

Stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů (CMC) na základě měření závislosti povrchového napětí vodného roztoku tenzidu na koncentraci - [PN]

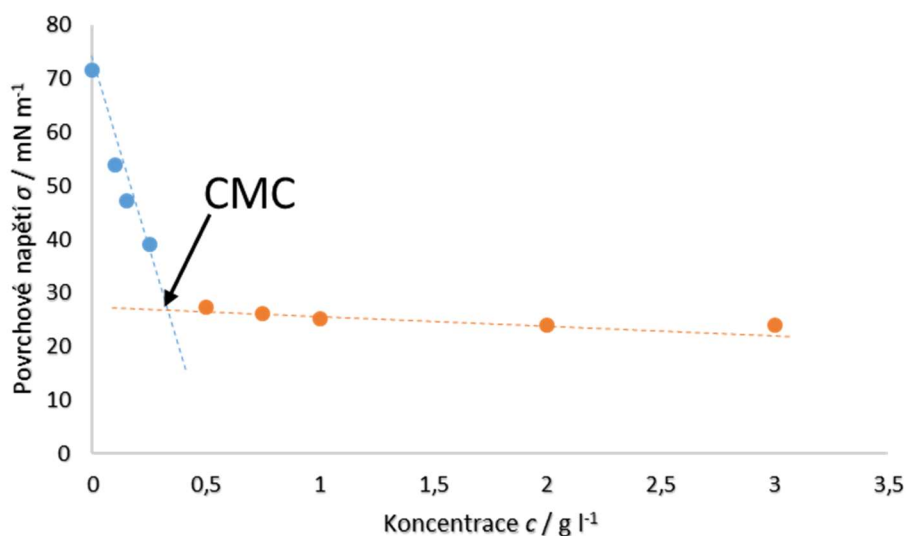
(Oldřich Holeček, Martin Kroupa, Pavel Kupka, Jiří Charvát)

1. Úvod

Molekuly ionogenních tenzidů mají relativně velkou nepolární část (dlouhý alifatický řetězec) a zpravidla menší polární část (na konci řetězce). Tato struktura má za následek, že při určité koncentraci ve vodném roztoku se začnou molekuly tenzidu samovolně shlukovat do dosti stabilních a geometricky poměrně dobře definovaných útvarů (např. válcových nebo kulových), zvaných micely. Tato hodnota koncentrace se nazývá kritická micelární koncentrace (CMC). Ve vodném prostředí jsou micely uspořádány tak, že hydrofilní polární skupiny jsou na povrchu a nepolární části jsou uvnitř micely. Současně se vznikem micel se u řady fyzikálních vlastností roztoků tenzidů (například povrchového napětí, osmotického tlaku, a elektrické vodivosti) mění směrnice jejich závislosti na koncentraci. Z hlediska praxe je zajímavé hlavně to, že v důsledku uspořádání micel mohou být molekuly nepolárních sloučenin, jinak ve vodě zcela nerozpustných, uzavřeny uvnitř micel a tím solubilizovány (pseudorozpuštěny). Jinak řečeno, roztok tenzidu začne fungovat jako detergent a vypere z oděvu mastnou špínu až po překročení kritické micelární koncentrace. Proto patří hodnota CMC k důležitým charakteristikám tenzidů.

2. Teorie

Jednou z možností stanovení CMC je proměření závislosti povrchového napětí σ na koncentraci tenzidu c . Tvar této závislosti je orientačně uveden na Obr. 1, ze kterého je princip určení CMC tímto způsobem zřejmý.



Obr. 1: Závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu

3. Cíle práce

Cílem práce je změřit závislost povrchového napětí roztoku tenzidu na jeho koncentraci a následně ze získané závislosti určit hodnotu kritické micelární koncentrace.

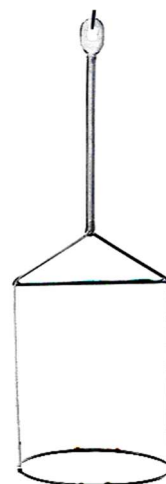
4. Popis zařízení

Povrchové napětí roztoku lze stanovit řadou metod. V této laboratoři se používá měření Wilhelmyho destičkou na tenziometru Sigma 703 D. Tenziometr Sigma 703D od firmy Attension patří mezi přístroje, které měří povrchové napětí odtrhovací metodou, tj., měří sílu, která je potřebná k odtržení smáčivého měřicího tělíska vhodného tvaru od povrchu kapaliny. Přístroj zapneme kolébkovým spínačem na zadní straně, případně předem zapojíme síťový adaptér do zásuvky. Základem přístroje je citlivá váha, vybavená háčkem, na který se zavěšuje měřící tělísko. Tenziometr Sigma 703D používá dva druhy měřících tělísek - Du Noüyův kroužek a Wilhelmyho destičku. Du Noüyův kroužek je schematicky znázorněn na Obr. 3, v této laboratoři se nepoužívá. Wilhelmyho destička je vidět na Obr. 2, kde je zavěšena na háčku váhy. Je zhotovena ze speciálně zdrsňeného platinového plechu. Dále je na Obr. 2 vidět nádobka na vzorek, ta je umístěna na stolku, jehož výšku nad základní deskou přístroje lze měnit stavěcím kolečkem na levé straně nohy stolku. Na přední straně nohy stolku je fixační šroub, kterým lze stolek s nádobkou zajistit v nastavené výšce. V horní části přístroje je alfanumerický displej, na něm se zobrazuje menu, ze kterého se vybírají požadované funkce a výsledky měření. Před nohou stolku je membránová klávesnice, na spodní straně hlavy přístroje těsně za háčkem váhy je aretační šroub (na obrázku není vidět). Při jakékoliv manipulaci s přístrojem, při které se dají očekávat otřesy, nebo vzniká možnost přetížení váhy větší silou, než je tíha odpovídající přibližně pětigramovému závaží je třeba váhu zaaretovat otáčením šroubu proti směru hodinových ručiček až nadoraz. Pokud při měření přístroj ukazuje stále stejnou a většinou zcela nesmyslnou hodnotu, je to často tím, že je zaaretován, pak je třeba aretační šroub povolit. Na Obr. 4 je detail membránové klávesnice a na Obr. 5 displej přístroje se zobrazeným menu. Pokud na displeji není menu, vyvolá se klávesou MENU/OK. Šípkami $\uparrow$ a $\downarrow$ se zvolí potřebná

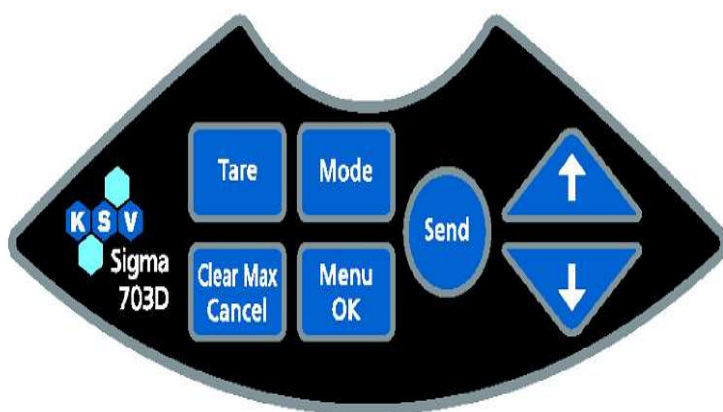


Obr. 2 Celkový pohled na tenziometr Sigma 703D

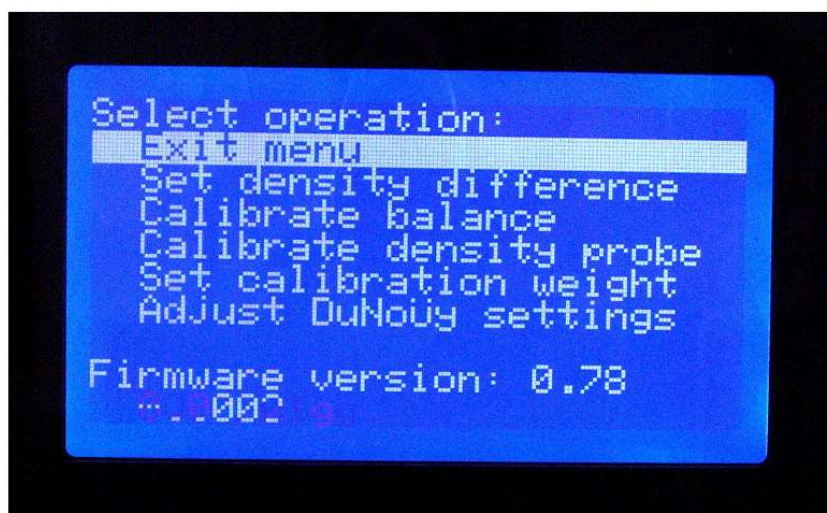
položka v menu a volba se potvrdí klávesou MENU/OK. Klávesou MODE se vybere druh měření. Klávesa CLEAR/MAX/CANCEL slouží k návratu v menu o jednu položku nebo k přerušení jakékoliv probíhající operace. Klávesa TARE má obvyklý význam a klávesou SEND se odesílají výsledky v případě, že tenziometr je připojen k počítači. Na zadní straně nohy přístroje je zdířka pro síťový adaptér, přes který je tenziometr napájen. Nad ní je kolébkový spínač, kterým se přístroj zapíná. Před jakýmkoliv měřením by měl být přístroj zapnut alespoň půl hodiny.



Obr. 3 Du Noüyův kroužek



Obr. 4: Detail membránové klávesnice



Obr. 5: Displej se zobrazeným menu

4.1. Kalibrace váhy tenziometru

Pokud se na tenziometru delší dobu neměřilo, nebo se s ním hýbalo, je třeba zkalibrovat váhu přístroje. Protože tento úkon je jednoduchý a neznamená velkou ztrátu času, doporučuje se provést kalibraci před každým měřením. Před kalibrací musí být přístroj

nejméně půl hodiny zapnutý. Je-li tato podmínka splněna, vybereme při prázdném háčku váhy v menu položku "Calibrate balance", přístroj odpoví hlášením

*"Please make sure that the balance hook is empty. Wait until the balance reading is stable and press **OK**"*

Když po ustálení čtení váhy stiskneme **OK**, objeví se na displeji hlášení

*"Please hang a calibration weight of 1.7854 grams on the hook and wait until the reading is stable. Then press **OK**"*.

Pokud hmotnost kalibračního závaží uvedená na jeho obalu nesouhlasí s hodnotou, která se objeví na displeji, zrušíme kalibraci tlačítkem CLEAR/MAX/CANCEL a řídíme se pokyny v následujícím odstavci.

Kalibrační závaží je mosazný váleček o průměru 10 mm a tloušťce 3 mm s otvorem uprostřed. Za tento otvor ho zavěsíme na háček přístroje a po ustálení čtení stiskneme **OK**. Objeví se pokyn "wait" a po jeho zmizení hlášení "Calibration completed". Tím je kalibrace skončena a můžeme začít měřit.

4.2. Uložení hmotnosti kalibračního závaží do paměti přístroje

Zvolíme v menu položku "Set calibration weight", na displeji se objeví váha kalibračního závaží, která je právě v paměti. Cursor je nastaven na první číslici V případě potřeby ji zvýšíme klávesou ↑ nebo snížíme klávesou ↓ a schválíme klávesou **OK**. Kurzor přejde na další číslici, po schválení poslední číslice je nová hodnota uložena v paměti. Uděláte-li během vkládání chybu, stiskněte klávesu CLEAR/MAX/CANCEL a zadejte vše znovu od začátku.

4.3. Měření povrchového napětí

Postup měření je možné shrnout do následujících deseti bodů.

- 1) Nejprve umyjeme všechny nádoby na vzorek, které hodláme použít, horkou vodovodní vodou, pak opláchneme ethanolem, znovu umyjeme horkou vodovodní vodou a nakonec vypláchneme deionizovanou vodou
- 2) Do misky nalijeme vzorek do výšky asi 2 cm a postavíme ji na stolek spuštěný do dolní polohy
- 3) V menu vybereme položku „Set density difference“ a dosadíme za ni rozdíl hustoty měřené kapaliny a hustoty vzduchu. Hustotu kapaliny buď najdeme v tabulkách, nebo ji musíme změřit (viz následující odstavce). Za hustotu vzduchu můžeme dosazovat 0.0012 g cm^{-3} . Hustota vody je při 20°C $0,9982 \text{ g cm}^{-3}$.
- 4) Vystoupíme z menu volbou "Exit menu" a klávesou MODE vybereme „Wilhelmy plate measurement“
- 5) Wilhelmyho destičku opláchneme deionizovanou vodou, pak ethanolem, znovu deionizovanou vodou a vyžeháme ji v nesvítivém plameni lihového kahanu (v plameni ji nesmíme držet déle než 5 sekund, žeháme pokud možno jen destičku a ne zavěšovací drátek). Po vyžehání ji zavěsíme na háček tenziometru.
- 6) Zvedneme stavěcím kolečkem stolek se vzorkem tak vysoko, až se potopí asi 3 milimetry destičky. Fixační šroub přitáhneme právě jen tak, aby stolek se vzorkem nesjížděl vlastní vahou dolů.
- 7) Stolek opět snížíme právě jen tak, aby se celá destička odtrhla od kapaliny a po ustálení čtení váhy stiskneme tlačítko TARE.
- 8) Zvýšíme stolek tak, aby se Wilhelmyho destička právě dotkla hladiny vzorku a po ustálení váhy odečteme průměrnou hodnotu povrchového napětí. Na začátku úlohy nejprve měříme

hodnotu povrchového napětí pro deionizovanou vodu. To má mít hodnotu $71,97 \text{ mN m}^{-1}$. Pokud se hodnota výrazně (více než $\pm 3 \text{ mN m}^{-1}$) liší, nahlásíme to vedoucímu cvičení.

9) Po skončení měření opláchneme všechny použité nádoby a Wilhelmyho destičku destilovanou vodou a dáme uschnout.

10) Vypneme tenziometr spínačem na přístroji a vytáhneme síťový adaptér ze zásuvky.

4.4. Měření hustoty

K měření hustoty použijeme hustotní sondu, což je skleněná kulička opatřená závěsným drátkem. Do nádoby na vzorek nalijeme kapalinu, jejíž hustotu chceme měřit a nádobku postavíme na stolek tenziometru stažený do dolní polohy. Tlačítkem MODE nastavíme mód "density". Pak opatrně zavěsíme čistou a suchou hustotní sondu na háček váhy a stiskneme tlačítko TARE. Na displeji by se měla objevit hodnota 0.0012 kg l^{-1} (hustota vzduchu). Pokud se tak nestane, bude třeba provést kalibraci hustotní sondy podle odstavce 6. Je-li vše v pořádku, zvedneme stolek přístroje tak, aby skleněná kulička sondy byla právě celá potopena, a po ustálení údaje odečteme na displeji hustotu vzorku.

4.5. Kalibrace hustotní sondy

Do nádoby na vzorek nalijeme destilovanou vodu o teplotě 25°C , nádobku postavíme na stolek tenziometru nastavený do dolní polohy. Zvolíme v menu položku "Calibrate density probe" a stiskneme **OK**. Přístroj reaguje hlášením: "Please hang the density probe on the balance hook. Wait until the balance reading is stable and press OK". Zařídíme se podle tohoto pokynu, na displeji se objeví: "wait" a pak hlášení "Please lift the sample stage so as to submerge the glass ball and fix the stage level. Press **OK** when ready". Po splnění tohoto pokynu je nová kalibrace hustotní sondy uložena.

5. Postup práce

Ze vzorku tenzidu se připraví potřebné množství zásobního roztoku navážením vzorku na předvážkách (stačí na $0,01 \text{ g}$), rozpuštěním ve vodě a kvantitativním převedením do odměrné baňky. Baňku zašpuntujeme, aby se co nevíce omezil styk s vzduchem. V případě pomalu se rozpouštějících tenzidů dostanete přímo hotový zásobní roztok. Ze zásobního roztoku se připraví pracovní roztoky ředěním. Konkrétní hodnoty koncentrací, při kterých je třeba měřit, budete mít uvedeny ve formuláři protokolu, který dostanete před začátkem práce.

5.1. Stanovení povrchového napětí

V pracovních roztocích tenzidu se proměří povrchové napětí podle návodu v odstavci "Popis zařízení". Postupuje se tak, že se nejprve proměří čisté rozpouštědlo (voda) a dále se postupuje s měřením od nejnižší po nejvyšší koncentraci tenzidu. Hodnotu povrchového napětí čistého rozpouštědla je možné převzít z tabulek.

6. Zpracování výsledků

Získané výsledky se vyjádří graficky jako závislost povrchového napětí (σ) na koncentraci tenzidu. Kritická micelární koncentrace se stanoví z průsečíku lineárních částí dané závislosti (viz Obr. 1). Ten lze zjistit graficky, nebo je možné body nad a pod CMC vyrovnat lineární regresí (například v Excelu) a souřadnice průsečíku nalézt řešením takto vzniklé soustavy dvou rovnic o dvou neznámých. Nejpozději do týdne pošlete vypracovaný protokol na email a na následujícím laboratorním cvičení odevzdejte vyplněný formulář protokolu.

7. Bezpečnostní pokyny

- Tenziometr jsou v podstatě velmi citlivé váhy opatřené siloměrným členem. Je zapotřebí s nimi manipulovat s maximální opatrností.
- Žihání platinové Wilhelmyho destičky je alespoň poprvé třeba provádět pod dohledem vedoucího cvičení. Je zakázáno žíhat destičku namočenou do jakékoliv hořlavé látky.
- Platinová destička je velice měkká a snadno se nesprávnou manipulací poškodí. Je potřeba zkontrolovat její tvar na začátku měření. Pokud není její spodní hrana rovnoběžná s hladinou, bude nepříznivě ovlivněno měření.

8. Kontrolní otázky

1. Jak souvisí prací účinnost detergentů s hodnotou CMC?
2. O kterých fyzikálních veličinách je vám známo, že měření jejich závislosti na koncentraci lze využít ke stanovení CMC?
3. Pokuste se vysvětlit, proč se Wilhelmyho destička před vlastním měřením povrchového napětí musí nejprve lehce smočit v měřené kapalině?
4. Jaký je princip měření hustoty kapaliny na tenziometru?
5. Na co si dát při měření pozor?