez osciluje okolo rovnovážneho (kruhového stavu). Pri pohľade kolmo na osu prúdu sú viditeľné jednotlivé výkmity a z nich sa určí vlnová dĺžka, vďaka ktorej je možné vypočítať povrchové napätie. ^{10,66}



Obrázok 16: Metóda oscilujúceho paprsku ¹⁰

Metóda oscilujúcej kvapky

Metóda oscilujúcej kvapky je variáciou metódy prisadlej kvapky. Využíva rezonančných vlastností systému tvoreného kvapkou jednej kvapaliny, ktorá sa účinkom akustických síl vznáša v druhej kvapaline (meranie medzifázového napätia) alebo kvapku, ktorá sa vznáša vo vákuu, v prípade merania povrchového napätia. Toto napätie je následne vyhodnotené zo zmeny oscilácie kvapky známej veľkosti, hustoty a viskozity kvapaliny. Pri tomto postupe je možné merať aj látky s vysokou teplotou, napríklad roztavené kovy. Jej variáciou je metóda oscilujúcej bubliny pri ktorej sa tvorí

malá vzduchová bublinka na špičke kapiláry ponorenej do roztoku. Pomocou oscilujúcej membrány je bublina uvedená do pohybu. Sledovaním zmien na povrchu a amplitúdy oscilácie vypočítame povrchové napätie.⁵⁷

Príkladom merania povrchového napätia je štúdia Fujiiho et.al,⁶⁷ ktorí merali povrchové napätie roztaveného krémika metódou oscilujúcej kvapky a namerané hodnoty porovnávali s hodnotami vypočítanými pomocou metódy prisadlej kvapky. Výsledky ukázali, že povrchové napätie získané oboma spôsobmi je zhodné, avšak metóda oscilujúcej kvapky má menšie výkyvy v smerodatnej odchýlke a vykazuje väčšiu presnosť merania pri širšej teplotnej škále a preto je vhodnejšia ako metóda prisadlej kvapky pri meraní závislosti povrchového napätia na teplote u roztavených kovov.⁶⁷

Kapilárna vlnová metóda

Jednou z novších metód stanovovania povrchového napätia je kapilárna vlnová metóda, ktorá je založená na princípe tvorby pravidelných harmonických vln na povrchu skúmanej kvapaliny. Vlnenie je na fázovom rozhraní generované mechanicky, napríklad oceľovou ihlou narážajúcou do platinového drôtu, a šíriace sa vlnenie je pozorované opticky. Povrchové napätie sa vypočíta z vlnovej dĺžky tvoriacich sa vln, hustoty skúmanej kvapaliny, gravitačného zrychlenia a rýchlosti šírenia vln.^{57,68}

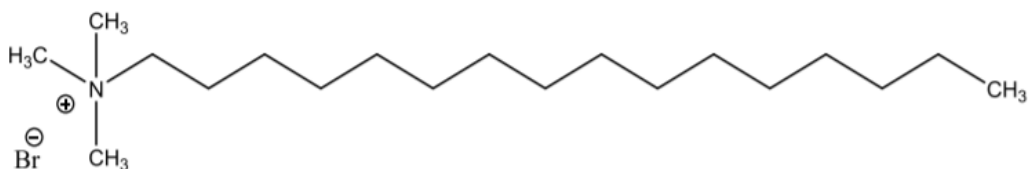
Metóda rozptylu svetla

Ďalšou zaujímavou metódou je meranie rozptylu svetla. Fázové rozhranie nie je nikdy dokonalo hladké, pretože je deformované vplyvom teplotného pohybu. Táto nerovnosť je popísaná ako nepretržitý rad sínusových vln, na ktorých dochádza k rozptylu svetla. Meria sa podiel svetla rozptýleného rozhraním, ktorý závisí na povrchovom napätí, hustote oboch prostredí a na indexe lomu.⁵⁷

7 EXPERIMENTÁLNÁ ČASŤ

7.1 Použité suroviny

- **CTAB**

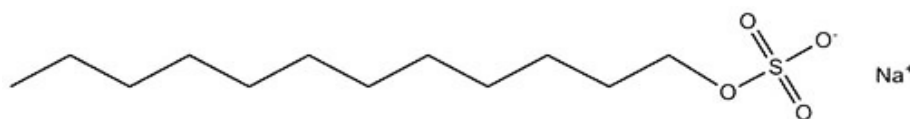


Cetyltrimethylamonium bromid (Sigma-Aldrich s.r.o., Česká Republika)

Č. šarže: SLBQ7013V

Mr: 364,45

- **SLS**

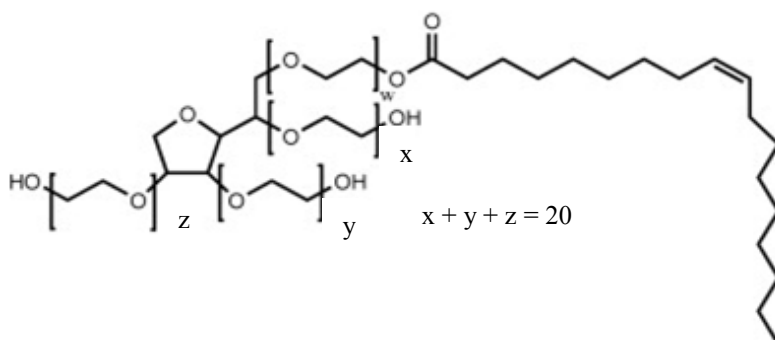


Natrium-lauryl-sulfát (Dr. Kulich Pharma, s.r.o., Česká republika)

Č. šarže: 0013370720

Mr: 288,372

- **PS80**



Polysorbát 80 (Dr. Kulich Pharma, s.r.o., Česká republika)

Č. šarže: 2-79287R

Mr: 1310

7.2 Použité prístroje a zariadenia

- Váhy analytické (Ohaus Corporation, USA)
- Ultrazvuková lázeň (Bandelin electronic GmbH & Co KG, Nemecko)
- Mikropipety automatické F100, F200, F500, F1000 (Plastomed, Poľsko)
- Tenziometer Krüss s termostatom, typ K 100 (Krüss GmbH, Nemecko)
- Stalagmometer
- Plynový kahan

7.3 Príprava vzoriek

Príprava všetkých vzoriek prebiehala pri teplote 20 °C, pretože pri tejto teplote sú kalibrované odmerné banky, kadičky, pipety a ostatné laboratórne sklo používané počas experimentu.

Príprava roztokov CTAB

Zásobný roztok sa pripravil navážením 500 mg CTAB na analytických váhach a rozpustením v ultračistej vode s následným doplnením v odmernej banke na 0,5 l. Takto pripravený zásobný roztok s koncentráciou 1 000 mg/l bol následne použitý na prípravu 11 zriedených roztokov (tabuľka 5). Všetky roztoky boli týmto spôsobom pripravené trikrát.

Tabuľka 5: Príprava roztokov CTAB v ultračistej vode riedením základného roztoku

Koncentrácia [mg/l]	Zásobný roztok [ml]	Ultračistá voda [ml]
600	120	80
500	100	100
450	90	110
400	80	120
350	70	130
300	60	140
250	50	150
200	40	160
100	20	180
50	10	190

Príprava roztokov SLS

V odmernej banke sa rozpustilo 10 000 mg natrium-lauryl-sulfátu a doplnilo ultračistou vodou na 1 liter. Takto pripravený zásobný roztok s koncentráciou 10 000 mg/l bol následne použitý na prípravu trinástich zriedených roztokov s rôznou koncentráciou (tabuľka 6). Riedenie bolo prevedené celkom trikrát a tým vznikli tri sady roztokov.

Tabuľka 6: Príprava roztokov SLS v ultračistej vode riedením základného roztoku

Koncentrácia [mg/l]	Zásobný roztok [ml]	Ultračistá voda [ml]
7 500	187,50	62,50
5 000	125,00	125,00
4 000	100,00	150,00
3 000	75,00	175,00
2 500	62,50	187,50
2 000	50,00	200,00
1 500	37,50	212,50
1 000	25,00	225,00
750	18,75	231,25
500	12,50	237,50
250	6,25	243,75
50	1,25	248,75
10	0,25	249,75

Príprava roztokov PS80

Do odmernej banky bolo prevedených 10 000 mg polysorbátu 80 a doplnených ultračistou vodou do 1 litru. Tento základný roztok s koncentráciou 10 000 mg/l bol následne použitý na prípravu ôsmich zriedených roztokov o objeme 250 ml. Výnimkou bol roztok s koncentráciou 125 mg/l, ktorý sa pripravil vo väčšom množstve (1 liter) a následne bolo z tohto roztoku pripravených zvyšných desať roztokov. Celý postup riedenia sa opakoval trikrát a vznikli tak celkom tri sady roztokov.

Tabuľka 7: Príprava roztokov PS80 v ultračistej vode riedením základného roztoku

Koncentrácia [mg/l]	Zásobný roztok [ml]	Ultračistá voda [ml]
7 500	187,50	62,50
5 000	125,00	125,00
2 500	62,50	200,00
1 000	25,00	175,00
750	18,75	210,00
500	12,50	212,50
250	6,25	225,00
125	12,50	987,50
100	200,00	50,00
75	150,00	100,00
50	100,00	150,00
25	50,00	200,00
20	40,00	210,00
15	30,00	220,00
10	20,00	230,00
7,5	15,00	235,00
5	10,00	240,00
1	20,00	230,00

7.4 Metodika práce

7.4.1 Stanovenie povrchového napätia tenziometricky

Tenziometrické meranie sa previedlo pomocou tenziometru Krüss K 100 (obrázok 17a) metódou duNoüyho krúžku (obrázok 17b) a Wilhelmyho doštičky (obrázok 17c).



Obrázok 17: a) Tenziometer Krüss K 100 b) Noüyho krúžok c) Wilhelmyho doštička⁶⁹

Do sklenenej misky, ktorá bola predom poriadne premytá v ultračistej vode a následne dôkladne vysušená stlačeným vzduchom sa nalialo približne 70 ml vzorky tak, aby bola nádobka dostatočne naplnená. Mištička sa umiestnila do tenziometru a pomocou pripojeného termostatu, ktorý zohrieval vonkajší plášť okolo misky sa vzorka vytemperovala na $25,0 \pm 0,5$ °C. Táto teplota bola udržiavaná počas celého merania.

Pri duNoüyho metóde sa použil tenký platinový krúžok s priemerom 19,1 mm, ktorý bol pred každým meraním opláchnutý v ultračistej vode a niekoľkokrát krátko vyžiháný. Následne sa krúžok upevnil do tenziometru a mištička sa priblížila ku krúžku tak, aby bol od hladiny vody vzdialený približne 1-2 mm. V ovládacom softvéri Krüss laboratory desktop 3.1 sa nastavila hustota kvapaliny, v našom prípade vody, v ktorej prebiehalo meranie na $0,998$ g/cm³ a ďalšie potrebné parametre (tabuľka 8) a spustilo sa meranie. Výsledky sú uvedené ako priemery a smerodatné odchýlky desiatich meraní jednej vzorky.

Tabuľka 8: Parametre merania krúžkovou metódou

	Rýchlosť [mm/min]	Citlivosť [g]
Detekcia	6	0,003
Vyhľadávanie	3	0,005
Meranie	3	0,001

Pri Wilhelmyho metóde sa použila doštička z platiny, ktorá sa rovnako pred každým použitím trikrát opláchla v ultračistej vode a niekoľkokrát krátko vyžihala nad plynovým kahanom. Po nastavení hustoty kvapaliny ($0,998 \text{ g/cm}^3$) a ostatných parametrov (tabuľka 9) bola mištička priblížená na vzdialenosť niekoľkých milimetrov od doštičky a bolo spustené meranie. Výsledky merania sú uvedené ako priemery a smerodajné odchýlky desiatich meraní jednej vzorky. Každá látka sa takto premerala z troch nových sad roztokov.

Tabuľka 9: Parametre merania doštičkovou metódou

	Rýchlosť [mm/min]	Citlivosť [g]
Detekcia	6	0,01
Vyhľadávanie	2	0,01
Meranie	1	0,01

7.4.2 Stanovenie povrchového napätia stalagmometricky

Stanovenie spočíva v určení počtu kvapiek, ktoré sa vytvoria z definovaného objemu meranej kvapaliny.

Meranie prebiehalo pri teplote $25 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$. Stalagmometer sa naplnil meraným roztokom a počítalo sa množstvo kvapiek uvoľnené z presne definovaného objemu medzi hornou a dolnou ryskou. Ako prvé sa meralo povrchové napätie ultračistej vody a následne roztoky tenzidu od najmenej koncentrovaného po najkoncentrovanejší, pričom pred meraním novej koncentrácie bolo nutné stalagmometer vypláchnuť trikrát ultračistou vodou a dvakrát vzorkou. Meranie každého roztoku sa zopakovalo trikrát.

Meranie využíva vzťah medzi povrchovým napätím známej a neznámej kvapaliny a ich hustotou. Pre výpočet sa využíva vzťah medzi počtom kvapiek vody, počtom kvapiek skúmanej vzorky, hustotou vody a vzorky a povrchovým napätím vody (rovnica 12). Hustota vody aj zriedených roztokov tenzidov je pre tieto účely rovná $0,998 \text{ g/cm}^3$ a povrchové napätie vody je $72,8 \text{ mN/m}$.

$$\gamma_T = \frac{P_V * \rho_T}{P_T * \rho_V} * \gamma_V$$

12)

kde : γ_T – je povrchové napätie vzorky,

P_T – je počet kvapiek vzorky,

ρ_T – je hustota vzorky,

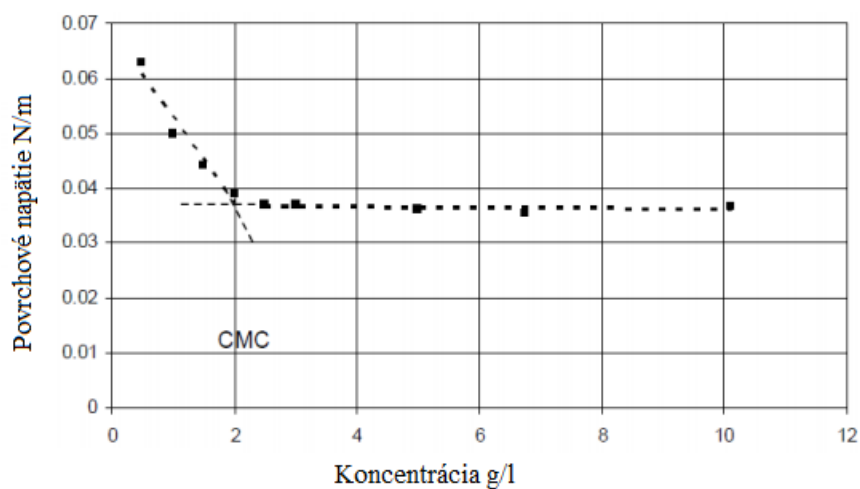
γ_V – je povrchové napätie vody,

P_V – je počet kvapiek vody,

ρ_V – je hustota vody.

Výpočet kritickej micelárnej koncentrácie

Namerané hodnoty sa vyjadrili graficky ako závislosť povrchového napätia na koncentrácií roztoku tenzidu ako ukazuje obrázok 18. Získaná krivka sa preložila dvoma lineárnymi priamkami, pričom každá je charakterizovaná rovnicou. Tieto rovnice slúžia k výpočtu kritickej micelárnej koncentrácie jednotlivých látok.



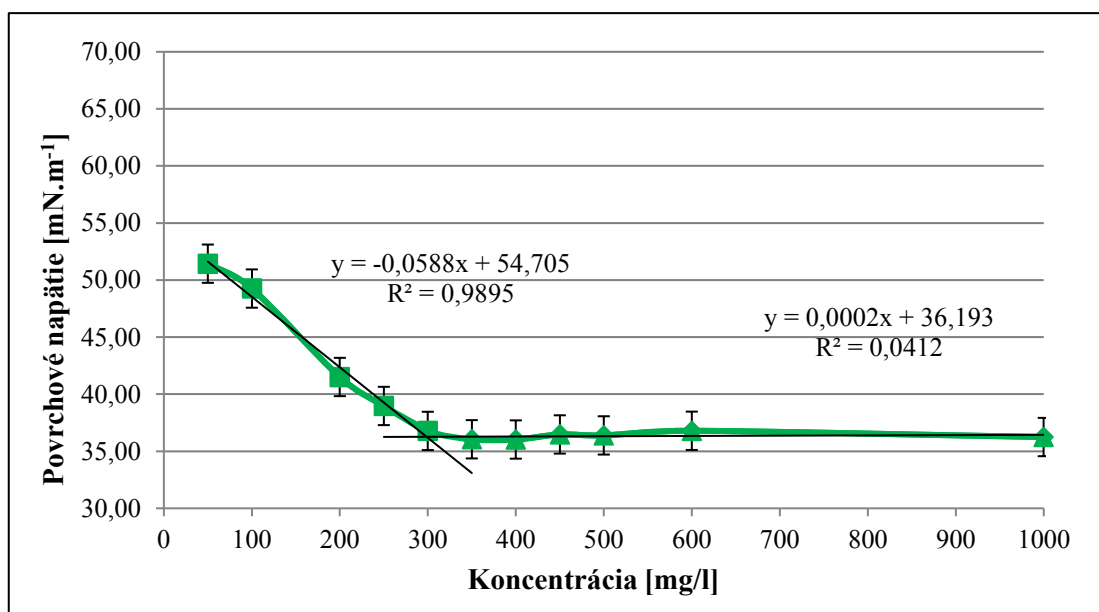
Obrázok 18: Príklad grafického znázornenia závislosti povrchového napätia na koncentrácií ⁷⁰

8 VÝSLEDKY

8.1 CTAB v ultračistej vode

Tabuľka 10: Priemerné hodnoty troch meraní CTAB duNoüyho krúžkovou metódou

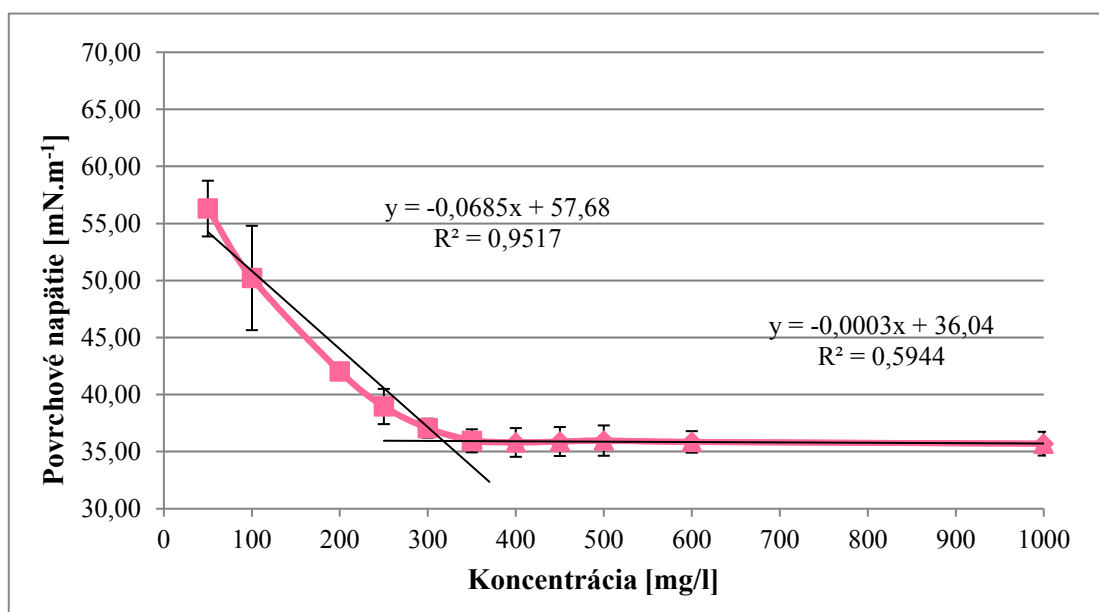
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
50	53,12 ± 0,13	26,9 ± 0,1	49,00 ± 0,12	26,4 ± 0,1	52,18 ± 0,14	26,4 ± 0,1
100	50,31 ± 0,13	27,4 ± 0,1	47,50 ± 0,11	26,9 ± 0,1	49,97 ± 0,14	26,9 ± 0,1
200	42,52 ± 0,14	27,3 ± 0,1	40,85 ± 0,09	27,2 ± 0,1	41,16 ± 0,13	27,2 ± 0,1
250	39,54 ± 0,06	27,7 ± 0,1	38,55 ± 0,09	26,8 ± 0,1	38,82 ± 0,09	26,8 ± 0,1
300	36,34 ± 0,07	27,9 ± 0,1	36,83 ± 0,07	26,9 ± 0,1	37,18 ± 0,10	26,9 ± 0,1
350	36,19 ± 0,06	27,7 ± 0,1	35,83 ± 0,06	26,8 ± 0,1	36,13 ± 0,08	26,8 ± 0,0
400	36,36 ± 0,04	27,6 ± 0,1	35,70 ± 0,03	26,8 ± 0,1	35,69 ± 0,04	26,7 ± 0,0
450	36,46 ± 0,02	27,5 ± 0,1	36,93 ± 0,03	26,7 ± 0,1	36,56 ± 0,04	26,7 ± 0,0
500	36,58 ± 0,02	27,5 ± 0,1	36,25 ± 0,02	26,8 ± 0,0	36,33 ± 0,03	26,8 ± 0,0
600	36,82 ± 0,02	26,8 ± 0,0	36,75 ± 0,01	26,7 ± 0,0	36,81 ± 0,03	26,7 ± 0,0
1000	36,76 ± 0,01	26,3 ± 0,0	35,81 ± 0,01	26,1 ± 0,0	36,16 ± 0,01	26,2 ± 0,0



Obrázok 19: Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii CTAB z priemerných hodnôt troch meraní pomocou duNoüyho krúžkovej metódy

Tabuľka 11: Priemerné hodnoty troch meraní CTAB Wilhelmyho doštičkovou metódou

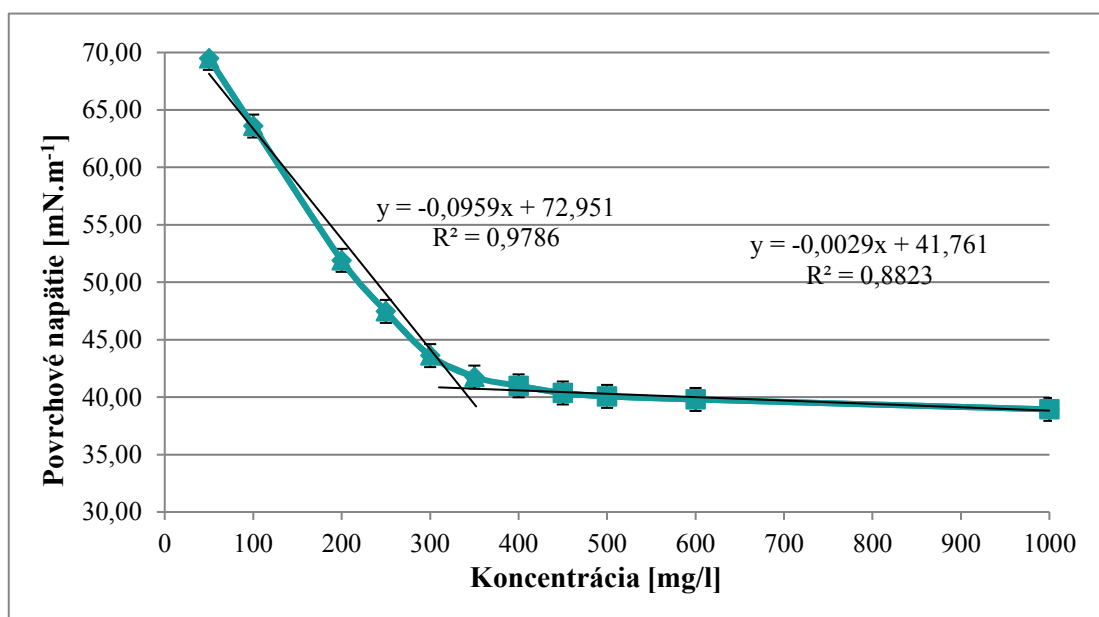
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
50	55,75 ± 0,03	27,5 ± 0,1	53,48 ± 0,07	25,1 ± 0,0	57,67 ± 0,8	25,7 ± 0,1
100	54,70 ± 0,05	27,2 ± 0,1	45,56 ± 0,04	25,1 ± 0,0	50,40 ± 0,7	25,7 ± 0,1
200	41,25 ± 0,02	28,3 ± 0,1	42,26 ± 0,04	25,0 ± 0,0	42,58 ± 0,12	25,7 ± 0,0
250	39,75 ± 0,04	28,1 ± 0,1	37,18 ± 0,09	25,0 ± 0,0	39,94 ± 0,08	25,6 ± 0,1
300	37,58 ± 0,04	27,7 ± 0,1	36,10 ± 0,07	25,0 ± 0,0	37,49 ± 0,09	25,7 ± 0,0
350	37,11 ± 0,02	27,5 ± 0,0	35,28 ± 0,08	25,0 ± 0,0	35,46 ± 0,09	25,7 ± 0,0
400	37,26 ± 0,01	27,2 ± 0,0	35,09 ± 0,06	25,0 ± 0,0	35,06 ± 0,04	25,7 ± 0,0
450	37,35 ± 0,00	26,8 ± 0,0	36,26 ± 0,02	25,0 ± 0,0	35,05 ± 0,03	25,8 ± 0,0
500	37,50 ± 0,01	26,8 ± 0,1	35,31 ± 0,01	25,0 ± 0,0	35,10 ± 0,03	25,8 ± 0,0
600	36,94 ± 0,01	26,3 ± 0,1	35,24 ± 0,01	25,2 ± 0,0	35,38 ± 0,01	25,8 ± 0,0
1000	36,89 ± 0,01	26,2 ± 0,0	35,26 ± 0,01	25,1 ± 0,0	34,95 ± 0,05	25,8 ± 0,0



Obrázok 20: Graf závislosti povrchového napätia na koncentracii CTAB z priemerných hodnôt troch meraní pomocou Wilhelmyho doštičkovej metódy

Tabuľka 12: Počet kvapiek a hodnoty povrchového napätia CTAB troch meraní pomocou stalagmometra

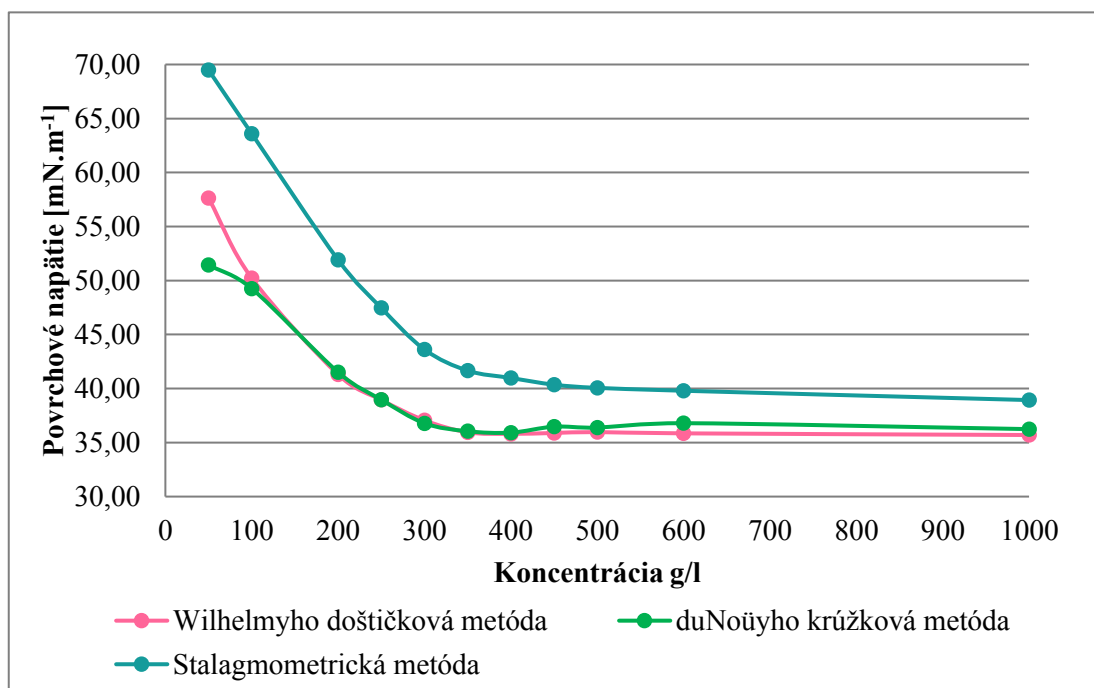
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]
50	43,3 ± 0,3	69,68 ± 0,12	43,0 ± 0,1	69,41 ± 0,14	43,1 ± 0,1	69,63 ± 0,12
100	47,0 ± 0,0	63,50 ± 0,11	47,2 ± 0,1	63,47 ± 0,14	46,5 ± 0,4	63,85 ± 0,11
200	58,1 ± 0,6	51,76 ± 0,09	58,3 ± 0,9	51,91 ± 0,13	57,5 ± 0,3	51,91 ± 0,10
250	63,4 ± 0,3	47,50 ± 0,09	63,2 ± 0,3	47,50 ± 0,09	63,3 ± 0,0	47,38 ± 0,07
300	67,4 ± 0,0	44,55 ± 0,07	68,3 ± 0,8	44,00 ± 0,10	67,2 ± 0,1	42,84 ± 0,08
350	71,2 ± 0,3	42,04 ± 0,06	72,7 ± 0,6	41,75 ± 0,08	67,6 ± 0,8	41,75 ± 0,07
400	73,2 ± 0,3	40,89 ± 0,06	73,8 ± 0,4	40,89 ± 0,06	67,2 ± 0,5	41,17 ± 0,06
450	74,2 ± 0,5	40,61 ± 0,07	74,2 ± 0,3	40,34 ± 0,06	73,3 ± 0,4	40,41 ± 0,08
500	75,1 ± 0,5	40,06 ± 0,08	74,3 ± 0,2	40,06 ± 0,08	75,5 ± 0,2	40,06 ± 0,07
600	75,1 ± 0,6	39,80 ± 0,08	75,6 ± 0,5	39,80 ± 0,07	75,4 ± 0,3	39,79 ± 0,06
1000	76,2 ± 0,7	39,27 ± 0,07	77,5 ± 0,2	38,76 ± 0,08	76,3 ± 0,8	38,92 ± 0,05



Obrázok 21: Graf závislosti povrchového napätia na koncentracií CTAB z priemerných hodnôt troch meraní pomocou stalagmometra

Tabuľka 13: Priemerné hodnoty povrchového napätia CTAB meraného pomocou troch rôznych metód

Koncentrácia [mg/l]	duNoüyho krúžková metóda	Wilhelmyho doštičková metóda	Stalagmometrická metóda
50	51,44 ± 1,16	56,30 ± 1,04	69,49 ± 0,12
100	49,26 ± 1,53	50,22 ± 4,09	63,60 ± 0,21
200	41,51 ± 0,89	42,58 ± 0,69	51,91 ± 0,00
250	38,97 ± 0,51	38,96 ± 1,54	47,46 ± 0,07
300	36,78 ± 0,42	37,06 ± 0,83	43,61 ± 0,67
350	36,05 ± 0,19	35,95 ± 1,01	41,66 ± 0,15
400	35,92 ± 0,38	35,81 ± 1,25	40,98 ± 0,16
450	36,47 ± 0,09	35,89 ± 1,26	40,36 ± 0,04
500	36,39 ± 0,17	35,97 ± 1,32	40,06 ± 0,00
600	36,79 ± 0,37	35,85 ± 0,94	39,80 ± 0,00
1000	36,24 ± 0,48	35,70 ± 1,04	38,93 ± 0,29

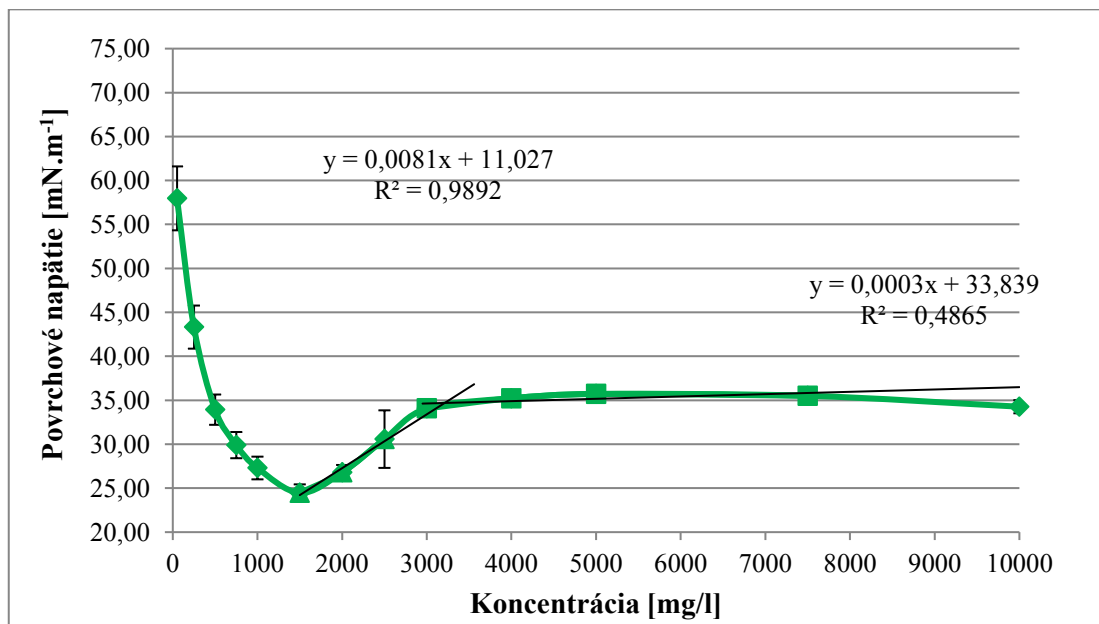


Obrázok 22: Graf závislosti povrchového napätia na koncentracii CTAB meraného pomocou troch rôznych metód

8.2 SLS v ultračistej vode

Tabuľka 14: Priemerné hodnoty troch meraní SLS duNoüyho krúžkovou metódou

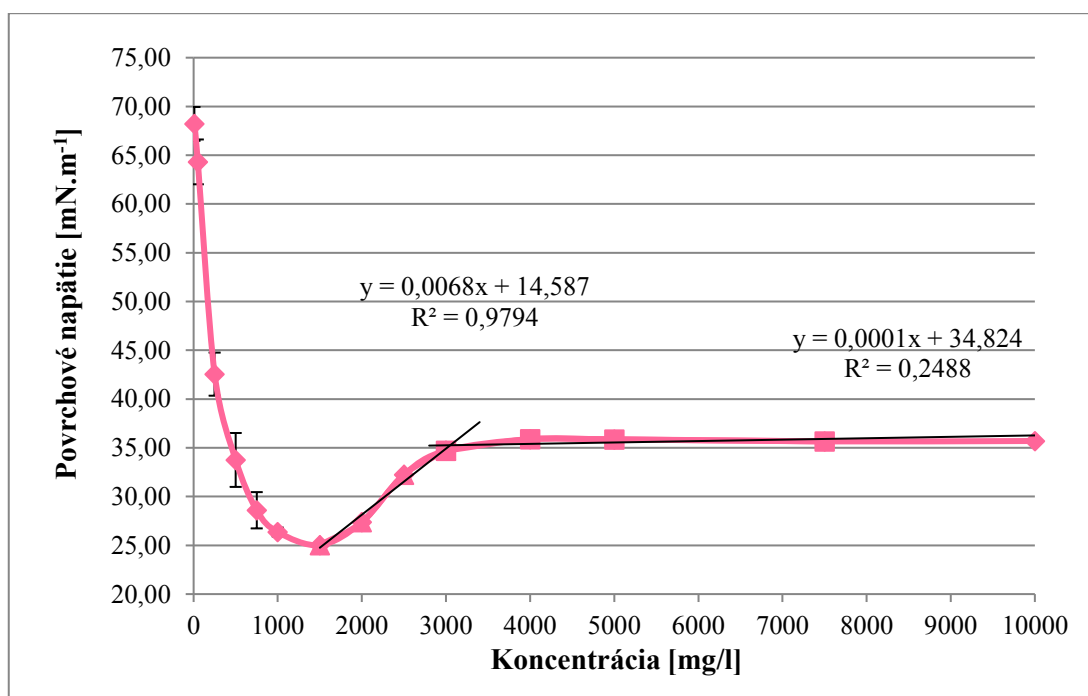
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
10	68,70 ± 0,06	28,6 ± 0,2	61,05 ± 0,09	27,7 ± 0,0	57,11 ± 0,13	27,3 ± 0,1
50	61,75 ± 0,05	28,6 ± 0,2	57,65 ± 0,02	27,6 ± 0,2	54,50 ± 0,10	27,6 ± 0,1
250	45,01 ± 0,09	28,6 ± 0,2	44,46 ± 0,27	27,9 ± 0,2	40,51 ± 0,04	27,5 ± 0,1
500	34,61 ± 0,17	28,6 ± 0,2	35,21 ± 0,28	28,0 ± 0,1	31,97 ± 0,16	27,5 ± 0,1
750	30,84 ± 0,23	28,6 ± 0,2	30,68 ± 0,32	27,8 ± 0,1	28,18 ± 0,10	27,6 ± 0,1
1000	27,03 ± 0,29	28,2 ± 0,2	28,70 ± 0,31	27,6 ± 0,1	26,16 ± 0,18	27,9 ± 0,1
1500	25,57 ± 0,27	27,4 ± 0,2	24,06 ± 0,26	27,9 ± 0,0	23,74 ± 0,16	27,1 ± 0,0
2000	26,59 ± 0,26	27,8 ± 0,2	27,72 ± 0,02	27,8 ± 0,1	26,81 ± 0,10	26,2 ± 0,1
2500	32,39 ± 0,05	27,2 ± 0,2	32,55 ± 0,03	27,6 ± 0,0	28,04 ± 0,12	27,2 ± 0,1
3000	34,04 ± 0,02	27,3 ± 0,0	34,37 ± 0,02	27,9 ± 0,0	33,81 ± 0,03	27,0 ± 0,2
4000	35,37 ± 0,02	27,5 ± 0,1	35,01 ± 0,01	27,1 ± 0,0	35,31 ± 0,01	25,8 ± 0,1
5000	35,85 ± 0,01	27,4 ± 0,1	35,54 ± 0,01	27,1 ± 0,0	35,78 ± 0,01	27,7 ± 0,1
7500	35,64 ± 0,00	27,3 ± 0,1	35,55 ± 0,01	26,7 ± 0,0	35,34 ± 0,01	27,8 ± 0,1
10000	34,94 ± 0,01	26,0 ± 0,0	33,47 ± 0,01	26,1 ± 0,0	34,40 ± 0,02	27,9 ± 0,1



Obrázok 23 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii SLS z priemerných hodnôt troch meraní pomocou duNoüyho krúžkovej metódy

Tabuľka 15: Priemerné hodnoty troch meraní SLS Wilhelmyho doštičkovou metódou

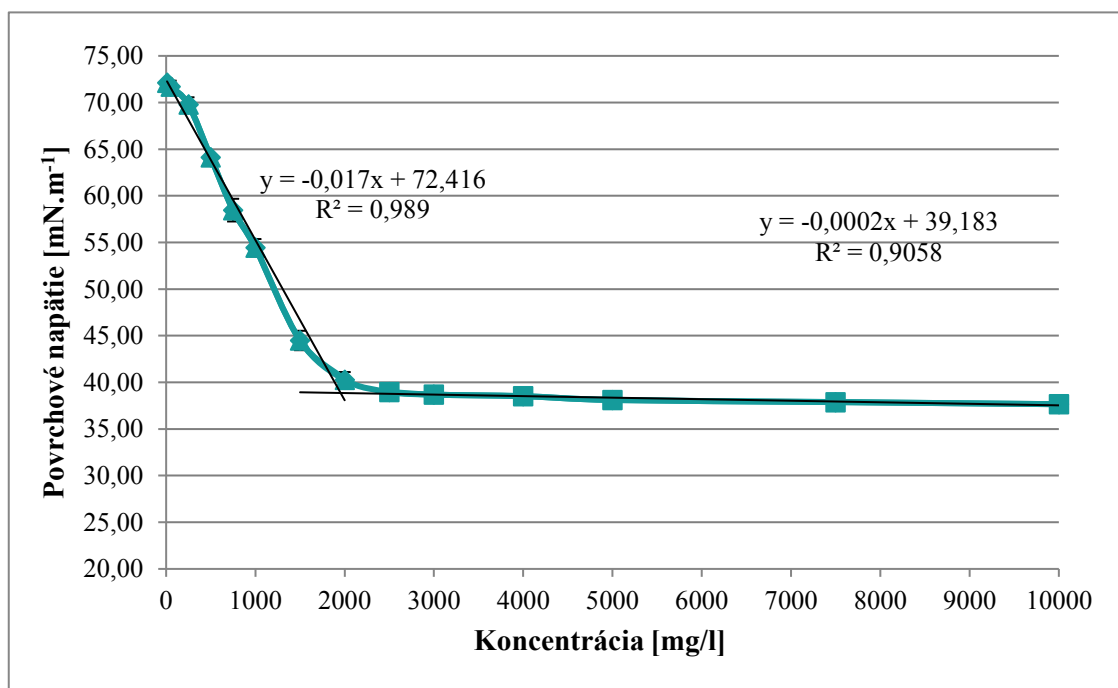
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
10	71,34 ± 0,01	27,3 ± 0,0	65,07 ± 0,06	27,6 ± 0,0	68,22 ± 0,01	28,4 ± 0,0
50	64,39 ± 0,08	26,9 ± 0,0	62,55 ± 0,05	27,5 ± 0,0	66,02 ± 0,06	28,1 ± 0,1
250	42,42 ± 0,17	28,6 ± 0,0	40,32 ± 0,03	27,3 ± 0,0	44,91 ± 0,04	27,5 ± 0,1
500	31,93 ± 0,19	26,5 ± 0,0	33,12 ± 0,08	27,2 ± 0,1	36,21 ± 0,11	27,5 ± 0,0
750	28,86 ± 0,23	26,1 ± 0,0	31,22 ± 0,17	27,1 ± 0,1	25,71 ± 0,46	27,1 ± 0,1
1000	28,37 ± 0,20	28,3 ± 0,0	26,02 ± 0,14	27,0 ± 0,1	28,37 ± 0,17	26,8 ± 0,1
1500	26,39 ± 0,21	26,0 ± 0,0	24,52 ± 0,23	27,0 ± 0,0	25,17 ± 0,10	26,6 ± 0,0
2000	27,17 ± 0,26	26,0 ± 0,0	27,44 ± 0,02	27,0 ± 0,1	27,53 ± 0,01	26,4 ± 0,1
2500	37,91 ± 0,05	26,0 ± 0,0	32,52 ± 0,00	27,0 ± 0,0	32,23 ± 0,02	27,3 ± 0,1
3000	34,47 ± 0,04	25,9 ± 0,0	34,87 ± 0,02	26,9 ± 0,0	34,76 ± 0,00	27,2 ± 0,2
4000	35,70 ± 0,01	25,9 ± 0,0	35,91 ± 0,01	27,0 ± 0,0	36,05 ± 0,01	27,1 ± 0,1
5000	35,42 ± 0,01	27,4 ± 0,0	36,15 ± 0,02	26,9 ± 0,0	36,03 ± 0,01	27,1 ± 0,0
7500	36,21 ± 0,01	26,2 ± 0,1	36,06 ± 0,00	26,9 ± 0,0	34,71 ± 0,01	27,4 ± 0,1
10000	35,22 ± 0,01	27,6 ± 0,0	34,96 ± 0,01	27,0 ± 0,0	36,92 ± 0,02	27,7 ± 0,1



Obrázok 24 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii SLS z priemerných hodnôt troch meraní pomocou Wilhelmyho doštičkovej metódy

Tabuľka 16: Počet kvapiek a hodnoty povrchového napätia SLS troch meraní pomocou stalagmometra

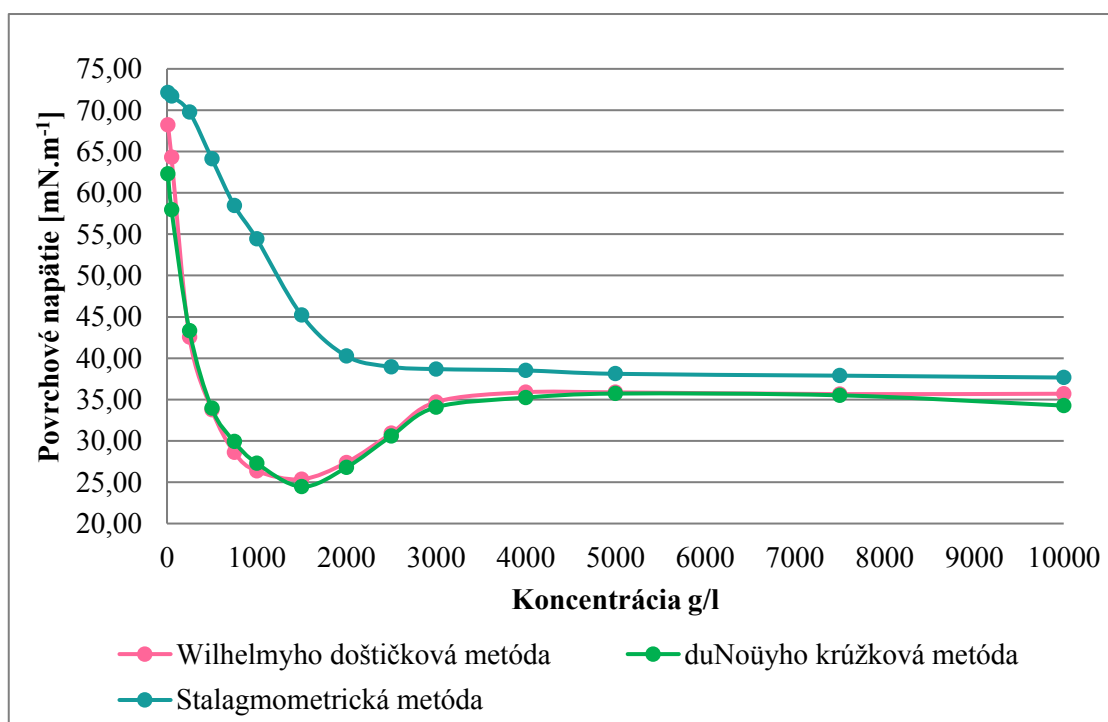
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]
10	41,1 ± 0,3	72,22 ± 0,80	40,6 ± 0,1	71,68 ± 0,85	41,2 ± 0,3	72,51 ± 0,68
50	41,3 ± 0,2	72,22 ± 0,99	41,0 ± 0,0	71,02 ± 0,00	41,5 ± 0,5	71,92 ± 0,50
250	42,5 ± 0,6	70,23 ± 0,38	42,3 ± 0,2	68,87 ± 0,35	42,5 ± 0,5	70,23 ± 0,50
500	46,3 ± 0,1	64,16 ± 0,88	45,7 ± 0,4	63,77 ± 0,66	46,7 ± 0,6	64,43 ± 0,86
750	50,3 ± 0,4	59,33 ± 0,98	51,0 ± 0,0	57,07 ± 0,00	50,8 ± 0,7	58,99 ± 0,78
1000	54,7 ± 0,3	54,60 ± 0,86	54,5 ± 0,6	53,45 ± 0,98	54,6 ± 0,8	55,27 ± 0,86
1500	64,0 ± 0,0	46,64 ± 0,00	66,6 ± 0,2	43,73 ± 0,68	65,7 ± 0,5	45,23 ± 0,50
2000	72,7 ± 0,3	41,07 ± 0,78	74,0 ± 0,0	39,38 ± 0,00	73,3 ± 0,4	40,33 ± 0,35
2500	76,3 ± 0,5	39,14 ± 0,38	76,2 ± 0,2	38,22 ± 0,86	75,5 ± 0,5	39,53 ± 0,50
3000	76,3 ± 0,6	39,14 ± 0,99	76,3 ± 0,5	38,15 ± 0,50	77,8 ± 0,6	38,76 ± 0,68
4000	76,8 ± 0,2	38,89 ± 0,87	76,3 ± 0,2	38,15 ± 0,78	77,5 ± 0,5	38,51 ± 0,50
5000	76,8 ± 0,5	38,89 ± 0,55	77,8 ± 0,4	37,42 ± 0,66	78,7 ± 0,3	38,02 ± 0,35
7500	78,3 ± 0,7	38,14 ± 0,98	77,7 ± 0,8	37,49 ± 0,98	78,5 ± 0,5	38,02 ± 0,50
10000	77,8 ± 0,7	38,37 ± 0,98	78,7 ± 0,2	36,982 ± 0,32	80,5 ± 0,5	37,62 ± 0,50



Obrázok 25 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii SLS z priemerných hodnôt troch meraní pomocou stalagmometra

Tabuľka 17: Priemerné hodnoty povrchového napätia SLS meraného pomocou troch rôznych metód

Koncentrácia [mg/l]	duNoüyho krúžková metóda	Wilhelmyho doštičková metóda	Stalagmometrická metóda
10	62,28 ± 3,88	68,21 ± 3,13	72,14 ± 0,42
50	57,97 ± 3,63	64,32 ± 1,73	71,72 ± 0,62
250	43,32 ± 2,45	42,55 ± 2,29	69,78 ± 0,78
500	33,93 ± 1,72	33,75 ± 2,20	64,12 ± 0,33
750	29,90 ± 1,49	28,60 ± 2,76	58,46 ± 1,22
1000	27,30 ± 1,29	26,36 ± 1,86	54,44 ± 0,93
1500	24,46 ± 0,66	25,36 ± 0,95	45,21 ± 1,44
2000	26,78 ± 0,85	27,38 ± 0,18	40,26 ± 0,84
2500	30,58 ± 2,27	30,91 ± 2,60	38,96 ± 0,67
3000	34,07 ± 0,28	34,70 ± 0,21	38,68 ± 0,50
4000	35,23 ± 0,19	35,88 ± 0,18	38,52 ± 0,37
5000	35,72 ± 0,16	35,87 ± 0,39	38,11 ± 0,73
7500	35,51 ± 0,15	35,66 ± 0,82	37,89 ± 0,35
10000	34,27 ± 0,74	35,70 ± 0,41	37,66 ± 0,69

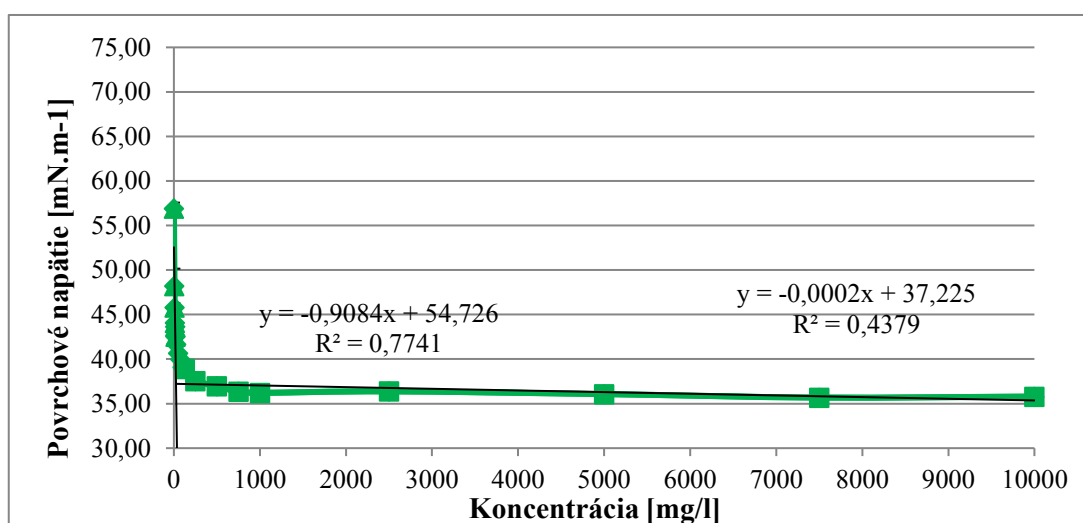


Obrázok 26 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácií SLS meraného pomocou troch rôznych metód

8.3 PS80 v ultračistej vode

Tabuľka 18: PS80 Priemerné hodnoty troch meraní PS80 duNoüyho krúžkovou metódou

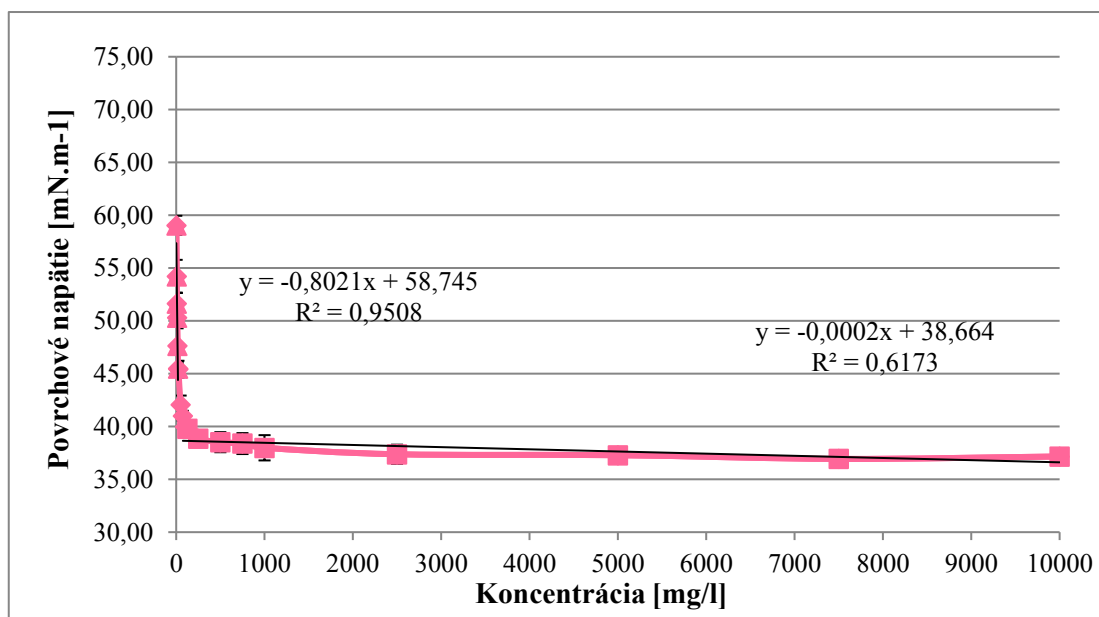
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
1	56,28 ± 0,36	28,7 ± 0,1	57,61 ± 0,36	28,6 ± 0,1	56,83 ± 0,18	28,5 ± 0,2
5	49,28 ± 0,45	27,2 ± 0,1	49,40 ± 0,26	28,5 ± 0,2	45,99 ± 0,23	28,3 ± 0,2
7,5	48,80 ± 0,40	28,2 ± 0,0	44,08 ± 0,16	28,3 ± 0,2	44,53 ± 0,29	27,9 ± 0,1
10	44,15 ± 0,40	27,9 ± 0,1	44,06 ± 0,19	27,7 ± 0,1	44,11 ± 0,21	27,5 ± 0,2
15	44,06 ± 0,39	27,8 ± 0,0	42,94 ± 0,14	28,1 ± 0,1	43,89 ± 0,15	27,8 ± 0,1
20	42,71 ± 0,31	27,8 ± 0,1	42,86 ± 0,18	27,5 ± 0,1	42,00 ± 0,20	27,0 ± 0,1
25	41,65 ± 0,23	27,5 ± 0,1	42,17 ± 0,23	27,6 ± 0,0	41,23 ± 0,13	27,0 ± 0,1
50	40,64 ± 0,12	27,1 ± 0,0	40,77 ± 0,11	28,0 ± 0,1	40,58 ± 0,15	27,4 ± 0,1
75	40,14 ± 0,09	27,3 ± 0,1	39,62 ± 0,08	27,8 ± 0,1	40,22 ± 0,14	27,6 ± 0,1
100	39,04 ± 0,04	27,5 ± 0,1	39,21 ± 0,03	27,6 ± 0,1	39,40 ± 0,10	27,8 ± 0,2
125	38,49 ± 0,09	27,9 ± 0,1	38,76 ± 0,04	27,7 ± 0,1	39,02 ± 0,07	27,9 ± 0,2
250	36,94 ± 0,09	27,7 ± 0,0	38,24 ± 0,13	27,8 ± 0,1	37,47 ± 0,11	27,7 ± 0,2
500	36,92 ± 0,14	27,8 ± 0,1	37,54 ± 0,06	27,6 ± 0,0	36,44 ± 0,10	27,8 ± 0,1
750	36,67 ± 0,06	27,8 ± 0,1	36,15 ± 0,10	27,8 ± 0,0	36,18 ± 0,14	27,5 ± 0,1
1000	36,35 ± 0,13	27,8 ± 0,1	35,97 ± 0,09	27,6 ± 0,1	36,32 ± 0,13	27,4 ± 0,1
2500	36,35 ± 0,25	27,9 ± 0,0	36,18 ± 0,25	28,0 ± 0,1	36,57 ± 0,15	27,9 ± 0,1
5000	35,78 ± 0,26	27,0 ± 0,0	36,58 ± 0,18	27,9 ± 0,1	35,98 ± 0,13	28,0 ± 0,0
7500	35,62 ± 0,28	27,4 ± 0,0	35,68 ± 0,19	27,5 ± 0,0	35,55 ± 0,18	28,0 ± 0,0
10000	36,18 ± 0,36	27,0 ± 0,0	35,67 ± 0,23	26,7 ± 0,0	35,52 ± 0,13	27,6 ± 0,0



Obrázok 27 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii PS80 z priemerných hodnôt troch meraní pomocou duNoüyho krúžkovej metódy

Tabuľka 19: Priemerné hodnoty troch meraní PS80 Wilhelmyho doštičkovou metódou

Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Teplota [°C]
1	59,13 ± 0,07	27,0 ± 0,0	58,09 ± 0,09	28,6 ± 0,0	59,90 ± 0,10	28,5 ± 0,2
5	56,10 ± 0,14	26,9 ± 0,0	53,48 ± 0,19	28,1 ± 0,0	53,20 ± 0,18	28,3 ± 0,1
7,5	52,44 ± 0,16	26,8 ± 0,0	51,97 ± 0,14	28,3 ± 0,0	50,52 ± 0,23	27,9 ± 0,1
10	50,27 ± 0,16	26,8 ± 0,0	50,55 ± 0,18	27,9 ± 0,1	50,06 ± 0,19	27,6 ± 0,1
15	48,39 ± 0,16	26,7 ± 0,0	48,79 ± 0,16	27,8 ± 0,1	45,74 ± 0,13	27,6 ± 0,1
20	45,54 ± 0,12	26,7 ± 0,0	46,16 ± 0,13	27,5 ± 0,0	44,80 ± 0,19	27,3 ± 0,0
25	45,49 ± 0,15	27,6 ± 0,1	46,15 ± 0,23	27,6 ± 0,0	44,57 ± 0,08	27,4 ± 0,0
50	42,83 ± 0,10	26,4 ± 0,0	41,14 ± 0,08	27,4 ± 0,0	42,23 ± 0,17	27,6 ± 0,1
75	40,50 ± 0,05	26,4 ± 0,1	41,06 ± 0,06	27,4 ± 0,1	41,46 ± 0,11	27,8 ± 0,1
100	39,31 ± 0,08	26,6 ± 0,1	40,48 ± 0,07	27,4 ± 0,1	40,11 ± 0,10	28,0 ± 0,1
125	39,43 ± 0,11	27,4 ± 0,1	39,95 ± 0,05	27,4 ± 0,0	40,04 ± 0,07	27,9 ± 0,1
250	38,95 ± 0,07	27,6 ± 0,0	39,51 ± 0,10	27,3 ± 0,0	38,10 ± 0,17	27,7 ± 0,1
500	38,45 ± 0,12	28,0 ± 0,1	39,50 ± 0,06	27,6 ± 0,0	37,60 ± 0,05	27,6 ± 0,1
750	38,53 ± 0,02	27,3 ± 0,1	39,30 ± 0,10	27,8 ± 0,0	37,33 ± 0,08	27,4 ± 0,1
1000	38,39 ± 0,12	27,3 ± 0,0	38,93 ± 0,15	27,3 ± 0,0	36,64 ± 0,13	27,6 ± 0,1
2500	37,19 ± 0,12	27,1 ± 0,0	38,36 ± 0,16	27,3 ± 0,1	36,57 ± 0,10	27,9 ± 0,0
5000	36,85 ± 0,09	27,8 ± 0,0	37,91 ± 0,18	27,2 ± 0,1	36,71 ± 0,11	28,0 ± 0,0
7500	36,45 ± 0,07	27,6 ± 0,0	37,79 ± 0,04	27,2 ± 0,0	36,57 ± 0,07	27,8 ± 0,0
10000	36,74 ± 0,07	28,3 ± 0,0	37,77 ± 0,14	27,1 ± 0,0	36,67 ± 0,06	27,9 ± 0,0

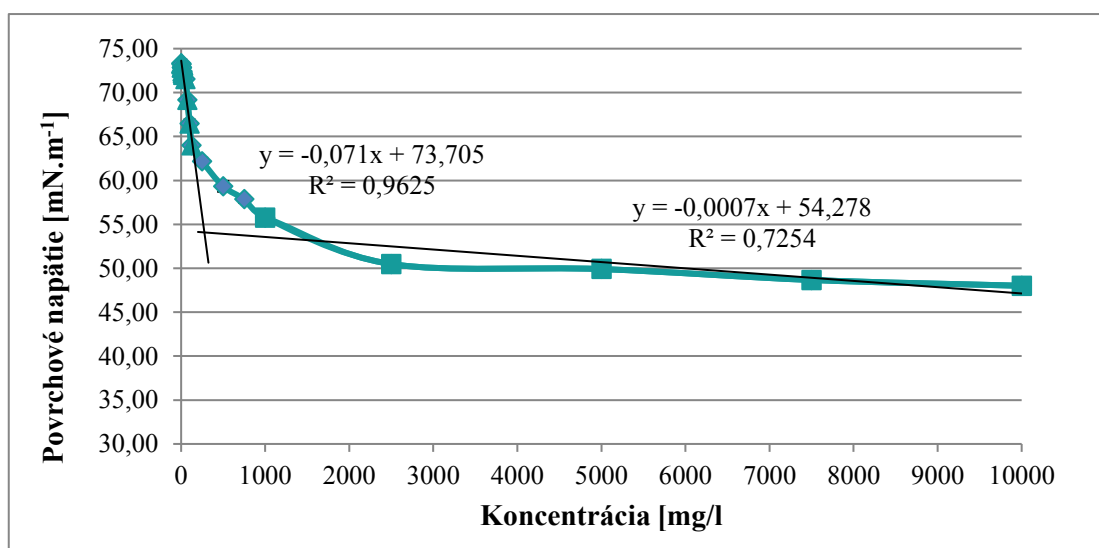


Obrázok 28 Graf závislosti povrchového napätia na koncentrácii PS80 SLS z priemerných hodnôt troch meraní pomocou Wilhelmyho doštičkovej metódy

PS80 stalagmometria

Tabuľka 20: Počet kvapiek a hodnoty povrchového napätia PS80 troch meraní pomocou stalagmometra

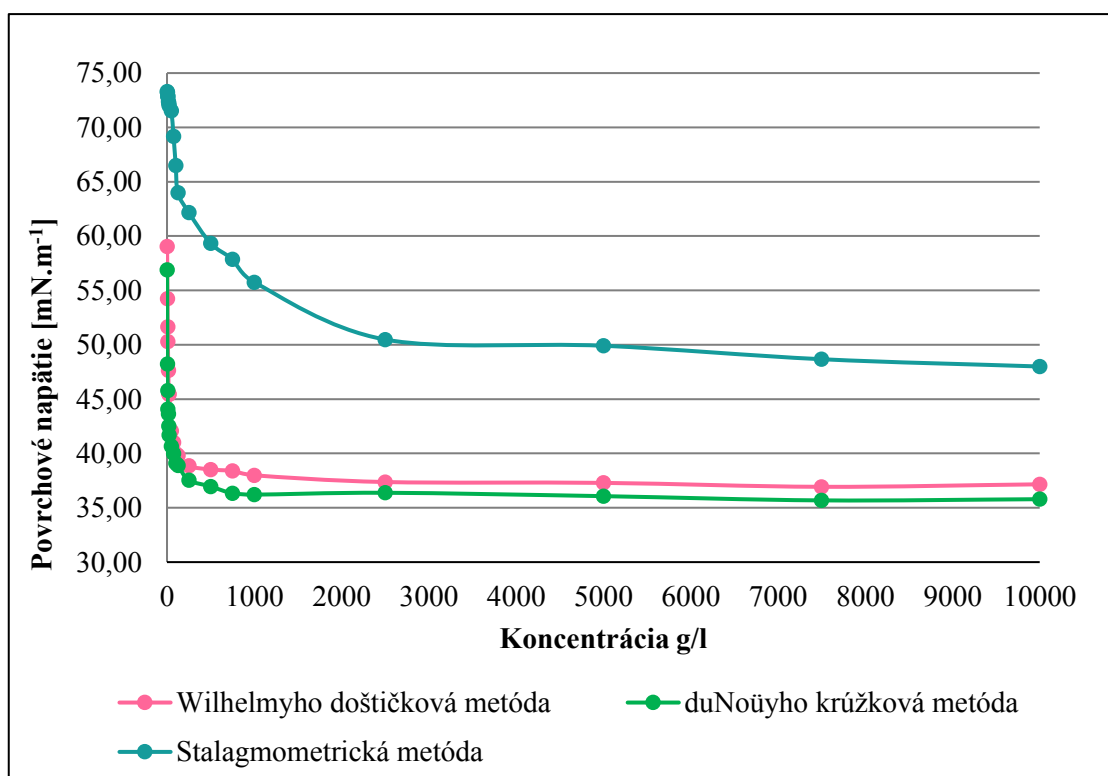
Koncentrácia [mg/l]	1. meranie		2. meranie		3. meranie	
	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]	Počet kvapiek	Povrch. napätie [mN.m ⁻¹]
1	39,8 ± 0,3	72,80 ± 0,82	40,2 ± 0,4	73,42 ± 0,74	40,8 ± 0,3	73,71 ± 0,56
5	40,0 ± 0,5	72,80 ± 0,65	40,5 ± 0,3	73,41 ± 0,68	40,2 ± 0,3	73,42 ± 0,98
7,5	39,6 ± 0,6	73,41 ± 0,98	40,1 ± 0,3	72,35 ± 0,82	40,3 ± 0,3	72,80 ± 0,32
10	40,0 ± 0,0	73,43 ± 0,00	41,0 ± 0,0	72,30 ± 0,00	39,7 ± 0,6	72,82 ± 0,82
15	40,2 ± 0,3	72,49 ± 0,35	41,0 ± 0,5	71,91 ± 0,50	40,2 ± 0,3	72,86 ± 0,82
20	40,0 ± 0,5	72,80 ± 0,50	41,2 ± 0,3	71,93 ± 0,56	40,8 ± 0,3	71,91 ± 0,68
25	39,8 ± 0,3	72,78 ± 0,65	41,2 ± 0,3	71,28 ± 0,98	41,3 ± 0,3	71,92 ± 0,68
50	40,5 ± 0,0	71,90 ± 0,00	42,7 ± 0,3	71,05 ± 0,82	42,7 ± 0,3	71,62 ± 0,82
75	42,2 ± 0,5	69,05 ± 0,82	44,7 ± 0,3	69,09 ± 0,68	44,3 ± 0,3	69,37 ± 0,68
100	44,0 ± 0,0	66,18 ± 0,00	46,2 ± 0,3	66,26 ± 0,55	46,3 ± 0,3	67,01 ± 0,32
125	45,5 ± 0,5	64,00 ± 0,68	47,7 ± 0,3	64,09 ± 0,55	47,8 ± 0,3	63,83 ± 0,68
250	46,5 ± 0,5	62,62 ± 0,50	50,0 ± 0,0	62,07 ± 0,00	49,8 ± 0,3	61,82 ± 0,85
500	48,5 ± 0,5	60,04 ± 0,50	50,8 ± 0,3	58,97 ± 0,68	50,7 ± 0,3	58,97 ± 0,35
750	50,5 ± 0,6	57,47 ± 0,62	52,6 ± 0,3	57,81 ± 0,68	52,8 ± 0,3	58,28 ± 0,68
1000	52,6 ± 0,6	54,94 ± 0,62	58,6 ± 0,3	56,16 ± 0,85	58,3 ± 0,3	56,16 ± 0,85
2500	58,0 ± 0,0	50,21 ± 0,00	58,8 ± 0,3	50,40 ± 2,82	58,8 ± 0,3	50,84 ± 0,68
5000	58,5 ± 0,0	49,77 ± 0,00	60,3 ± 0,3	49,97 ± 0,35	60,5 ± 0,0	49,93 ± 0,00
7500	60,0 ± 0,0	48,53 ± 0,00	61,6 ± 0,3	48,73 ± 0,82	61,3 ± 0,3	48,74 ± 0,82
10000	61,0 ± 0,5	47,74 ± 0,50	61,0 ± 0,0	47,94 ± 0,00	61,6 ± 0,3	48,34 ± 0,68



Obrázok 29 Graf závislosti povrchového napätia na koncentracii PS80 z priemerných hodnôt troch meraní pomocou stalagmometra

Tabuľka 21: Priemerné hodnoty povrchového napätia PS80 meraného pomocou troch rôznych metód

Koncentrácia [mg/l]	duNoüyho krúžková metóda	Wilhelmyho doštičková metóda	Stalagmometrická metóda
1	56,90 ± 0,66	59,04 ± 0,90	73,31 ± 0,46
5	48,23 ± 1,93	54,23 ± 1,54	73,21 ± 0,35
8	45,80 ± 2,59	51,64 ± 0,99	72,85 ± 0,53
10	44,09 ± 0,07	50,29 ± 0,24	72,85 ± 0,53
15	43,64 ± 0,62	47,64 ± 1,66	72,40 ± 0,45
20	42,52 ± 0,47	45,48 ± 0,67	72,21 ± 0,51
25	41,68 ± 0,47	45,42 ± 0,80	72,00 ± 0,76
50	40,66 ± 0,10	42,07 ± 0,86	71,52 ± 0,43
75	39,99 ± 0,33	41,01 ± 0,48	69,17 ± 0,17
100	39,09 ± 0,10	39,97 ± 0,59	66,48 ± 0,45
125	38,89 ± 0,48	39,81 ± 0,33	63,98 ± 0,13
250	37,55 ± 0,65	38,85 ± 0,71	62,17 ± 0,41
500	36,96 ± 0,55	38,52 ± 0,95	59,33 ± 0,62
750	36,33 ± 0,29	38,39 ± 1,00	57,86 ± 0,41
1000	36,21 ± 0,21	37,99 ± 1,20	55,75 ± 0,70
2500	36,38 ± 0,08	37,37 ± 0,91	50,48 ± 0,32
5000	36,14 ± 0,27	37,29 ± 0,55	49,91 ± 0,11
7500	35,68 ± 0,17	36,93 ± 0,63	48,67 ± 0,11
10000	35,79 ± 0,34	37,16 ± 0,79	48,00 ± 0,30



Obrázok 30 Graf závislosti povrchového napätia na koncentracii PS80 meraného pomocou troch rôznych metód

9 DISKUSIA

Cieľom tejto práce bolo stanovenie hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie (CMC) u troch známych povrchovo aktívnych látok. Týmito látkami sú kationaktívny cetyltrimethylamonium bromid (CTAB), aniónaktívny natrium-lauryl-sulfát (SLS) a neionogénny tenzid polysorbát 80 (PS80). Pre stanovenie CMC sa použili tri rôzne metódy merania povrchového napätia a to duNoüyho krúžková metóda, Wilhelmyho doštičková metóda a stalagmometria. Výsledky získané z jednotlivých metód boli následne medzi sebou porovnané v snahe vybrať najvhodnejšiu metódu pre stanovenie povrchového napätia, respektíve určenie hodnoty CMC.

9.1 Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie CTAB

Stanovovanie povrchového napätia *duNoüyho krúžkovou metódou* podľa očakávania ukázalo, že hodnoty povrchového napätia s rastúcou koncentráciou klesajú (tabuľka 10). Pokles hodnôt bol pri všetkých troch opakovaníach patrný až do koncentrácie 300 mg/l a potom došlo k ustáleniu hodnôt povrchového napätia okolo $36 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, čo súvisí so spotrebou ďalšieho pridávaného tenzidu na tvorbu micel, ktoré už povrchovú aktivitu nemajú.²⁷

Na hodnotu povrchového napätia nemá vplyv len koncentrácia povrchovo aktívnej látky, ale môže ju ovplyvniť aj teplota vzorky.²⁶ Z tohoto dôvodu tabuľka 10 zobrazuje rovnako teploty, pri ktorých meranie prebiehalo. Ako bolo spomenuté v popise metodiky stanovovania povrchového napätia, tieto teploty sa nevzťahujú k teplote samotného vzorku, ale k teplote kovového plášťa, ktorý obklopuje mištičku s meranou kvapalinou. Teploty sú medzi výsledkami uvedené ako dôkaz, že teplota sa v priebehu merania takmer nemenila, o čom svedčia aj nízke hodnoty smerodatných odchýliek (max. 0,1 °C).

Výsledná CMC pre CTAB v ultračistej vode sa stanovila pomocou krivky závislosti povrchového napätia na koncentrácií CTAB (obrázok 19). Krivka bola preložená dvoma lineárnymi priamkami. Prvá lineárna priamka sa preložila hodnotami povrchového napätia pre roztoky s koncentráciou 50 – 300 mg/l, zatiaľ čo druhá priamka zahrňovala koncentrácie 300 – 1 000 mg/l. Z rovníc, ktoré tieto priamky popisujú sa vypočítala priemerná hodnota CMC, ktorá má pre CTAB hodnotu 0,86 mM (rovnica 13).

$$\begin{aligned}
 -0,0588x + 54,705 &= 0,0002x + 36,193 \\
 x &= 313,76 \text{ mg/l} = 0,86 \text{ mM}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Podobné výsledky sa získali aj v priebehu stanovovania povrchového napätia **Wilhelmyho doštičkovou metódou**, ktoré bolo opäť prevedené za konštantnej teploty ako je vidieť v tabuľke 11 (SD v rozmedzí 0,0 – 0,1 °C). Obecné sa uvádza, že Wilhelmyho metóda má nižšiu citlivosť a teda aj presnosť ako duNoüyho krúžková metóda.⁴² Výsledky tejto práce ale ukazujú, že hodnoty povrchového napätia získané doštičkovou metódou sú zrovnateľné s výsledkami nameranými pomocou krúžkovej metódy (tabuľka 11). Rovnako aj u tejto metódy bolo pozorované postupné znižovanie hodnôt povrchového napätia so zvyšujúcou sa koncentráciou CTAB v roztoku. K ustálení hodnôt v tomto prípade došlo pri koncentrácií 300 až 350 mg/l.

Hodnota kritickej micelárnej koncentrácie je vypočítaná rovnako ako v predchádzajúcom prípade z grafu závislosti priemernej hodnoty povrchového napätia na koncentrácií CTAB (obrázok 20). Preložením krivky dvoma lineárnymi priamkami sa získali rovnice, z ktorých je možné vypočítať hodnotu CMC (rovnica 14).

$$\begin{aligned}
 - 0,0685x + 57,68 &= - 0,0003x + 36,04 \\
 x &= 317,30 \text{ mg/l} = 0,87 \text{ mM}
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

K zisteniu povrchového napätia rôzne koncentrovaných roztokov CTAB, respektíve k stanoveniu jeho CMC, bola použitá aj metóda **stalagmometrická**. Ako bolo spomenuté vyššie (podkapitola 6.5.2), stalagmometria je založená na určení počtu kvapiek, ktoré sa vytvoria z definovaného objemu kvapaliny.⁴² Hodnoty povrchového napätia sa potom získajú zo známych hodnôt povrchového napätia vody, počtu kvapiek vody a počtu kvapiek meraného roztoku za pomoci rovnice 12.

Všetky namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 12. Z výsledkov je zjavné, že s narastajúcou koncentráciou tenzidu postupne dochádza k zvýšeniu počtu kvapiek, a tým k znižovaniu hodnoty povrchového napätia. Veľkosť povrchového napätia postupne klesala až do koncentracie 300 – 400 mg/l, kedy opäť dochádzalo k ustáleniu získaných hodnôt.

Kritická micelárna koncentrácia sa následne stanovila podobne ako u krúžkovej a doštičkovej metódy z grafickej závislosti priemerného povrchového napätia troch meraní (tabuľka 13) na koncentrácií ako priesečník dvoch priamok, ktorými sa krivka preložila a im prislúchajúcich rovníc (obrázok 21). Z rovnice 15 sa následne určila hodnota CMC pre CTAB, ktorá bola v prípade stalagmometrického merania rovná 0,92 mM.

$$\begin{aligned}
 -0,0959x + 72,951 &= -0,0029x + 41,761 \\
 x &= 335,38 \text{ mg/l} = 0,92 \text{ mM}
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

V tabuľke 13, respektíve na obrázku 22, je možné vidieť rozdiely v povrchovom napätí medzi jednotlivými spôsobmi stanovovania. Hodnoty získané krúžkovou a doštičkovou metódou sú prakticky zrovnateľné, s výnimkou hodnôt pri koncentrácií 50 mg/l, kde je rozdiel v získaných hodnotách mierne vyšší (približne 5 mN.m⁻¹). Hodnoty získané stalagmometricky sú však výrazne vyššie v porovnaní s meraniami získanými na tenziometri, čo môže byť vysvetlené nižšou citlivosťou tejto metódy.⁴²

Výsledná CMC stanovená z hodnôt povrchového napätia získaných pomocou odtrhávacích metód (0,86 mM – krúžková metóda, 0,87 mM – doštičková metóda) je mierne nižšia ako hodnota získaná stalagmometricky (0,92 mM). Všetky získané výsledky odpovedajú hodnotám uvedeným výrobcom (0,92 – 1,0 mM⁷¹) aj informáciám z odbornej literatúry (0,9 – 1,1 mM⁷²). Stanovovaním CMC CTAB vo vode sa zaoberala napr. práca Zdziennické et al.,⁷³ kde bola určovaná CMC pomocou konduktometrie a meraním povrchového napätia. Výsledná hodnota CMC získaná meraním povrchového napätia bola 0,98 mM, zatiaľ čo pri použití konduktometrie sa získala hodnota 0,92 mM. Toto rozpätie hodnôt poukazuje na fakt, že CMC nie je len jeden bod ale rozpätie koncentrácií počas ktorého sa tvoria micely⁷³, čo môže súvisieť aj s mierne vyššou hodnotou CMC zo stalagmometrického stanovovania v tejto práci.

9.2 Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie SLS

Stanovovanie povrchového napätia SLS v ultračistej vode pomocou *duNoüyho krúžkovej metódy* ukázalo rovnako ako v prípade CTAB, že so zvyšujúcou sa koncentráciou dochádza k znižovaniu povrchového napätia roztoku tenzidu (tabuľka 14). Pokles je u všetkých troch meraní viditeľný až do koncentrácie 1 500 mg/l, kde nárast od roztokov CTAB dochádzalo následne k jeho opätovnému nárastu až do koncentrácie 3 000 mg/l (obrázok 23). Od tejto koncentrácie dochádza k ustáleniu hodnôt povrchového napätia okolo 35 mN.m⁻¹. Tabuľka 14 obsahuje rovnako aj teploty, pri ktorých meranie prebiehalo a na základe veľkosti smerodatných odchýliek (0,0 - 0,2 °C) je viditeľné, že teplota bola udržiavaná na potrebnej hodnote.

Tvar grafu a teda fakt, že spočiatku povrchové napätie prudko klesá až do koncentrácie 1 500 mg/l, čo vedie k zreteľnému minimu na krivke, a následne dochádza k jeho jemnému nárastu do hodnoty 3 000 mg/l by mohla vysvetľovať napríklad štúdia Binga et al.,⁷⁶ v ktorej sa stanovovala hodnota prvej a druhej kritickej micelárnej koncentrácie SLS. V štúdií je spomenutá taktiež premicelárna koncentrácia, ktorá ukazuje na koncentráciu, pri ktorej sa začína tvorba prvých málo stabilných micel, čo by mohlo vysvetliť výkyv smerom dolu v grafe. K stanoveniu CMC sa použila nová metóda rozptylu svetla (resonance Rayleigh scattering method). Výsledky spomínanej štúdie ukázali, že pri použití tejto metódy je možné pozorovať na grafe závislosti povrchového napätia na koncentracii v okolí hodnoty 6 mM výrazný skok smerom dolu. Tento jav je možné vysvetliť tvorbou prvých nestabilných micel v okolí tejto koncentrácie. Ak sa koncentrácia zvýši, dochádza k prudkému kolapsu a rozpadu premicelárnych útvarov, po ktorom dochádza k tvorbe nových, stabilnejších micel v bode okolo hodnoty 8mM. Od tejto hodnoty je hodnota povrchového napätia konštantná, prípadne mierne rastie.⁷⁶

Keďže Elhefian⁷⁷ potvrdil, že metódy použité v tejto práci nemajú tak veľkú citlivosť aby mohli zaznamenať premicelárnu koncentráciu, je pravdepodobnejšie vysvetlenie, že použitá vzorka bola kontaminovaná nečistotami, respektíve mala zaručenú len liekopisnú kvalitu. Podľa Českého liekopisu 2017 sa totiž jedná o zmes natrium alkyl sulfátov, ktorých má byť najmenej 85 %⁷⁸, a to nezaručuje že použitá vzorka má teda 99% čistotu. Nečistoty môžu obecné výrazne zmeniť vlastnosti tenzidu. Otázkou nečistôt v roztoku SLS sa zaoberá štúdia Elhefiana⁷⁷, kde sa

pozorovalo ako ovplyvňujú nečistoty hodnotu CMC u SLS. Kritická micelárna koncentrácia sa rovnako stanovovala pomocou merania povrchového napätia. Používali sa dve vzorky SLS, pričom jedna mala 90% čistotu a druhá 99%. Graf, ktorý získali zo vzorky s 90% čistotou bol podobný grafu získanému v tejto práci. Chen et al.,⁷⁹ a Tofani et al.,⁸⁰ uvádzajú minimum na krivke závislosti povrchového napätia na koncentrácií SLS z dôvodu prítomnosti nečistôt adsorbovaných na povrchu kvapaliny. Z takéhoto grafu je ťažké určiť hodnotu CMC, a preto sa uvádza, že výsledná CMC môže byť určená z koncentrácie, ktorá odpovedá najnižšej hodnote povrchového napätia. V rámci našich meraní táto hodnota odpovedá koncentrácií 1 500 mg/l a výsledná CMC má hodnotu 5,20 mM, čo je hodnota výrazne nižšia ako hodnota uvádzaná pre 99% SLS (8,3 mM).⁷⁷

Hodnota výslednej CMC pre SLS v ultračistej vode sa v tejto práci stanovovala identicky pomocou krivky závislosti priemernej hodnoty povrchového napätia na koncentrácií. S ohľadom na netypický tvar krivky sa priamky preložili koncentráciami 1 500 do 3 000 mg/l a 3 000 do 10 000 mg/l (obrázok 23). Z rovníc, ktoré tieto priamky popisujú bola vypočítaná hodnota CMC, ktorá má v tomto prípade hodnotu 10,14 mM (rovnica 16).

$$0,0081x + 11,027 = 0,00003x + 33,839$$

$$x = 2924,62 \text{ mg/l} = 10,14 \text{ mM} \quad 16)$$

Rovnaký postup sa zvolil aj v prípade *Wilhelmyho doštičkovej metódy*. Hodnoty získané v rámci tohoto merania sú opäť ako v prípade stanovovania CMC u CTAB veľmi podobné výsledkom povrchového napätia získaným pomocou krúžkovej metódy. Hodnoty povrchového napätia klesali zhodne až do 25 mN.m⁻¹, kedy sa následne pozoroval opakovaný nárast až do hodnoty 34 mN.m⁻¹ (tabuľka 15). Od tejto hodnoty bolo povrchové napätie relatívne nemenné. Všetky merania aj v tomto prípade prebiehali pri konštantnej teplote, čo dokazujú nízke smerodátne odchýlky (max 0,1 °C) (tabuľka 15).

Výsledná hodnota kritickej micelárnej koncentrácie SLS v ultračistej vode sa stanovila zhodne ako v prípade krúžkovej metódy z koncentrácie, ktorá odpovedala najnižšej hodnote nameraného povrchového napätia, ktorá bola aj v tomto prípade pri koncentrácií 1 500 mg/l a mala hodnotu 5,20 mM a v druhom prípade z grafu

(obrázok 24) závislosti priemernej hodnoty povrchového napätia na koncentrácií (tabuľka 17) zhodne ako u krúžkovej metódy. Preložením dvoch lineárnych priamok krivkou, pričom prvá priamka obsahovala hodnoty koncentrácie od 1 500 do 3 000 mg/l a druhá od 3 000 do 10 000 mg/l sa získali rovnice, z ktorých sa vypočítala CMC, ktorá bola rovná 10,47 mM (rovnica 17).

$$0,0068x + 14,587 = 0,0001x + 34,824 \quad 17)$$

$$x = 3020,45 \text{ mg/l} = 10,47 \text{ mM}$$

Hodnoty povrchového napätia stanovené pomocou *stalagmetrie* sú zhrnuté v tabuľke 16. Rovnako ako u CTAB dochádzalo pri zvyšujúcej sa koncentrácií SLS k nárastu počtu kvapiek a teda k zníženiu hodnôt povrchového napätia. V porovnaní s predchádzajúcimi dvoma metódami ale nebol pri stalagmetrii u SLS pozorovaný výrazný pokles a opätovný nárast povrchového napätia. Dochádzalo tu len k očakávanému poklesu hodnôt, v tomto prípade až do koncentrácie 2 500 mg/l (38 mN.m⁻¹) a následnému ustáleniu hodnôt povrchového napätia.

CMC sa znovu stanovila z grafu závislosti povrchového napätia na koncentrácií roztoku (obrázok 25). Jej hodnota je rovná 6,86 mM a vypočítala sa z rovníc prislúchajúcich dvom lineárnym priamkám pretínajúcim graf (rovnica 18). Prvá priamka určovala rozsah koncentrácií od 10 do 2 000 mg/l a druhá 2 500 až 10 000 mg/l.

$$- 0,017x + 72,416 = - 0,0002x + 39,183 \quad 18)$$

$$x = 1978,15 \text{ mg/l} = 6,86 \text{ mM}$$

Tabuľka 17 a rovnako obrázok 26 ukazuje rozdiely v hodnotách povrchového napätia medzi jednotlivými metódami. Hodnoty získané duNoüyho krúžkovou a Wilhelmyho doštičkovou metódou sú opäť relatívne zhodné, viditeľný rozdiel je len pri koncentráciách 10 a 50 mg/l, kde hodnota kolíše o $\pm 6 \text{ mN.m}^{-1}$. Výsledky zo stalagmetrického merania sú rovnako ako v prípade CTAB vyššie, čo už ako bolo spomenuté, súvisí pravdepodobne s nižšou citlivosťou stalagmetrického stanovovania.⁴²

Hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie SLS získané z prvých dvoch meraní (10,14 mM – krúžková metóda, 10,47 mM – dosičková metóda) sú podstatne vyššie ako hodnota stanovená stalagmometricky (6,86 mM). Rovnako je ich hodnota výrazne vyššia ako pri stanovení CMC z koncentrácie, pri ktorej bolo najnižšie povrchové napätie (5,20 mM), avšak naopak je táto hodnota bližšia výsledku získanému zo stalagmometrického merania (6,86 mM).

Výrobca uvádza hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie pre tento tenzid v rozmedzí 7 - 10 mM⁷⁵, pričom práve k tejto hodnote má najbližšie stalagmometrické meranie. Smetanová⁷⁴ vo svojej práci uvádza hodnotu 6,55 mM a Zdziennicka et al.⁷³ uvádzajú hodnoty 6,92 – 8,20 mM v závislosti na použitej metóde, čo potvrdzuje že veľkosť CMC je závislá na spôsobe stanovovania⁴², a preto je ťažké nájsť súvislosť medzi veľkosťou povrchového napätia a použitou metódou. V tomto prípade je teda možné usudzovať, že najvhodnejšou metódou stanovenia CMC pre natrium-lauryl-sulfát je stalagmetria, minimálne kvôli jednoduchosti prevedenia a menšej citlivosti na nečistoty.⁴² Krúžková duNoüyho metóda a Wilhelmyho dosičková metóda majú väčšiu citlivosť a preto zaznamenali nečistoty v roztoku, ktorými môžu byť dodecyl alkohol alebo anorganické soli, ktoré sa tam dostali v procese syntézy.⁷⁷

9.3 Stanovenie kritickej micelárnej koncentrácie PS80

Hodnota povrchového napätia sa u PS80 ultračistej vode stanovila *duNoüyho krúžkovou metódou* zhodne ako u ostatných dvoch látok pri teplote $25 \pm 0,5$ °C. Nemennosť teplôt v priebehu merania dokazuje tabuľka 18 a hodnoty SD v rozmedzí 0,0 až 0,1 °C. Tabuľka 18 zhrňuje tiež výsledky z troch meraní povrchového napätia touto metódou. Rovnako ako v predchádzajúcich dvoch prípadoch dochádzalo k poklesu hodnoty povrchového napätia so stúpajúcou koncentráciou od 1 do 10 000 mg/l. Od koncentrácie 250 mg/l dochádzalo k postupnému ustáleniu povrchového napätia okolo hodnoty $37 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, čo opäť súvisí s tvorbou micel, ktoré povrchovú aktivitu nemajú.²⁷

Zo získaných hodnôt bola vynesená grafická závislosť povrchového napätia na koncentrácií PS80. Po preložení krivky dvoma lineárnymi priamkami (prvá priamka obsahuje rozmedzie koncentrácií od 1 do 15 mg/l a druhá od 125 do 10 000 mg/l) sa

vypočítala výsledná hodnota kritickej micelárnej koncentrácie (0,015 mM) z rovníc, ktoré priamkám prislúchajú (rovnica 19).

$$\begin{aligned} -0,9084x + 54,726 &= -0,0002x + 37,225 \\ x &= 19,27 \text{ mg/l} = 0,015 \text{ mM} \end{aligned} \quad 19)$$

Tabuľka 19 zhrňuje výsledky merania povrchového napätia PS80 v ultračistej vode *Wilhelmyho doštičkovou metódou*. Získané hodnoty sú veľmi blízke hodnotám získaným z merania pomocou krúžkovej metódy, mierne rozdiely sú sledované len pri koncentráciách od 1 do 20 mg/l, kde sú hodnoty získané pomocou doštičky vyššie v priemere o 5 mN.m⁻¹ (tabuľka 21). Teplota pri ktorej stanovovanie prebiehalo sa opäť dôkladne kontrolovala, o čom svedčí hodnota smerodatnej odchýlky max. 0,1 °C. Rovnako aj u tejto metódy bolo viditeľné postupné znižovanie povrchového napätia s rastúcou koncentráciou PS80 v roztoku. K ustáleniu hodnôt došlo pri tomto meraní v okolí koncentrácie 250 mg/l pri hodnote povrchového napätia okolo 38 mN.m⁻¹.

CMC sa vypočítala zhodne s predchádzajúcimi meraniami z grafu (obrázok 30) závislosti povrchového napätia na koncentrácií získaného z priemerných hodnôt všetkých troch meraní (tabuľka 21). Preložením dvoch lineárnych priamok, pričom prvá priamka obsahovala hodnoty koncentrácie od 1 do 15 mg/l a druhá od 125 do 10 000 mg/l, sa získali rovnice, z ktorých sa stanovila CMC ako 0,019 mM (rovnica 20).

$$\begin{aligned} -0,8021x + 58,745 &= -0,0002x + 38,664 \\ x &= 25,04 \text{ mg/l} = 0,019 \text{ mM} \end{aligned} \quad 20)$$

Kritická micelárna koncentrácia PS80 sa stanovila *stalagmometricky* obdobne ako u predchádzajúcich dvoch tenzidov meraním povrchového napätia, ktoré bolo vypočítané z počtu kvapiek, ktoré sa uvoľnili zo stalagmometru. Tabuľka 20 uvádza priemerné množstvo kvapiek a priemerné hodnoty povrchového napätia získané z meraní troch sád roztokov. Povrchové napätie klesalo zo začiatku veľmi pomaly a výrazné zníženie sa objavuje až okolo koncentrácie 75 mg/l. Rovnováha sa ustáľuje pri koncentrácií 2 500 mg/l (50,48 ± 0,32 mN.m⁻¹), avšak na rozdiel od predchádzajúcich stanovení aj stalagmometrického stanovovania CTAB a SLS, je

v tomto prípade stále viditeľný výraznejší pokles hodnôt povrchového napätia až na $48,00 \pm 0,30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

CMC sa následne stanovila z grafickej závislosti priemerného povrchového napätia troch meraní (tabuľka 21) na koncentrácií ako priesečník dvoch priamok, ktorými sa krivka preložila, a im prislúchajúcim rovníc (obrázok 30). Z rovnice 21 sa následne určila hodnota CMC pre PS80, ktorá v prípade stalagmometrického merania bola rovná 0,19 mM.

$$\begin{aligned} -0,071x + 73,705 &= -0,0007x + 54,278 \\ x &= 253,45 \text{ mg/l} = 0,19 \text{ mg/l} \end{aligned} \quad 21)$$

Priemerné hodnoty povrchového napätia stanovené jednotlivými metódami sú zhrnuté v tabuľke 21. Z obrázku 30 je následne viditeľné, že hodnoty získané krúžkovou a doštičkovou metódou sú prakticky zrovnateľné, zatiaľčo v prípade stalagmometrie sú značne vyššie. Rozdiel medzi tenziometrickým a stalagmometrickým stanovovaním je výraznejší ako v prípade CTAB a SLS. Rovnako aj tvar krivky získaný pomocou stalagmometrie je iný a teda je výrazne iná aj výsledná hodnota CMC (približne 10x vyššia).

Každopádne sa podstatne líšia taktiež hodnoty uvedené v odbornej literatúre. Výsledky získané v tejto práci z merania pomocou duNoüyho krúžkovej metódy (0,015 mM) a Wilhelmyho doštičkovej metódy (0,019 mM) približne odpovedajú hodnotám, ktoré vo svojej práci získali Hait a Moulik ⁸¹ a rovnako Dhafer a May ⁸² (0,010 mM a 0,015 mM). Výrazne vyššiu hodnotu CMC (100 mg/l, tj. 0,076 mM) ukázala napríklad štúdia Pogorzelskiho et al. ⁸³ a naopak zreteľne nižšie hodnoty (0,022 mg/l, tj. $1,68 \times 10^{-5}$ mM) uvádza štúdia Mandala et al. ⁸⁴

Na základe vyššie uvedených informácií je možné konštatovať, že stanovenie CMC pre PS80 je problematické, avšak najčastejšie je možné stretnúť sa s hodnotami okolo 0,015 mM, a preto je v prípade stanovovania CMC u PS80 vhodnejšie použiť odtrhávacie metódy, ktoré majú, ako už bolo niekoľkokrát diskutované vyššie, vyššiu citlivosť. ²⁷

Obecne je možné pozorovať, že hodnoty CMC sa pohybujú v určitých hodnotách v závislosti na type tenzidu. CMC iónogénnych tenzidov se nachádza približne v radoch 10 mM ²³, čomu odpovedá hodnota CMC stanovená v tejto práci

pre aniónaktívny SLS (6,86 – 10,47 mM) a kationaktívny CTAB (0,86 – 0,92 mM). Naopak u neiónogénnych tenzidov v radoch 0,01 až 0,001 mM²³, čo potvrdzuje PS80 s hodnotou CMC v rozmedzí 0,015 - 0,19 mM.

10 ZÁVER

V rámci experimentálnej časti tejto práce sa stanovila kritická micelárna koncentrácia pomocou merania povrchového napätia. Využité boli semistatické metódy merania povrchového napätia, ktoré patria medzi najčastejšie používané, konkrétne duNoüyho krúžková metóda, Wilhelmyho doštičková metóda a stalagmometria. Stanovovanými látkami boli kationaktívny tenzid cetyltrimethylamonium bromid, aniónaktívny natrium-lauryl-sulfát a neiónogénny tenzid polysorbát 80 v ultračistej vode.

Kritická micelárna koncentrácia všetkých vzoriek sa získala pomocu grafov závislosti povrchového napätia na koncentrácií roztoku. Hodnoty namerané pomocou krúžkovej a doštičkovej metódy sú zrovnateľné, narozdiel od hodnôt stalagmometrických, ktoré boli vyššie kvôli menšej citlivosti tejto metódy. Pre CTAB bola CMC stanovená jednotlivými metódami ako 0,86 mM, 0,87 mM a 0,92 mM, čo sú hodnoty odpovedajúce informáciám výrobcu. Pre SLS sú hodnoty CMC stanovené ako 10,14 mM, 10,47 mM a 6,86 mM, pričom je dobre viditeľný rozdiel od hodnôt medzi meraniami tenziometrom a stalagmometriou. Tento rozdiel vo výsledkoch je možné prisúdiť nečistotám prítomným v roztoku, ktoré nie je stalagmometrické stanovenie schopné kvôli nižšej citlivosti zaznamenať. U PS80 má CMC hodnoty 0,015 mM, 0,019 mM a 0,19 mM v závislosti na použitej metóde.

Pri porovaní získaných výsledkov s literatúrou je potom možné konštatovať, že odtrhávacie metódy sú obecné citlivejšie ako stalagmometrické stanovenie. Hodnoty získané krúžkovou a doštičkovou metódou sa s výnimkou SLS viac približujú hodnotám uvádzaným výrobcom, poprípade odbornými publikáciami. V rámci SLS sa ako výhodnejšia metóda stanovenia CMC naopak javí stalagmometria, práve vďaka jej nižšej citlivosti aj voči nečistotám, ktoré v prípade použitia citlivejších metód ovplyvňujú výsledné hodnoty CMC.

Výsledky získané v tejto práci taktiež ukázali, že hodnoty CMC neiónogénnych tenzidov (PS80) sú obecné nižšie ako u iónogénnych (CTAB a SLS).

11 POUŽITÁ LITERATÚRA

1. PITTER, P. *Hydrochemie*. 2. přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN 80-030-0525-6.
2. BAREŠ, M. a J. ZAJÍC. *Chemie a technologie tensidů a detergentů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982. ISBN 440-3332.
3. CHALABALA, M. *Technologie léků: galenika*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Praha: Galén, 2001. ISBN 80-7262-128-9.
4. CULLUM, D. C. *Introduction to surfactant analysis*. New York: Blackie Academic & Professional, 1994. ISBN 07-514-0025-4.
5. MYERS, D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1999. ISBN 978-0-471-33060-8.
6. BLAŽEJ, A., a kol. *Tenzidy*. 1. vydání. Bratislava: Alfa, 1977. ISBN 63-173-77.
7. SVOBODOVÁ, B. *Stanovení tensidů v půdě odebrané z požářišť*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí.
8. BĚHÁVKOVÁ, V. *Vliv lipofility substrátů a tensidů na účinnost micelární hydrolyzy p-nitrofenylalkanoátů N-alkylpyridinium bromidy*. Hradec Králové, 2009. Rigorózní práce. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie.
9. ŠTĚPINA, V. a V. VESELÝ. *Maziva a speciální oleje: (základy tribotechniky)*. Bratislava: Veda, 1980.
10. HÁLA, O. *Měření povrchového napětí kapalin*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
11. TADROS, T. F. *Applied surfactants: principles and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. ISBN 3-527-30629-3.
12. KIZLINK, J. *Technologie chemických látek II.: zpracování ropy, paliva a petrochemie, chemické speciality, pesticidy, dezinfekční látky, tensidy, plasty a kaučuk, aditiva a pomocné chemikálie, výbušniny, biotechnologie, organizace pro chemii*. Brno: Vysoké učení technické, 2001. ISBN 80-214-2013-8.

13. PAVANI E., NOMAN S., SYED I. A.: Liquisolid Technique Based Sustained Release Tablet of Trimetazidine Dihydrochloride. *Drug Invention Today*, 2013, 5(4), 302-310. DOI: 10.1016/0378-5173(95)00025-e. ISSN 0378-5173.
14. DENNISON, C. *A guide to protein isolation*. New York: Kluwer Academic, 2002. ISBN 0-306-46868-9.
15. Syntapon L. *Enaspol*[online]. [cit. 2018-01-08]. Dostupné z: <http://www.enaspol.cz/about-company.html>
16. CHOWHAN, Z. T. a L. WANG. Drug-excipient interactions resulting from powder mixing. V. Role of sodium lauryl sulfate. *International Journal of Pharmaceutics* 1990, 60(1), 61-78, DOI: 10.1016/0378-5173(90)90190-f. ISSN 0378-5173
17. SEDLAŘIKOVA, J. *Chemie a technologie tenzidů II* [online]. [cit. 2017-12-13]. Po bezplatnej registrácii a prihlásení je plný text dostupný z: <http://kosmetika.ft.utb.cz/Services/Downloader.ashx?id=134&disposition=inline>
18. ABUBAKKAR AZMAT, M. et al., Extraction of DNA suitable for PCR applications from mature leaves of *Mangifera indica* L. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*. 2012, 13(4), 239-243, DOI: 10.1631/jzus.B1100194. ISSN 1862-1783
19. ITO, E., K. W. YIP, D. KATZ, et al. Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer. *Molecular Pharmacology*. 2009, 76(5), 969-983, DOI: 10.1124/mol.109.055277. ISSN 0026-895x.
20. ŠMIDRKAL, J. Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*, 1999, 93, 421–423. ISSN 0009-2770.
21. ATKINS, P. W. a J. DE PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 7th ed. /. New York: Oxford University Press, 2002. ISBN 19-879285-9.
22. HOLMBERG, K. *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2nd ed. /. Hoboken, NJ: John Wiley, c2003. ISBN 9780471498834.
23. ŠČUKIN, E. D., A. V. PERCOV a E. A. AMELINOVÁ. *Koloidní chemie*. Praha: Academia, 1990. ISBN 80-200-02596.

24. *Lisofosfolípidos y digestibilidad de las grasas* [online] [cit. 2018-01-04]. Dostupné z: <https://agrinews.es/2013/08/27/lisofosfolipidos-y-digestibilidad-de-las-grasas/>
25. Obrácená micela: [online] [cit. 2017-11-29]. Dostupné z: Http://147.33.74.135/knihy/uides001/hesla/obracena_micela.html
26. BARTOVSKÁ, L. a M. ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x
27. POUCHLÝ, J. *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001. ISBN 80-708-0422-x.
28. BINANA, W. et al. Aggregation number and critical micellar concentration of surfactant determined by time-dependent static light scattering (TDSLS) and conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005, **252**(2-3), 105-111. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.10.062. ISSN 0927-7757.
29. KVÍTEK, L. a A. PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 978-80-244-1669-4.
30. SAVAROGLU, G. a A. YURTB. Determination of the second critical micelle concentration of benzyldimethyltridecylazanium chloride in aqueous solution by acoustic and conductometric measurements. *J. Chem. Thermodynamics*. 2011, **43**(10), 1552-1556. DOI: 10.1016/j.jct.2011.05.011. ISSN 0021-9614.
31. NESMĚRÁK, K. a I. NĚMCOVÁ. Determination of Critical Micelle Concentration by Electrochemical Means. *Annalytical Letters*. 2006, **39**(6), 1023-1040. DOI: 10.1080/00032710600620302. ISSN 10231040
32. MÜLLEROVÁ M., ŠVÁB M., SANTOS M.: Měření kritických micelárních koncentrací tenzidů ve vodných roztocích. *Chemické listy*, 2007, 101(6), 509-514. ISSN 0009-2770.
33. SYROVÁTKOVÁ, J. *Vyhodnocení vlivu elektrolitů na CMC pomocí iontově-selektivní elektrody*. Hradec Králové, 2010. Rigorózní práce. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie.

34. MILLER, C. M. *Adhesion and the surface energy components of natural mineral and aggregates*. Bryan (Texas), 2010. Master thesis. Texas A&M University, Geology and Geophysics.
35. THE EDITORS OF ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, Johann Andreas von Segner: Hungarian physicist and mathematician. *Encyclopædia Britannica* [online]. 2003 [cit. 16.12.2017]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/biography/Johann-Andreas-von-Segner>
36. STACHOWIAK, G. W. a A. W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 9780750673044.
37. ROSEN, M. J. a J. T. KUNJAPPU. *Surfactants and interfacial phenomena*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. ISBN 978-0-470-54194-4.
38. NOVÁK J. a kol.: *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. 1. vyd. Praha, Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
39. FOWKES, F.M. The Interface Symposium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1964, **56**(12), 40-52. DOI: 10.1021/ie50660a008.
40. MECHLOVÁ, E. *Molekulová fyzika I: molekulové jevy v kapalinách*. Ostrava: Ostravská univerzita, 2004. Systém celoživotního vzdělávání Moravskoslezska. ISBN 80-7042-989-5.
41. BERRY M. et al. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of colloid and interface science*. Academic Press, 2015, **454**, 226-237. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.05.012. ISSN 1095-7103
42. DRELICH, J., Ch. FANG a C. L. WHITE. *Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems*. P. SOMASUNDARAN, ed. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. 2. vyd. New York: Taylor & Francis, 2006, 3152–3166. ISBN 9780849396151
43. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Ch. *Numerical data and functional relationships in science and technology: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Vol. 24, Supplement to IV/16. Berlin: Springer, 2008. ISBN 978-354-0755-074
44. VIADES-TREJO, J. a J. GRACIA-FADRIQUE. Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and*

- Engineering Aspects.* 2007, **302**(1), 549-552. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.033. ISSN 0927-7757
45. BURŠÍKOVÁ, V. *Surface energy evaluation of plasma treated materials by contact angle measurement.* Brno: Masaryk University, 2004. ISBN 80-210-3563-3.
 46. RIDDICK, J. A. et al. *Organic solvents: physical properties and methods of purification.* 4th ed. New York: Wiley, 1986. ISBN 0471084670.
 47. GITTENS, G.J. Variation of surface tension of water with temperature. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1969, **30**(3), 406-412. DOI: 10.1016/0021-9797(69)90409-3. ISSN 0021-9797.
 48. KEZWON, A. a Kamil WOJCIECHOWSKI. Effect of temperature on surface tension and surface dilational rheology of type I collagen. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2014, **460**, 168-175. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.05.025. ISSN 0927-7757.
 49. HOORFAR, M et al., Do Polysaccharides Such as Dextran and Their Monomers Really Increase the Surface Tension of Water? *Langmuir.* American Chemical Society, 2006, **22**(1), 52-56. DOI: 10.1021/la0512805.
 50. WOOLFREY, S.G, M.J. GROVES a G.M. BANZON. The effect of sodium chloride on the dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1986, **112**(2), 583-587. DOI: 10.1016/0021-9797(86)90129-3. ISSN 0021-9797.
 51. CHENA H., et al., Surface tension measurement with a smartphone using a pendant drop. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2017, **533**, 213-217 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.08.019. ISSN: 0927-7757
 52. MASUTANI, G. *A review of surface tension measuring techniques, surfactants, and their implications for oxygene.* University of California, Los Angeles. School of Engineering and Applied Science. Los Angeles, 1984. Graduated Research. University of California, Los Angeles. School of Engineering and Applied Science.
 53. DEMARQUETTE, N. R. a Y. A. EMERSON. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers. *Materials*

- Research*. 1999, April 24, 1998, **2**(1), 23-32 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14391999000100005>. ISSN 1980-5373.
54. KALANTARIAN, Ali, S. M.I. SAAD a A. W. NEUMANN. Accuracy of surface tension measurement from drop shapes: The role of image analysis. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013, **199–200**, 15-22. DOI: 10.1016/j.cis.2013.07.004. ISSN 1873-3727.
55. SAAD, M.I. S. et al., A double injection ADSA-CSD methodology for lung surfactant inhibition and reversal studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009, **73**(2), 365-375. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2009.06.013. ISSN 1873-4367
56. VIADES-TREJO, J. a J. GRACIA-FADRIQUE. Spinning drop method: From Young–Laplace to Vonnegut. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **302**(1-3), 549-552. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.03.033. ISSN 0927-7757.
57. SHCHUKIN, E.D. et al. *Colloid and Surface Chemistry* [online]. 12. Amsterdam: Elsevier, 2001 [cit. 2017-12-10]. ISBN 9780080529363. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=YscjiwLqCwIC&pg=PA48&lpg=PA48&dq=semi+static+method+surface+tension&source=bl&ots=f6Q7kMpEwV&sig=aRBXJhrhF9316t6g1hvp_FcJHRw&hl=sk&sa=X&ved=0ahUKEwirprbjuO7XAhXK mLQKHe6KAXMQ6AEIQjAC#v=onepage&q&f=false
58. What is Surface Tension? Kyowa Interface Science Co., Ltd. [online]. [cit. 10.12.2017]. Dostupné z: http://www.facekyowa.co.jp/english/en_science/en_theory/en_what_Surface_tension/
59. YAZDANPANA, M.M. Micro-Wilhelmy and Related Liquid Property Measurements Using Constant-Diameter Nanoneedle-Tipped Atomic Force Microscope Probes. 13753–13764. *Langmuir*. 2008, **24**(23) 235-239, DOI: 10.1021/la802820u. ISSN 0743-7463.
60. KVITEK, L. *Metody studia koloidních soustav* [online]. Prozatímní učební text, Katedra fyzikální chemie PřF UP Olomouc, 2006 [cit. 2017-12-09]. Dostupné z WWW: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/msk/msk.pdf>.

61. WAKIMOTO, T. et al. Measurement of dynamic surface tension for liquid metal by capillary jet method. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 2017, **66**, 243-248, DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2016.12.007 ISSN 0142-727X.
62. SOMASUNDARAN, P. *Encyclopedia of surface and colloid science*. 2. New York: Taylor & Francis, 2006. ISBN 9780849396151.
63. DIXIT, N., D. L. ZENG a D. S. KALONIA. Application of maximum bubble pressure surface tensiometer to study protein–surfactant interactions. *International Journal of Pharmaceutics*. 2012, **439**(1-2), 317-323, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2012.09.013. ISSN 1873-3476.
64. CHAN E., Boon-Beng L. a P. RAVINDRA. New drop weight analysis for surface tension determination of liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier BV, 2009, **332**(2-3), 112-120, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.09.003. ISSN 0927-7757.
65. *Static surface tension* [online]. [cit. 2018-01-21]. Dostupné z: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/static-surface-tension/>
66. HOMMELEN, J. R. a R. DEFAY. I. Measurement of dynamic surface tensions of aqueous solutions by the oscillating jet method. *Journal of Colloid Science* 1958, **13**(6), 553-564, DOI: 10.1016/0095-8522(58)90066-7. ISSN 0095-8522.
67. FUJII, H. et al. Surface tension of molten silicon measured by microgravity oscillating drop method and improved sessile drop method. *Acta Materialia*. 2006, **54**(5), 1221-1225 DOI: 10.1016/j.actamat.2005.10.058. ISSN 13596454.
68. CANTU, L., A. RAUDINO a M. CONTI. An interferometric technique to study capillary waves. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017, **247**, 23-32, DOI: 10.1016/j.cis.2017.06.006. ISSN 0001-8686.
69. OLÁHOVÁ, K. *Využití měření povrchového napětí pro stanovení kritické micelární koncentrace kationtových tenzidů*. Hradec Králové, 2017. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra farmaceutické technologie.

70. Stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů (CMC) na základě měření závislosti povrchového napětí vodného roztoku tenzidu na koncentraci: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/PN.pdf?redirected> [online]. [cit. 2017-03-03].
71. Hexadecyltrimethylammonium bromide https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/2/h6269pis.pdf [online]. [cit. 2017-04-04]
72. BAHRI M. A., et al. Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloid Surface A*, 2006 (290), s. 206-212. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2006.05.021. ISSN 0927-7757.
73. ZDZIENNICKA, A. Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2012, **322**, 126-134 [cit. 2018-03-17]. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.03.018. ISSN 0378-3812.
74. SMETANOVÁ, Z. *Kritická micelární koncentrace aniontových tenzidů v prostředí těkavých elektrolytů*. Pardubice, 2017. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
75. *Sodium dodecyl sulfate* [online]. [cit. 2018-03-17]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/14509?lang=en&ion=CZ>
76. BING, L., Y. S. HONG a Q. L. NIAN. Determination of the critical premicelle concentration, first critical micelle concentration and second critical micelle concentration of surfactants by resonance Rayleigh scattering method without any probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011, **78**(5), 1403-1407 DOI: 10.1016/j.saa.2011.01.018. ISSN 1873-3557.
77. ELHEFIAN, E.A. Investigation on Some Properties of SDS Solutions. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2011, **5**(7), 1221-1227 DOI: 10.1021/la030433q. ISSN 1991-8178.
78. *Český lékopis 2017*. Praha: Grada Publishing, 2017. ISBN 859-404-924-045-6
79. CHEN, L.J. Critical micelle concentration of mixed surfactant SDS/NP(EO)40 and its role in emulsion polymerization. *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects*. 1997, **122**(1-3), 161-168, DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03851-4. ISSN 09277757.
80. TOFANI, L. Spectroscopic and Interfacial Properties of Myoglobin/Surfactant Complexes. *Biophysical Journal*. 2004, **87**(2), 1186-1195, DOI: 10.1529/104.041731. ISSN 00063495.
81. HAIT, S. K. a S. P. MOULIK. Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactants by Donor–Acceptor Interaction with Iodine and Correlation of CMC with Hydrophile–Lipophile Balance and Other Parameters of the Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2001, **4**(3), 303-309, DOI: 10.1007/s11743-001-0184-2. ISSN 1558-9293.
82. DHAFER, A. F. Al-Koofee a Mahmood Essa MAY. Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*. 2013, **13**(4), 2268-2274, DOI: 10.1155/2012/961739 ISSN 2249-4626.
83. POGORZELSKI, S., D. WATROBSKA-SWIETLIKOWSKA a M. SZNITOWSKA. Surface tensometry studies on formulations of surfactants with preservatives as a tool for antimicrobial drug protection characterization. *Journal of Biophysical Chemistry*. 2012, **3**(4), 324-333. DOI: 10.4236/jbpc.2012.34040. ISSN 2153-036X.
84. MANDAL, A., B. U. NAIR a D. RAMASWAMY. Determination of the critical micelle concentration of surfactants and the partition coefficient of an electrochemical probe by using cyclic voltammetry. *Langmuir*. 1988, **4**(3), 736-739, DOI: 10.1021/la00081a041. ISBN 10.1021/la00081a04

