

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

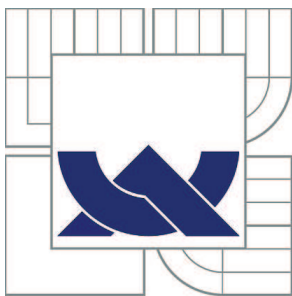
ACIDOBAZICKÉ CHOVÁNÍ ROZTOKŮ KARBOXYMETHYLCELULÓZY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

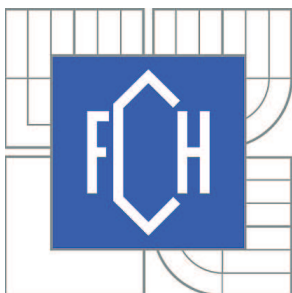
IVANA TESLÍKOVÁ

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ACIDOBAZICKÉ CHOVÁNÍ ROZTOKŮ KARBOXYMETHYLCELULÓZY

ACIDOBASIC BEHAVIOR OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE SOLUTIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

IVANA TESLÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JIŘÍ JANEČEK, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0486/2009** Akademický rok: **2009/2010**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Ivana Teslíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí práce **RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy

Zadání bakalářské práce:

Provést sérii acidimetrických titrací roztoků CMC-Na s potenciometrickou a konduktometrickou indikací. Výsledky interpretovat v rámci Manningovy teorie polyelektrolytů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ivana Teslíková
Student(ka)

RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá studiem acidobazického chování roztoků sodné soli karboxymethylcelulózy (CMC-Na). Acidobazické chování karboxymethylcelulózy bylo studováno pomocí acidimetrických titrací roztoků CMC-Na s potenciometrickou a konduktometrickou indikací. Pomocí metody Raye von Wandruszky navržené pro určení obsahu kyselých skupin v huminových látkách byl stanoven obsah karboxylových skupin ve dvou vzorcích CMC-Na lišících se molární hmotností a stupněm substituce ($M_1 = 90$ kDa, $DS_1 = 0,7$; $M_2 = 700$ kDa, $DS_2 = 0,9$). Stupně substituce zjištěné pomocí modifikované von Wandruszkovy metody vycházejí mírně nižší než hodnoty deklarované výrobcem. Tento rozdíl je možno připsat obsahu vlhkosti ve vzorcích. Dále byly prováděny acidimetrické titrace s potenciometrickou indikací v prostředí o různé iontové síle. Přestože vliv rostoucí iontové síly na průběh titračních křivek je patrný, nebylo možné tyto výsledky použít k teoretické interpretaci.

ABSTRACT

This work concerns with the study of acidobasic behavior of solutions of sodium salts of carboxymethylcellulose (CMC-Na). This behavior was investigated using acidimetric titrations of the salt solutions with potentiometric and conductometric indications. In order to determine the content of carboxylic groups in two different samples of CMC-Na ($M_1 = 90$ kDa, $DS_1 = 0.7$; $M_2 = 700$ kDa, $DS_2 = 0.9$), we employed the method of Ray von Wandruszka, originally proposed for the determination of the acidity of humic substances. The values of the degree of substitution (DS) obtained using this method correspond to the values declared by the producer. The small differences (of the order few percentage points) can be attributed to the humidity of the samples. The acidimetric titrations were performed also for solutions with different ionic strengths. There is an apparent effect of the ionic strength on the shape of titration curves; nevertheless these data were not used for any theoretical interpretation.

KLÍČOVÁ SLOVA

celulóza, karboxymethylcelulóza (CMC), acidobazické reakce, potenciometrie, konduktometrie

KEYWORDS

cellulose, carboxymethylcellulose (CMC), acidobasic reactions, potentiometry, conductometry

TESLÍKOVÁ, I. *Acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 37 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jiří Janeček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří hlavně vedoucímu bakalářské práce RNDr. Jiřímu Janečkovi, Ph.D. za ochotu, cenné rady a všestrannou pomoc při zpracování této práce, pracovníkům laboratoře 3076, jmenovitě Ing. Janu Davidovi za cenné rady, ochotu a následnou pomoc v laboratoři a Bc. Kristýně Nováčkové za všestrannou pomoc.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Celulóza.....	9
2.1.1	Struktura celulózy	9
2.1.2	Celulóza a její deriváty.....	10
2.1.3	Karboxymethylcelulóza (CMC).....	11
2.1.4	Závislost stupně substituce na reakčních podmínkách.....	12
2.2	Analytické aplikace protolytických reakcí.....	13
2.3	Acidobazické reakce	14
2.3.1	Acidobazické titrace	15
2.3.1.1	<i>Acidimetrie</i>	15
2.3.1.2	<i>Alkalimetrie</i>	15
2.3.2	Titrační křivka	16
2.3.3	Neutralizační reakce	17
2.4	Potenciometrie.....	21
2.4.1	Princip potenciometrie	21
2.4.2	Skleněná elektroda	22
2.4.3	Potenciometrické titrace	22
2.5	Konduktometrie.....	23
2.5.1	Princip konduktometrie	23
2.5.2	Konduktometrické titrace	24
2.6	Vazebný protion v teorii polyelektrolytů	25
2.6.1	Aplikace polyelektrolytů potenciometrickou titrací.....	25
2.7	Metoda Ray von Wandruszka	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Přístroje a chemikálie	27
3.2	Manuál použitých přístrojů	27
3.3	Příprava vzorků	27
3.4	Ostatní příslušenství	28
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1	Wandruszkova metoda	29
4.2	Stupeň substituce (DS).....	30

4.3	Titrace CMC v iontovém prostředí	31
5	ZÁVĚR.....	34
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	35
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	37

1 ÚVOD

„Člověk byl od pradávna nejen součástí přírody, ale současně jejím žákem. Z přírody čerpal první znalosti, naučil se používat a rozdělovat oheň, z materiálů ho obklopujících začal vyrábět primitivní nástroje. S postupem času své vědomosti o přírodě a také své dovednosti rozvinul natolik, že poznal nejen jak přírodní materiály zpracovávat, zušlechťovat a účinně používat, ale také jak je vyrábět“ [1].

Makromolekulární látky v přírodě vznikají složitými a specifickými procesy a dodnes se nepodařilo jejich mechanismy úplně objasnit. Biochemické reakce jsou zpravidla zvrátne a ovlivňované biokatalyzátory – enzymy. Polymerní řetězce vznikají principem polykondenzace. Typickým znakem biochemických syntéz je vysoký stupeň strukturní uspořádanosti vzniklých polymerů, vyvolaný přísnou stereospecifičností enzymů katalyzující tyto biosyntézy. Přírodní polymery neboli biopolymery dělíme podle jejich základních stavebních jednotek na bílkoviny neboli proteiny, polynukleotidy, polypreny, lignin a polysacharidy. Přírodní polymery, které mají technický význam jsou polypreny, lignin, bílkoviny a polysacharidy [2].

Polypreny (kaučuk, gutaperča, balata) se vyskytují v přírodě a jejich základním monomerem je isopren. Polyisopreny se používají pro výrobu žvýkacích gum. Lignin je amorfní makromolekulární látka aromatické povahy, která je obsažena v různých druzích dřeva. Lignin je ve dřevu spojen s polysacharidy s největší pravděpodobností chemických vazeb. Bílkoviny jsou makromolekulární látky, které se skládají z aminokyselin, které jsou k sobě vázány peptidovou vazbou. Tvoří základní složku živých organismů a spolu s nukleovými kyselinami podmiňují podstavu živých dějů [2]. Polysacharidy jsou přírodní polymery, jejichž makromolekuly se skládají z mnoha navzájem spojených molekul monosacharidů, tj. jednoduchých cukrů. Nejdůležitější polysacharid odvozený od glukózy neboli cukru hroznového, je celulóza a zásobní látka hromadící se v některých rostlinách škrob [1].

Celulóza je přírodní polymer obsažený v bavlně a dřevu [1]. Slouží jako stavební materiál, především ve formě dřeva. V průmyslu se používá jako univerzální přírodní surovina pro chemické zpracování zaměřené na výrobu umělých, celulózových vláken [3].

Jednou z často využívaných chemických úprav celulózy je působení chloroctanu sodného v zásaditém prostředí za vzniku karboxymethylcelulózy. Tuto látku řadíme do skupin modifikovaných škrobů a zahušťovadel, emulgátorů a stabilizátorů a nachází uplatnění zejména v potravinářském průmyslu pod označením E466. Řadí se do skupin modifikovaných škrobů a zahušťovadel, emulgátorů a stabilizátorů [4]. Další využití má také v syntéze polyurethanových pěn modifikovaných přírodními látkami [5] a v analytické chemii.

Analytická chemie je vědní obor, zabývající se poskytováním informací o chemickém složení hmotných objektů. Využívá k tomu poznatků z obecné, anorganické i organické chemie, fyziky a dalších vědních oborů. Způsoby a zařízení, kterými lze k požadovaným informacím dospět, vyvíjí analytický výzkum, vlastní analytickou informaci poskytuje aplikovaná analytická chemie [6].

Do analytické chemie nesmíme rozhodně zapomenout zařadit metody instrumentální analýzy. Tyto metody jsou založeny na sledování a vyhodnocení vybraných fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností analytu nebo produktu jeho chemické reakce. Skoro každá

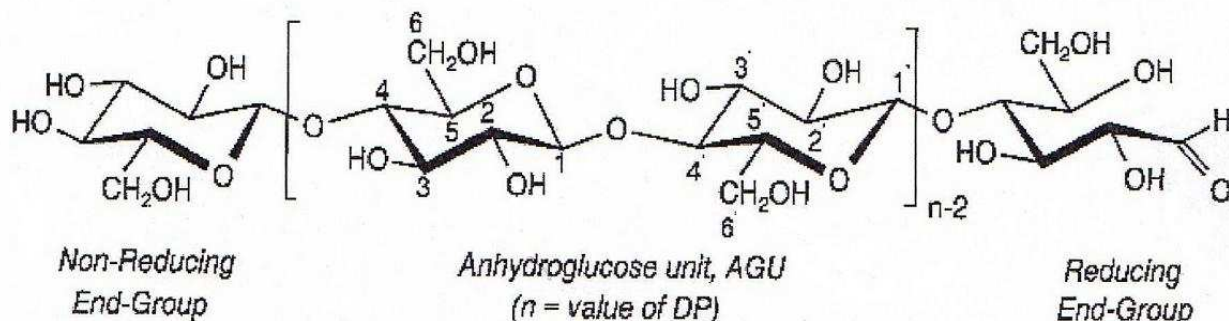
fyzikální vlastnost atomu, iontu nebo molekuly může alespoň v omezeném rozsahu množství nebo koncentrací poskytnout analytický signál [7]. V rámci této práce se prováděla série acidimetrických titrací roztoků sodných solí karboxymethylcelulózy (CMC-Na) pomocí metod instrumentální analýzy s potenciometrickou a konduktometrickou indikací. Cílem těchto stanovení bylo určit obsah karboxylových skupin v obou vzorcích a jejich stupeň neutralizace. K dispozici jsou dva různé vzorky sodné soli karboxymethylcelulózy lišící se molární hmotností a stupněm substituce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Celulóza

Celulóza je již od počátků polymerní chemie středem zájmu výzkumníků, protože představuje snadno přístupný, obnovitelný polymer, dostupný po celém světě [1, 3]. Celulóza je přírodní polysacharid, lineární homopolymer skládající se z D-glukopyranosových jednotek spojených regio- a enantioselektivními β -1,4-glykosidickými vazbami (obr. 1) [3]. Tyto mery se také často nazývají anhydroglukózové jednotky. Odhaduje se, že fotosyntézou je syntetizováno každoročně $10^{11} - 10^{12}$ tun celulózy [3, 8, 9]. Výjimečně se celulóza vyskytuje v přírodě v čisté formě (např. v semínku bavlníku), většinou však v kombinaci s ligninem a dalšími polysacharidy (nazývanými hemicelulózy) v buněčné stěně dřevin [3, 8]. Celulóza je pevný, bezbarvý a netoxický polymer bez zápachu. Jednou z nevýhod celulózy je, že není termoplastická, je netavitelná a nerozpustná ve vodě. Pokud ji chemicky nezměníme, nelze ji tedy tvářet. V současné době existuje řada postupů, které vedou k derivátům celulózy, které lze snadno tvářet. Z nejznámějších je to např. amyloid – pevný, průsvitný pergamen, vznikající působením zředěné kyseliny sírové na celulózu [1].

Jako polymerní materiál je celulóza využívána zejména pro dva účely. V surové formě po mnoho staletí sloužila jako stavební materiál (především ve formě dřeva), zdroj textilních vláken (např. bavlna, len) a ve formě papírů a lepenky. V posledních staletích se celulóza používá jako univerzální výchozí surovina pro chemické zpracování, zejména na výrobu umělých celulózových vláken a filmů a jiných forem, využívaných v mnoha oblastech průmyslu a domácnostech [3].



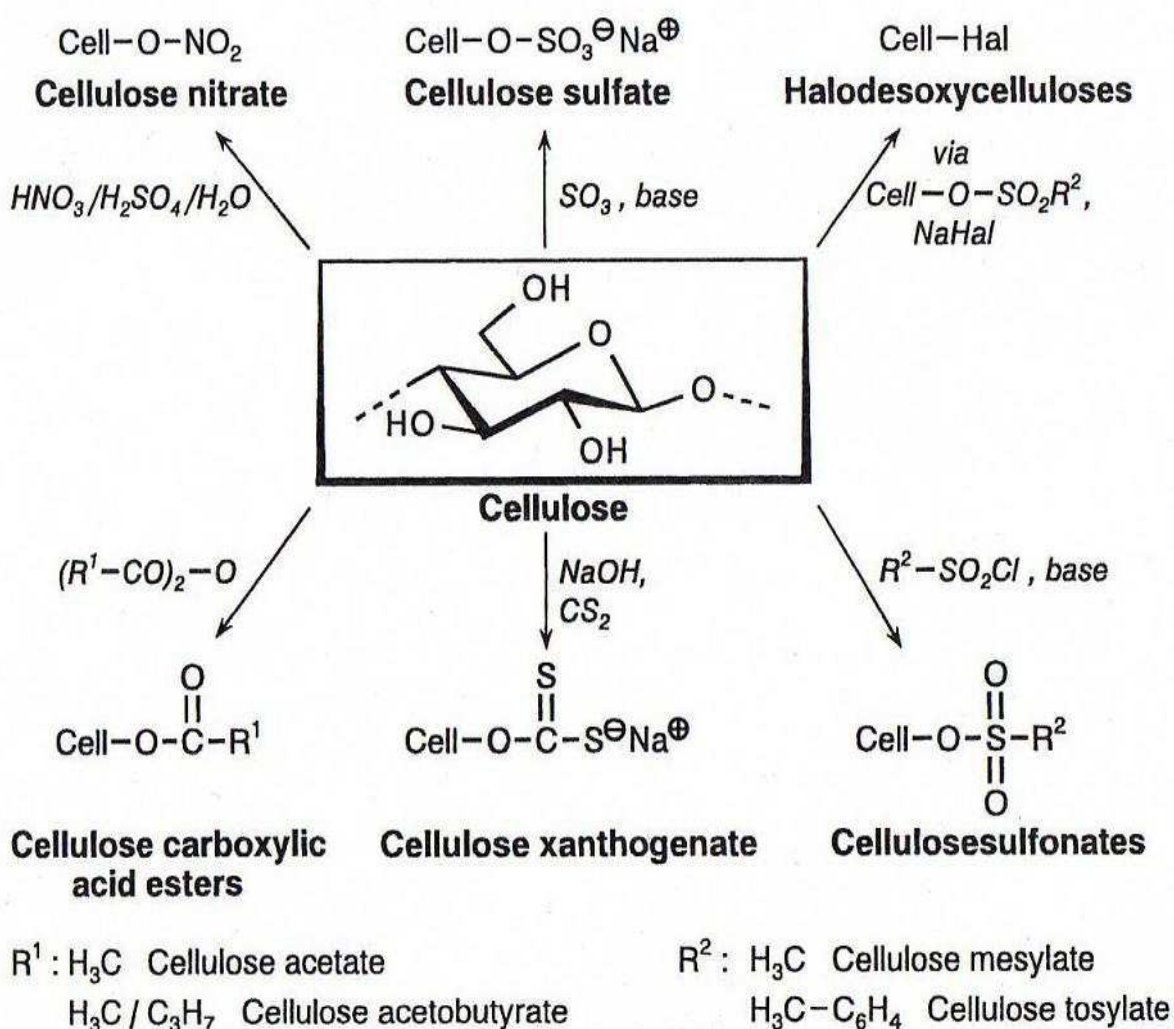
Obr. 1: Molekulární struktura celulózy (převzato z [3]).

2.1.1 Struktura celulózy

Celulóza obsahuje volné hydroxylové skupiny na atomech C-2, C-3 a C-6 (obr. 1). Tyto hydroxylové skupiny podléhají typickým reakcím primárních a sekundárních alkoholů a byly potvrzeny základními experimenty Hermanna Staudingera zabývajícími se acetylací a deacetylací celulózy z 20. let 20. století. Hydroxylové skupiny a kyslíkové atomy pyranosových kruhů se účastní tvorby vodíkových vazeb, což vede k různým typům supramolekulárních polykrystalických struktur. V celulóze se vyskytují oba typy vodíkových vazeb, intra- i intermolekulární, nicméně podrobná struktura je stále ještě předmětem diskuse [3, 8].

2.1.2 Celulóza a její deriváty

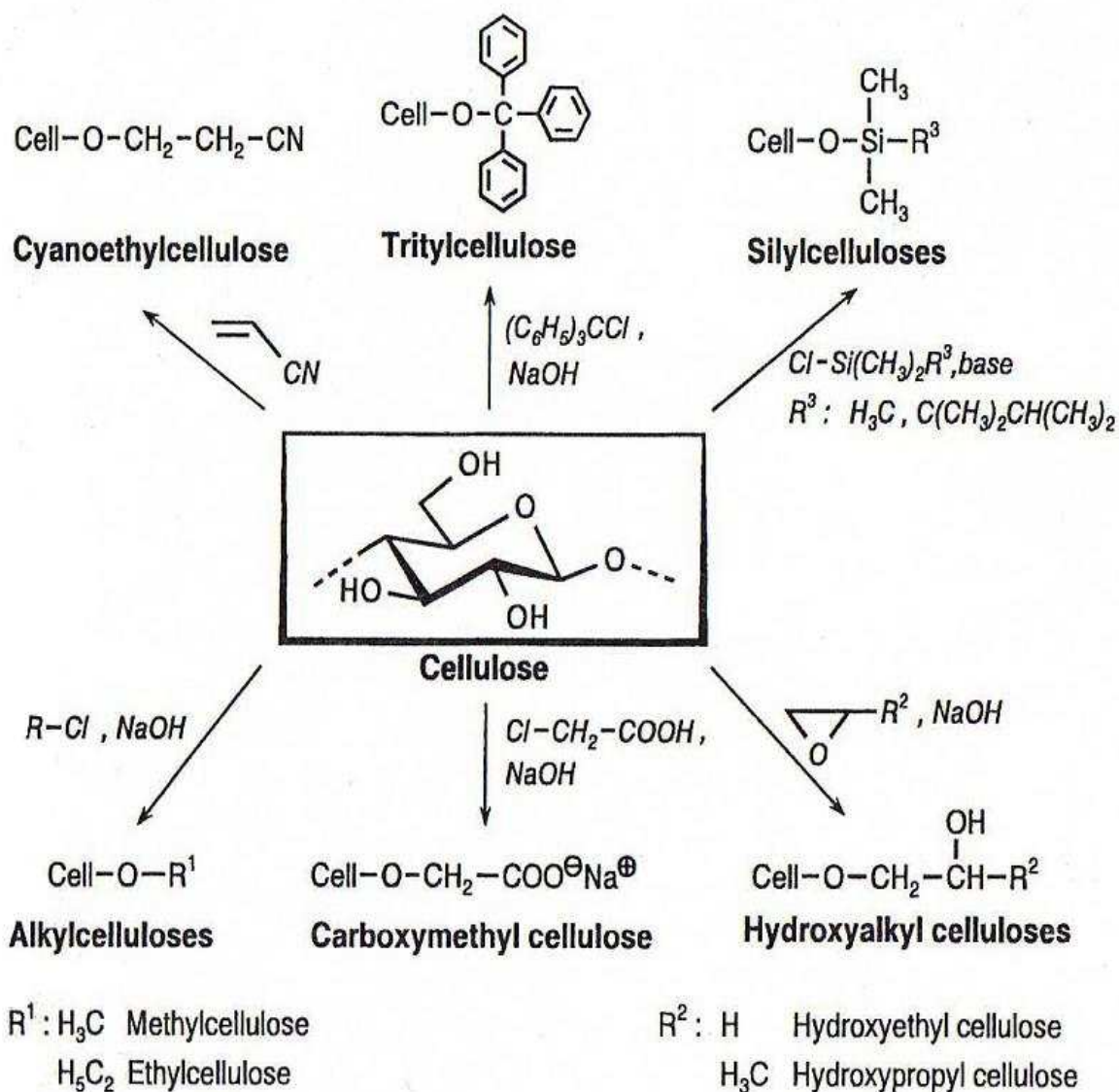
Mnoho různých derivátů celulózy, které jsou důležité suroviny pro širokou škálu využití v chemickém průmyslu, mohou být vyrobeny z čisté celulózy (obr. 2). Nejčastěji používané deriváty celulózy se řadí do esterů celulózy a etherů celulózy. **Estery celulózy**, kterými jsou hlavně acetáty celulózy, jsou připraveny přeměnou celulózy s přebytkem anhydridu kyseliny. Typickými aplikacemi acetátů celulózy jsou povlaky, termoplasty, molekulární sloučeniny, fotografické filmy, izolační fólie nebo textilní vlákna. **Ethery celulózy** jsou ve vodě rozpustné polymery a některé jsou také rozpustné v organických rozpouštědlech. Jsou to materiály snadno dostupné, ekonomicky výhodné, snadno ovladatelné, obvykle málo toxické a jsou k dispozici ve velkém množství typů. Methylcelulóza (MC) a hydroxyethylcelulóza (HEC), a jejich smíšené ethery jsou komerčně vyráběny obdobným způsobem. Hydroalkylace je prováděna odpovídajícími epoxidy (obr. 3). Jedním z nejdůležitějších a široce užívaných etherů celulózy představuje **karboxymethylcelulóza (CMC)**, která má iontový charakter (obr. 3) [3].



Obr. 2: Typické příklady tvorby derivátů celulózy (převzato z [3]).

2.1.3 Karboxymethylcelulóza (CMC)

Karboxymethylcelulóza je derivát celulózy s karboxymethylovou skupinou vázanou na některou z hydroxylových skupin glukopyranosových monomerů tvořících páteř celulózy (obr. 3). Funkční vlastnosti CMC závisí na stupni substituce struktury celulózy (tzn. kolik hydroxylových skupin se zúčastní substitučních reakcí). Polární charakter karboxylových skupin činí karboxymethylcelulózu rozpustnou ve vodě a chemicky reaktivní [10]. Většina CMC je rozpustných ve studené vodě a používají se zejména pro kontrolu viskozity [11]. Karboxymethylcelulóza je obvykle vyráběna v takzvaném kejdy procesu (obr. 3), při němž je celulóza suspendována ve směsi isopropanolu nebo ve směsi ethanol/acetón/voda, upravena vodným roztokem NaOH a poté převedena chloroctovou kyselinou nebo její solí [3]. CMC se také používá v průmyslu těžby ropy jako složka vrtné směsi, kde působí jako modifikátor viskozity k zadržení vody. Poly-aniontová celulóza (PAC) je odvozena z CMC a je také používána v těžbě ropy [10].



Obr. 3: Vybrané metody přípravy derivátů celulózy (převzato z [3]).

2.1.4 Závislost stupně substituce na reakčních podmínkách

CMC byla poprvé připravena v roce 1918 a pak komerčně vyráběna od roku 1920 v Německu. Dodnes je nejdůležitějším iontovým produktem celulózy. Společné CMC se stupněm substituce (degree of substitution, DS) v rozmezí od 0,5 do 1,5 byly předmětem několikanásobného prozkoumávání [12-15].

Tabulka 1 ukazuje hodnoty DS získané při různých reakčních podmínkách. Celkový stupeň karboxymethylace (DS_{CMC}) dosáhl maximální hodnoty $DS = 1,24$ při koncentraci vodného roztoku NaOH $w = 15\%$ a při reakční době pěti hodin. Jakékoliv jiné koncentrace roztoku NaOH nebo změna reakční doby vedla k nižším hodnotám DS_{CMC} . Je dobré si uvědomit, že prodloužení reakční doby na šest hodin, nevede k získání vyššího DS_{CMC} v produktech.

Tabulka 1: Stupeň substituce CMC v závislosti na reakční době a koncentraci vodného roztoku NaOH (vzorky získané heterogenní karboxymethylací 5 g celulózy s octanem chlorido sodným v isopropanolu při 55 °C) (převzato z [16])

Sample No.	Reaction time (h)	NaOH conc. (%)	Yield (g)	Degree of substitution		η (1.5%) mPa · s ^{b)}
				HPLC ^{a)}	¹ H NMR ^{a)}	
2 a	2	8	7.0	0.66	0.70	440
2 b	2	10	6.5	0.70	0.78	494
2 c	2	30	7.5	0.97	0.89	111
2 d	3	8	7.0	0.77	0.80	442
2 e	3	10	7.1	0.81	0.83	499
2 f	3	15	7.0	0.94	0.96	–
2 g	3	20	7.3	0.91	1.01	150
2 h	3	30	8.0	0.99	1.04	25
2 i	4	8	7.0	0.78	0.82	–
2 k	4	10	7.2	0.93	0.94	353
2 l	4	15	7.5	1.20	1.16	113
2 m	4	20	7.5	1.09	–	78
2 n	4	30	7.2	0.98	0.96	33
2 o	5	8	5.5	0.93	–	1190
2 p	5	10	6.8	1.00	1.00	560
2 q	5	15	6.7	1.24	–	119
2 r	5	20	6.8	1.03	–	127
2 s	5	30	6.2	0.95	–	35
2 t	6	8	6.7	0.86	0.85	–
2 u	6	10	7.5	0.92	0.98	481
2 v	6	15	8.2	1.20	1.21	132
2 w	6	20	8.5	1.15	–	72
2 x	6	30	7.4	0.95	–	21

Z výsledků uvedených v tabulce 1 je zřejmé, že nízká koncentrace louhu (8% a 10%, což je pod koncentrací mercerace) silně ovlivňuje reakční dobu k dosažení existujícího DS_{CMC} . Například DS_{CMC} je 0,66 po dvou hodinách a 0,93 po pěti hodinách reakční doby při použití 8% roztoku NaOH. Je však ale zvláštní, že některé hodnoty DS_{CMC} jsou nižší po reakční době šesti hodin. Tento jev byl však pozorován jen v některých případech. Možným vysvětlením

může být skutečnost, že prodloužení reakční doby vede ke zvýšenému odbourávání polymeru zvláště při vysoké koncentraci NaOH.

Při koncentracích vodného roztoku NaOH v rozmezí 15-30% má reakční doba na dosažení DS_{CMC} mnohem menší vliv. Při použití 30% vodného roztoku NaOH, jsou hodnoty DS_{CMC} určeny pro izolované vzorky a jsou prakticky nezávislé na reakčním čase v rozmezí od 0,95 (2x, reakční doba 6 h) do 0,99 (2h, reakční doba 3 h). Vzhledem k alkalickému rozkladu celulózy v přítomnosti vzduchu, může být viskozita vodných roztoků produktů CMC řízena koncentrací roztoku NaOH a reakčního času. Karboxymethylací celulózy v systému isopropanol/vodný roztok NaOH bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty celkového DS_{CMC} byly dosaženy s 15% vodným roztokem NaOH po reakční době pěti hodin při teplotě 55 °C.

Stupeň substituce byl stanovován souběžně pomocí kapalinové chromatografie produktů hydrolyzy (HPLC) a nukleové magnetické rezonance (NMR), přičemž výsledky se od sebe lišily v řádu jednotek procent [16].

2.2 Analytické aplikace protolytických reakcí

Protolytické reakce jsou využívány ve všech oblastech analytické chemie. Využívají se často k úpravě reakčních podmínek, bez kterých některé analytické reakce neprobíhají [17]. **Kvalitativní analýza** dává informaci o tom, jaké složky (prvky, funkční skupiny, sloučeniny) obsahuje analyzovaný vzorek. **Kvantitativní analýza** vypovídá o množství jednotlivých složek ve vzorku [18].

Rozbor neznámé látky začíná obvykle kvalitativní analýzou, po níž následuje kvantitativní stanovení relativního zastoupení jednotlivých dokázaných složek. Dnes už poskytuje kvalitativní analýza cenné informace o přibližném složení analyzovaného materiálu v tom smyslu, že je známo, která složka tvoří hlavní podíl vzorku a které složky jsou pouze složkami doprovodnými či stopovými nečistotami. Tato informace je pak důležitým vodítkem při výběru vhodné metody kvantitativní analýzy. Základním předpokladem pro zdárné experimentální vyřešení jakéhokoli analytického úkolu je důkladný teoretický rozbor celého problému [17].

Jednou z nejvýznamnějších technik kvantitativní analytické chemie, kde jsou v široké míře využívány protolytické reakce, představuje **odměrná analýza**. Při této analytické metodě (nazývané též titrací nebo volumetrií) se k roztoku stanovované látky přidává po částech tzv. titrační činidlo známé koncentrace a zjišťuje se jeho spotřebovaný objem k dosažení bodu ekvivalence, v němž bylo přidáno takové látkové množství činidla, které je chemicky ekvivalentní látkovému množství stanovované látky. Ze spotřeby titračního činidla známé látkové koncentrace a ze stechiometrie reakce mezi titračním činidlem a stanovovanou látkou lze vypočítat obsah této látky v analyzovaném vzorku [17].

Chemické reakce, které je možno využívat při odměrné analýze, by měly splňovat tyto požadavky:

- reakce činidla se stanovovanou složkou musí probíhat jednoznačně a podle známé stechiometrie, činidlo nesmí reagovat současně s více složkami analyzovaného roztoku (dokud se záměrně nestanovuje suma určitých složek);

- reakce musí probíhat kvantitativně, tj. rovnováha musí být prakticky zcela posunuta ve směru tvorby reakčních produktů (nezreagované množství stanovované složky v bodě ekvivalence musí být pod mezí stanovitelnosti);
- použitá reakce má být dostatečně rychlá, dosažení rovnováhy by mělo být limitováno pouze mícháním, tj. dokonalostí styku reagujících látek;
- během reakce má docházet ke změnám těch vlastností, které jsou snadno indikovatelné, změny musí být zvláště výrazné v okolí bodu ekvivalence [19].

V praxi nebývají všechny uvedené požadavky zcela splněny. V důsledku toho se stav, při kterém na základě indikace považujeme titraci za ukončenou a nazýváme jej **konec titrace**, nemusí dokonale shodovat s bodem ekvivalence. Rozdíl mezi prakticky určeným koncem titrace a skutečným bodem ekvivalence se nazývá **titrační chyba** [19]. Jestliže se konec titrace zjišťuje instrumentální indikací, potom se způsob indikace uvádí jako přívlástek v názvu titrace, např. potenciometrická titrace, konduktometrická titrace apod. [19].

Pro svoji rychlost, přístrojovou a finanční nenáročnost, snadnou realizovatelnost a vyhovující správnost i přesnost jsou odměrné metody nejrozšířenějšími metodami analýzy roztoků, zejména anorganických látek. Běžně se využívají jako provozní a kontrolní metody v mnoha výrobních odvětvích [19].

Většina odměrných stanovení se provádí přímým způsobem, při kterém spolu reagují přímo stanovovaná látka a titrační činidlo; tento typ stanovení se nazývá **přímá titrace**. Nejsou-li splněny uvedené požadavky kladené na chemickou reakci pro přímou titraci, lze dospět k cíli nepřímou metodou, která lze realizovat dvěma způsoby. V případě zpětné titrace se ke stanovované látce přidá v nadbytku známé množství roztoku činidla a po proběhnutí reakci se ztitruje jeho nespotřebované množství. U nepřímých titrací se stanovuje reakční produkt stanovované látky s pomocným činidlem přidaném v nadbytku [17].

2.3 Acidobazické reakce

Pojmy kyseliny a zásady charakterizuje řada teorií [20]. Věnujme pozornost třem nejvýznamnějším:

Podle **Arrhenia** je kyselinou látka, která odštěpuje vodíkové kationty H^+ (tj. vodíkový atom bez elektronu) a zásada (báze) oštěpuje hydroxylové anionty (OH^-). Teorie je aplikovatelná pouze pro vodné roztoky a dovoluje měřit aciditu (pH) potenciometricky anebo pomocí barevných indikátorů fotometricky.

Broenstedtova teorie zahrnuje Arrheniovy představy, ale není omezena jen na vodná prostředí. Kyselina odštěpuje vodíkový kation a báze vodíkový kation váže. Acidita se měří potenciometricky i fotometricky, vyjadřujeme ji pomocí stupnice pH ve vodě a pomocí funkcí analogických funkcí pH v jiných rozpouštědlech.

Lewisova teorie je nejobecnější, podle ní je bází částice (molekula, ion) s nevazebným (volným) elektronovým párem (=donor elektronu, např. CH_3COO^-). Kyselina je částice s volným orbitalem schopným vázat volný elektronový pár (=akceptor, např. H^+ , ...). Tato teorie neumožňuje jednoduše potenciometricky měřit kvantitativní údaje o kyselosti, dovoluje pouze porovnávat aciditu roztoků pomocí barevných indikátorů. Mezi acidobazické reakce zahrnuje i procesy vedoucí ke vzniku komplexů [18].

Některé nesprávně zjednodušené vývody z Arrheniovy teorie mohou vést k mylným závěrům, např. bazicita vodného roztoku NaOH nebo octanu sodného bývá připisována iontům Na^+ avšak skutečnými bázemi v těchto roztocích jsou OH^- a CH_3COO^- , kdežto kationty alkalických kovů nejsou ani kyselinami ani bázemi. Nyní se budeme výlučně zabývat teorií Broenstedtovou. Je třeba uvažovat reakce částic v roztoku skutečně existujících. Např. mluvíme o vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové, avšak v roztoku se nevyskytují molekuly HCl nedisociované, ale pouze ve formě H_3O^+ a Cl^- iontů a tyto reagují. Podobně v roztoku hydroxidu sodného nejsou molekuly NaOH, ale ionty Na^+ a OH^- [18].

Při acidobazických reakcích je možné se na vodíkový kation dívat jako na vyměňovanou částici, která se uvolní z jedné kyseliny (kys_1) a je ihned vázána druhou bází (bas_2). Dvě báze (B , A^-) soutěží o hydratovaný vodíkový kation, což lze zapsat pomocí následujících schémat [18].



2.3.1 Acidobazické titrace

Základem acidobazických titrací jsou protolytické rovnováhy, při nichž dochází k výměně protonů mezi reagujícími částicemi [17]. Acidobazické titrace se podle charakteru titračních činidel tradičně dělí na acidimetrii a alkalimetrii. **Acidimetrie** je metoda, při které se jako titrační činidla používají odměrné roztoky kyselin a slouží ke stanovení zásad. Alkalimetrie je metoda, při které se jako titrační činidla používají odměrné roztoky zásad a slouží ke stanovení kyselin [19].

2.3.1.1 Acidimetrie

Nejčastěji používanými odměrnými roztoky v acidimetrii jsou roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové o koncentracích 0,05 až 0,1 mol.l⁻¹. Ředěním běžně dostupných koncentrovaných roztoků těchto kyselin, které nemají dostatečně přesně definovanou koncentraci, se připravují odměrné roztoky o přibližné koncentraci a jejich přesná koncentrace (titr) se pak stanovuje pomocí základních látek. Pod pojmem základní látka se v odměrné analýze rozumí látka, která vyhovuje těmto požadavkům:

- musí být snadno dostupná ve vysoké čistotě, případné nečistoty nesmí převyšovat 0,1 % a musí být snadno zjištělné;
- její čistota a složení se nesmí měnit skladováním, např. nesmí být hygrokopická, nesmí samovolně reagovat se složkami vzduchu (kyslíkem, oxidem uhličitým);
- její titrace odměrným roztokem musí mít stechiometrický průběh a snadno a přesně indikovatelný konec;
- má být dobře rozpustná ve vodě;
- má mít co největší molární hmotnost, aby se snížila chyba způsobená vážením [19].

2.3.1.2 Alkalimetrie

Nejčastěji používanými odměrnými roztoky v alkalimetrii jsou roztoky alkalických hydroxidů o koncentracích 0,05 až 0,1 mol.l⁻¹. Lze je připravit rozpuštěním tuhých obchodních preparátů alkalických hydroxidů, které však i při vyšší deklarované čistotě

obsahují často jen kolem 90 % vlastního hydroxidů a zbytek mohou tvořit neurčitá množství vlhkosti a zejména uhličitanů. Titrační činidlo pak představuje směs silné a slabé zásady. Při stanovení silných kyselin nemusí být menší množství uhličitanu v odměrném roztoku na závadu, jestliže jeho titr stanovíme na stejný indikátor, jaký použijeme při vlastním stanovení. Konec titrace silné kyseliny se i v takovém případě projeví dostatečně velkou změnou na titrační křivce [19].

Při stanovení slabých kyselin způsobuje přítomnost uhličitanu v odměrném roztoku rozvleklost titrační křivky v okolí bodu ekvivalence a tím zvyšuje neurčitost při zjišťování konce titrace (slabá kyselina se zčásti titruje slabou zásadou). V takových případech musíme použít odměrný roztok NaOH prostý uhličitanu, který připravujeme nejčastěji z koncentrovaného 50% roztoku NaOH ředěním vodou, varem zbavenou CO₂. Využívá se přitom skutečnost, že Na₂CO₃ je v tak koncentrovaném roztoku NaOH prakticky nerozpustný a lze jej jako tuhounerzpuštěnou fází oddělit od roztoku obsahujícího pouze NaOH. Po zředění je třeba takto připravený odměrný roztok prostý uhličitanu chránit před vzdušným CO₂. Je tedy zřejmé, že koncentrace odměrných roztoků hydroxidů připravených jakýmkoliv způsobem je jen přibližná a vždy je třeba stanovit jejich titr [19].

2.3.2 Titrační křivka

Titrační křivka je matematické nebo grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované při titraci na objemu přidaného titračního činidla, popř. na vytitrovaném podílu stanovované látky. Vytitrovaný podíl definujeme vztahem

$$a = n(X)_z / n(X)_c \quad (3)$$

kde $n(X)_z$ je látkové množství stanovované látky X, které už zreagovalo s titračním činidlem, a $n(X)_c$ je celkové látkové množství stanovované látky původně přítomné v roztoku. Na začátku titrace je $a=0$, v bodě ekvivalence $a=1$. Jestliže látka X reaguje s titračním činidlem T např. ve stechiometrickém poměru 1:1, platí dále

$$n(X)_z = n(T) = c(T) \cdot V(T) \quad (4)$$

$$n(X)_c = n_E(T) = c(T) \cdot V_E(T) \quad (5)$$

kde $c(T)$ je koncentrace titračního činidla, $n(T)$ a $V(T)$ látkové množství nebo objem dosud přidaného činidla, $n_E(T)$ a $V_E(T)$ celkové látkové množství nebo objem titračního činidla, které jsou potřebné k dosažení bodu ekvivalence. Rovnice 3 se dá s použitím vztahů 4 a 5 vyjádřit jako

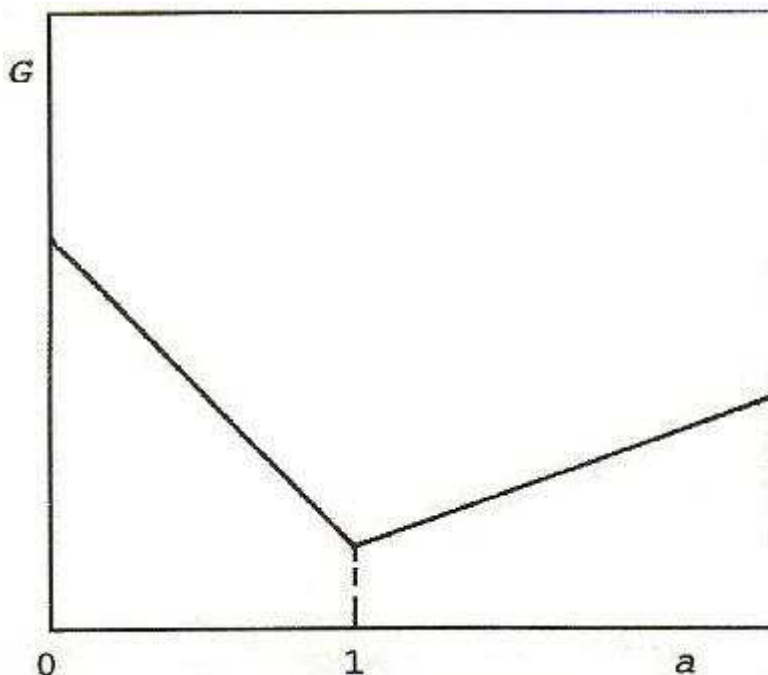
$$a = V(T) / V_E(T) \quad (6)$$

Některé veličiny, pomocí kterých sledujeme průběh titrací, jsou úměrné rovnovážným koncentracím složek reakčního systému. Platí to například pro vodivost při konduktometrických titracích nebo absorbanci při fotometrických titracích. Potom reakce mezi stanovovanou látkou X a činidlem T za vzniku reakčního produktu P ovlivňuje hodnotu sledované veličiny Y úměrně koncentracím složek reakčního systému podle vztahu

$$Y = k_X \cdot c(X) + k_T \cdot c(T) + k_P \cdot c(P) \quad (7)$$

kde k_X , k_T , k_P jsou konstanty úměrnosti. Jestliže změny koncentrací některých složek neovlivňují hodnotu veličiny Y, vztah 7 se zjednoduší [19].

Příklad lineární titrační křivky představuje záznam modelové konduktometrické titrace uvedený na obr. 4. Je zřejmé, že při zreagování veškeré stanovované látky ($a=1$) dochází k náhlé změně směrnice, což umožňuje určení bodu ekvivalence [19].



Obr. 4: Titrační křivka při konduktometrické titraci silné kyseliny HCl silnou zásadou NaOH (převzato z [19]).

2.3.3 Neutralizační reakce

Při odměrné neutralizační analýze sledujeme změny pH roztoku v průběhu reakce kyseliny a zásady [21]. Neutralizační reakce je obecně vztah mezi kyselinou a zásadou podle reakce:



Oxoniové ionty H_3O^+ pochází ze stanovované kyseliny, např. $(\text{COOH})_2$, hydroxidové ionty OH^- představují titrační činidlo např. NaOH. Reakcí těchto dvou určitých látek můžeme zapsat úplnou rovnici:

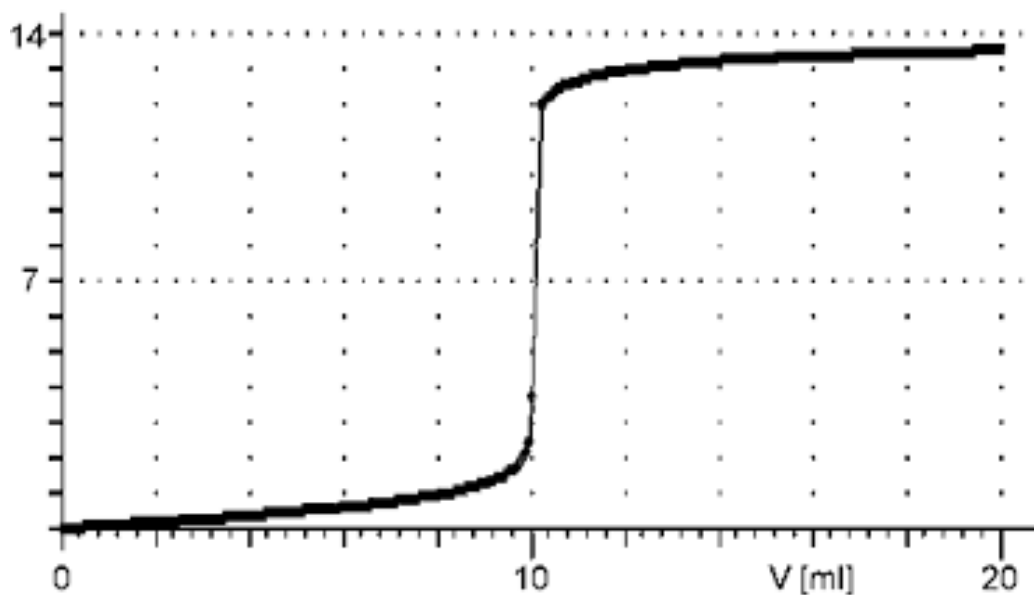


Změnu pH v závislosti na objemu přidávaného odměrného roztoku znázorňujeme titrační křivkou [21].

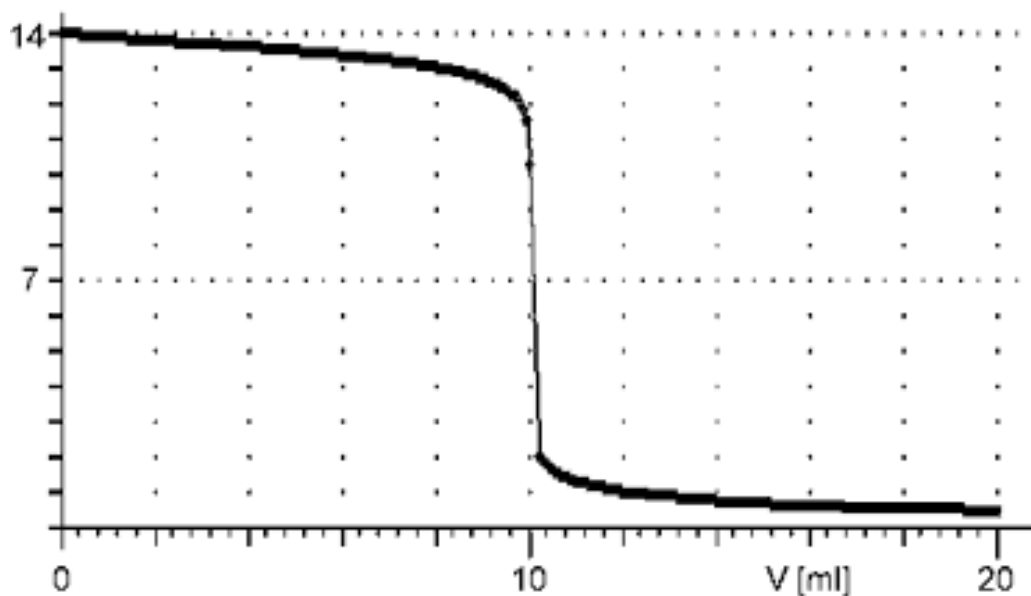
Při neutralizační odměrné analýze rozlišujeme 4 základní typy reakcí mezi jednosytnou kyselinou a zásadou:

- reakce silné kyseliny se silnou zásadou (obr. 5, 6)
- reakce silné kyseliny se slabou zásadou (obr. 7)
- reakce slabé kyseliny se silnou zásadou (obr. 8)
- reakce slabé kyseliny se slabou zásadou (obr. 9, 10) [21]

V případě titrace silné kyseliny silnou zásadou je titrační křivka charakteristická velmi strmým skokem v těsném okolí bodu ekvivalence po počátečním velmi pomalém růstu pH. Bod ekvivalence leží při $\text{pH} = 7$ a změna pH vzhledem k přidavku odměrného roztoku je extrémně veliká (obr. 5) [21]. Pro titraci silné zásady silnou kyselinou je průběh obdobný s tím, že namísto nárůstu hodnot pH dochází k poklesu (obr. 6).

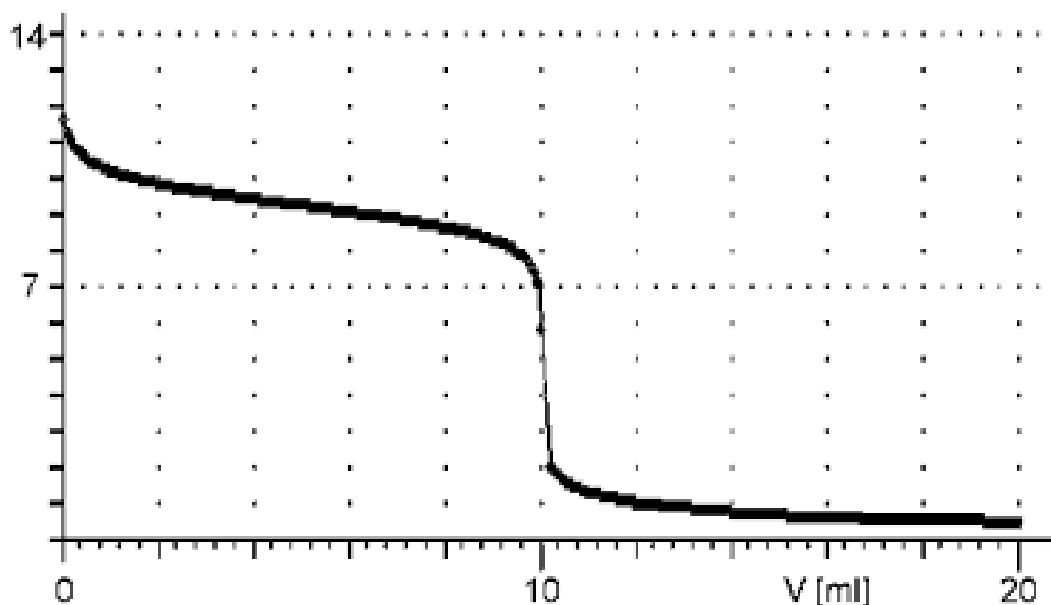


Obr. 5: Reakce silné kyseliny se silnou zásadou (převzato z [21]).

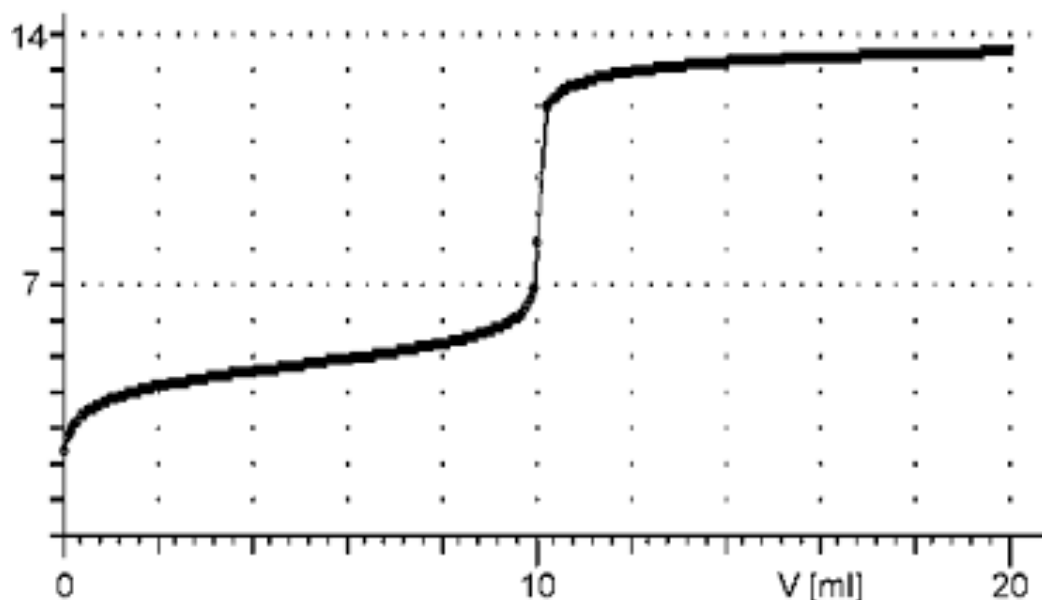


Obr. 6: Reakce silné zásady se silnou kyselinou (převzato z [21]).

Průběh titrační křivky pro stanovení slabé zásady silnou kyselinou ukazuje obr. 7. Titrační křivka začíná v méně zásadité oblasti, než je tomu u silných zásad, a je charakteristická menší změnou pH v okolí bodu ekvivalence, nicméně tato změna je opět relativně strmá. Průběh opačné titrace – stanovení slabé kyseliny silnou zásadou – je znázorněn na obr. 8. Začátek titrační křivky v porovnání s titrací silné kyseliny je při vyšších hodnotách pH a titrační křivka je opět charakteristická menší změnou pH v okolí bodu ekvivalence, zcela analogicky s předchozím případem [21].

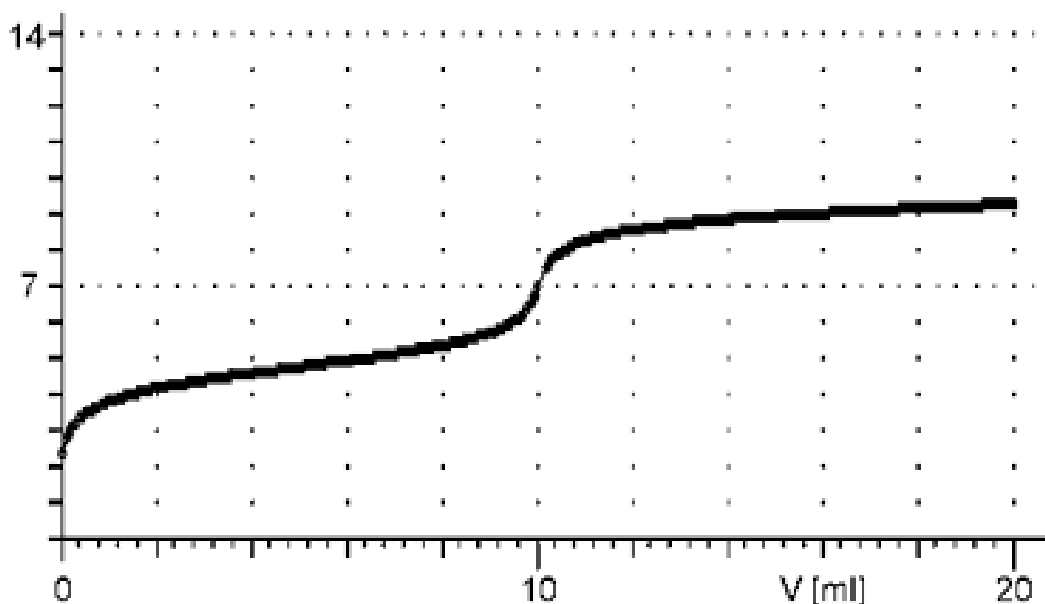


Obr. 7: Reakce slabé zásady se silnou kyselinou (převzato z [21]).

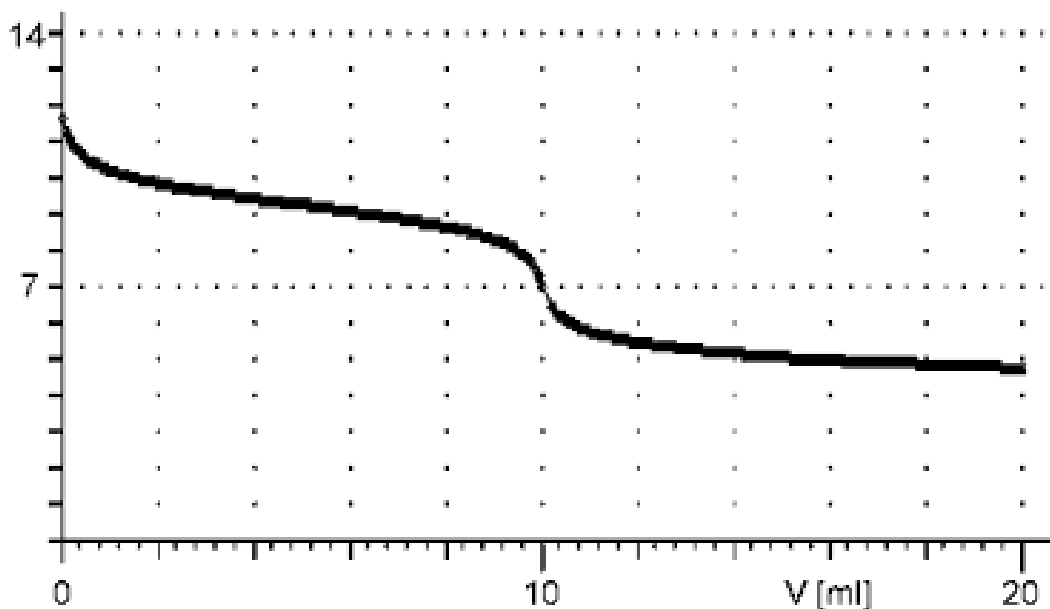


Obr. 8: Reakce slabé kyseliny se silnou zásadou (převzato z [21]).

Při titracích slabých kyselin slabou zásadou a naopak je změna pH v okolí bodu ekvivalence velice pozvolná a na titrační křivce se objeví pouze nepatrný skok (obr. 9, 10). V porovnání s reakcí silné kyseliny se silnou zásadou se hodnota pH na začátku titrace prudce změní; toto lze pozorovat už i v případě titrace slabé kyseliny silnou zásadou, případně titrace opačné (obr. 7, 8). Titrace slabých kyselin slabými zásadami (a naopak) nemají praktické uplatnění [21].



Obr. 9: Reakce slabé kyseliny se slabou zásadou (převzato z [21]).



Obr. 10: Reakce slabé zásady se slabou kyselinou (převzato z [21]).

2.4 Potenciometrie

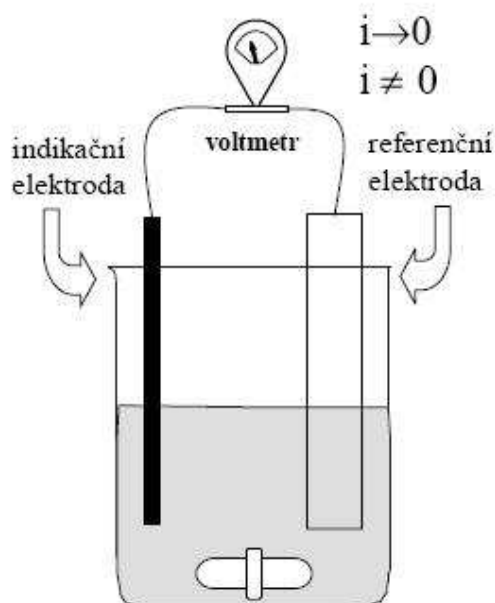
2.4.1 Princip potenciometrie

Potenciometrie je metoda určení bodu ekvivalence, která využívá skutečnosti, že potenciál indikační elektrody se mění v závislosti na složení roztoku, do kterého je elektroda ponořena. Není možné přímo změnit potenciál jediné elektrody, dovedeme změřit pouze rozdíl potenciálů dvou elektrod. Proto k měrné (indikační) elektrodě do roztoku přidáváme ještě elektrodu srovnávací (referenční). Schéma článku pro potenciometrickou titraci je znázorněno na obr. 11; vlastní potenciometrická měření jsou prováděna v bezproudém stavu [22]. Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci sledované látky, zatímco potenciál srovnávací elektrody je konstantní. Rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky. Potenciál elektrody E počítáme pomocí Nernstovy rovnice

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}} \quad (10)$$

kde R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), T termodynamická teplota, F Faradayova konstanta ($F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) a a_{ox} a a_{red} představují aktivitu oxidované nebo redukované formy. Standardní elektrodový potenciál E° je roven potenciálu, který by elektroda měla při jednotkovém poměru aktivit komponentů účastnících se elektrodového děje [23].

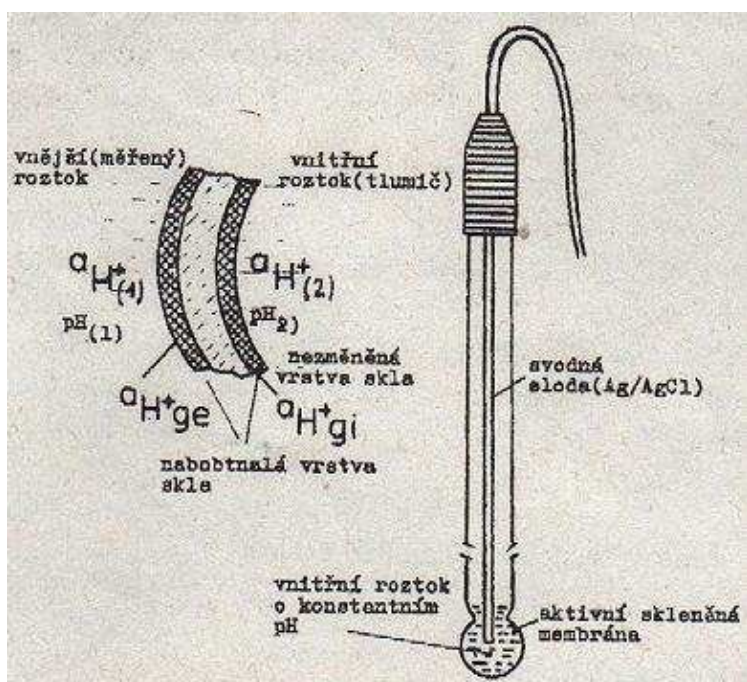
Jedním z nejčastějších příkladů potenciometrických titrací je měření hodnot pH s použitím skleněné elektrody. Aciditu vodných roztoků vyjadřujeme pomocí stupnice pH. Definice říká, že pH je záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů [22].



Obr. 11: Schéma potenciometrie (převzato z [18]).

2.4.2 Skleněná elektroda

Oddělují-li hydratované membrány ze speciálního skla dva roztoky o různé aktivitě hydroxoniových iontů, vzniká na rozhraní membrána-roztok potenciálový rozdíl. Elektrochemická membrána tvoří baničku, která je natavena na trubičce z chemicky odolného skla. Je naplněna jedním roztokem (vnitřním roztokem) o konstantní aktivitě hydratovaných protonů (např. roztok tlumiče nebo $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$) a zajišťuje konstantní hodnotu potenciálu na vnitřní stěně baničky i konstantní potenciál svodné elektrody druhého druhu (obr. 12) [7, 24].

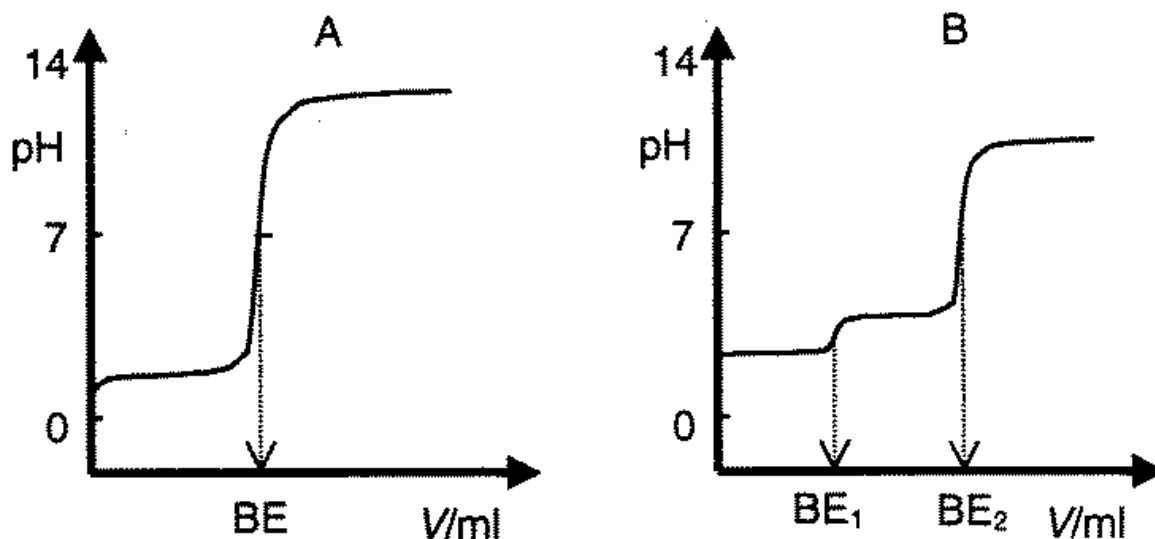


Obr. 12: Skleněná elektroda pro měření aktivity solvatovaných vodíkových iontů (převzato z [24]).

2.4.3 Potenciometrické titrace

Při potenciometrických titracích se bod ekvivalence stanoví měřením změn rozdílu potenciálů mezi dvěma elektrodami (indikační elektrodou a srovnávací elektrodou nebo dvěma indikačními elektrodami) ponořenými do titrovaného roztoku v závislosti na množství přidávaného odměrného roztoku [22].

Potenciometricky můžeme objektivně vyhodnotit bod ekvivalence z potenciometrické křivky. Pro neutralizační titrace volíme skleněnou elektrodu. Potenciometrické titrační křivky mají typický esovitý průběh. Jak vidíme na příkladu neutralizačních titrací (obr. 13), odpovídá bod ekvivalence inflexnímu bodu křivky. S výhodou lze využít derivačních křivek, ve kterých přechází inflexní bod u první derivace v nulovou hodnotu. Podobný esovitý průběh mají i potenciometrické titrační křivky srážecích, komplexometrických i redoxních titrací [23].



Obr. 13: Alkalimetrické titrační křivky, A – titrace kyseliny chlorovodíkové hydroxidem sodným, B – titrace směsi kyseliny octové a chlorovodíkové hydroxidem sodným (převzato z [23]).

2.5 Konduktometrie

2.5.1 Princip konduktometrie

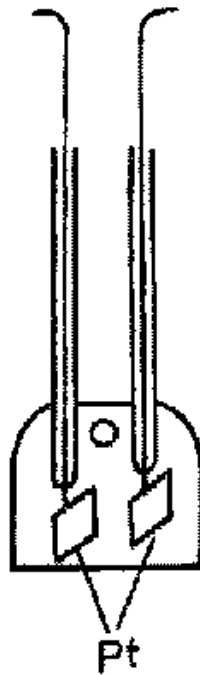
Při konduktometrických titracích sledujeme závislost elektrické vodivosti roztoků na přidávku titračního činidla a vyhodnocujeme konduktometrickou titrační křivkou. V přímé konduktometrii změříme vodivost roztoků a pomocí kalibrační křivky zjistíme odpovídající koncentraci. Přímá konduktometrie se hodí pro stanovení koncentrace jediného elektrolytu v roztoku. Kalibrační křivky jsou lineární pro malý rozsah koncentrací, jejich zakřivení při větších rozsazích koncentrací souvisí s nekonstantností aktivitních koeficientů v dané oblasti [22].

Vodivost (konduktance) G vyjadřuje schopnost elektrolytu vést elektrický proud. Je definována jako převrácená hodnota elektrického odporu (rezistance) R . Její jednotkou je *Siemens S* [23].

$$G = \frac{1}{R} \quad (11)$$

Vodivost roztoku závisí na koncentraci elektricky nabitých částic, na velikosti jejich náboje a na jejich pohyblivosti [22].

Vodivostní měření provádíme pomocí vodivostní cely (vodivostní nádoby), která je ponořena v měřeném roztoku. Většinou jde o skleněnou nebo plastovou trubici, kterou umístíme do měřeného roztoku tak hluboko, aby byly ponořeny elektrody. Elektrody uvnitř trubice jsou zhotoveny nejčastěji z platiny, titanu, grafitu nebo pozlaceného niklu [23]. Naměřená hodnota závisí na vodivosti roztoku, ale také na ploše elektrod, vzdálenosti těchto elektrod od sebe a na poloze těchto elektrod vůči okraji roztoku. S elektrodami blízko stěny nádoby nebo blízko povrchu roztoku naměříme menší vodivost než s elektrodami uprostřed téhož roztoku. Vodivost roztoků závisí na teplotě [22].

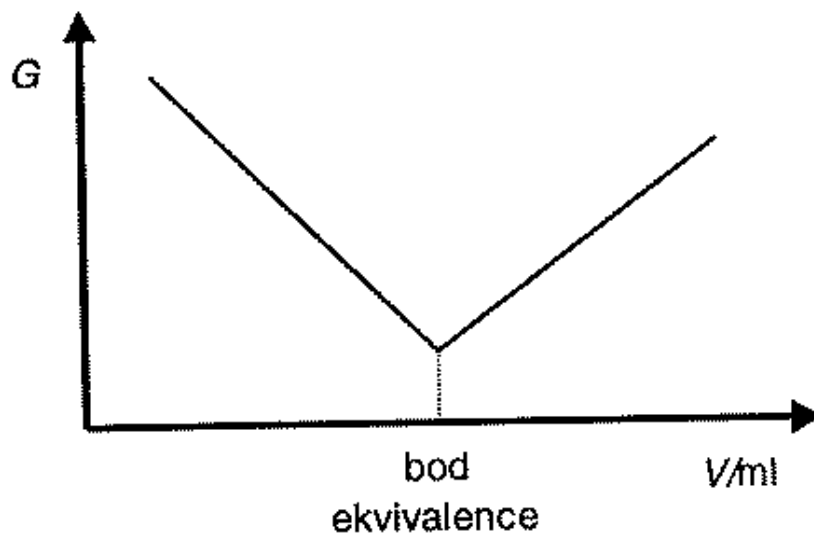


Obr. 14: Jednoduchá vodivostní cela z platinových elektrod (převzato z [7]).

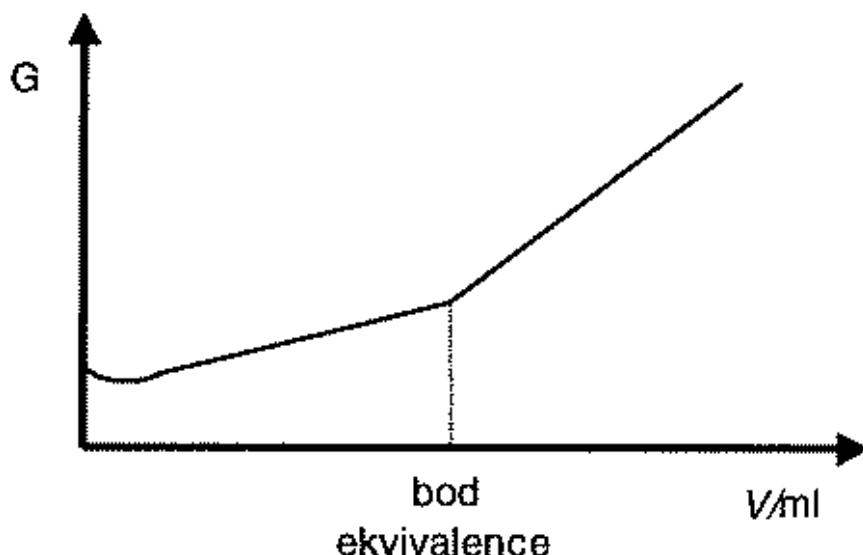
2.5.2 Konduktometrické titrace

Během titrace lze měřit vodivost titrovaného roztoku [22]. Změna vodivosti během titrace je vyvolaná buď výměnou jednoho iontu o určité pohyblivosti za ion jiný s odlišnou pohyblivostí při nezměněné celkové koncentraci iontů nebo změnou celkové koncentrace iontů [23].

Konduktometrické sledování titrace má smysl tehdy, jestliže během ní dochází k výrazným změnám vodivosti před nebo za bodem ekvivalence. Proto se uplatňuje zejména u neutralizačních titrací, kde nastávají výrazné koncentrační změny velmi vodivých oxoniových a hydroxidových iontů. Konduktometrické titrační křivky neutralizačních titrací mají průběh závislý na síle příslušné kyseliny nebo zásady (obr. 15, 16) [23].



Obr. 15: Konduktometrická titrační křivka titrace silné kyseliny silnou zásadou (převzato z [23]).



Obr. 16: Konduktometrická titrační křivka titrace slabé kyseliny silnou zásadou (převzato z [23]).

2.6 Vazebný protion v teorii polyelektrolytů

Polyion je polymer složený z opakujících se ionizovaných jednotek. Roztok polyelektrolytu obsahuje sůl složenou z polyiontu a ionty (např. sodné či hořečnaté kationty). Hlavní rozdíl mezi vodným roztokem polyelektrolytu a roztokem nízkomolekulárního elektrolytu spočívá v klasifikaci elektrolytů na silné a slabé. Zředěný vodný roztok octanu sodného obsahuje pouze disociované ionty, zatímco v případě sodné soli polyakrylové kyseliny je podstatná část odpovídajících sodných iontů vázána na polyakrylátový polyanion ve formě iontových párů. V typických případech nejsou protiionty vázané k polyiontu pomocí kovalentních vazeb [25-28]. Protiionty přechází ze stavu volné hydratace do prostředí porušené hydratace [29]. Polyelektrolyty mohou být tedy klasifikovány jako slabé elektrolyty.

2.6.1 Aplikace polyelektrolytů potenciometrickou titrací

Byla navržena řada teorií popisujících acidobazické chování roztoků polyelektrolytů. V rámci Manningova modelu se předpokládá polyion ve tvaru nekonečného válce s rovnoměrně rozloženým nábojem na povrchu. Teorie odvozená pro tento model předpokládá úplnou kondenzaci protiiontů na polyion při překročení kritické hustoty náboje. Tato teorie byla úspěšně aplikována na analýzu titračních křivek slabých kyselin polyelektrolytů s proměnlivým zastoupením disociovatelných skupin v prostředích o různé iontové síle [30, 31].

Průběh titračních křivek může být odvozen z analýzy rovnovážného procesu



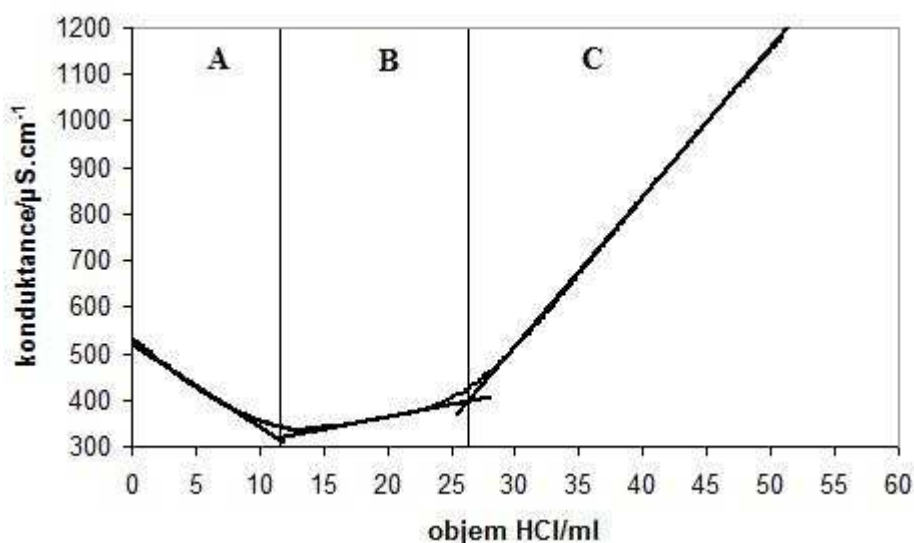
kde P^{-v} představují slabý polykyselinový řetězec s v titrovanými skupinami. Index v byl použit místo P^{-v} . V obecné teorii se předpokládá, že interakce mezi polyionty jsou zanedbatelné. Tento předpoklad vyplývá s opakovaným pozorováním zředěných roztoků, které účinkem koligativních vlastností polyelektrolytů jsou vždy nezávislé na molekulové hmotnosti [30].

2.7 Metoda Ray von Wandruszka

Riggle a von Wandruszka navrhli metody ke stanovení obsahu kyselých skupin v huminových látkách [32]. Při této metodě se vzorek rozpustí v nadbytku roztoku NaOH a titruje roztokem HCl. V úvodní části titrace dochází k prudkému poklesu vodivosti v důsledku poklesu koncentrace nadbytečných hydroxidových iontů. Jakmile je nadbytečný hydroxid ztitrován, lze pozorovat pozvolný nárůst vodivosti až do okamžiku, kdy je přidáno množství HCl ekvivalentní všem kyselým skupinám v systému. Poté další přídavky HCl vedou ke zvýšení iontů H^+ , které mají vysokou molární vodivost, a prudký nárůst měrné vodivosti.

Na obr. 17 je zachycen průběh titrace roztoku CMC-Na, ke kterému byl přidán nadbytek NaOH. Když byl tento roztok titrován HCl, vodivost prvně prudce poklesla a hydroxylový anion byl nahrazen chloridovým. Tomu odpovídá úsek A v obr. 17. Po překročení této meze byly hydroxidové ionty spotřebovány a hydroxoniové kationty postupně protonizovaly COO^- skupiny na $COOH$. V závislosti na iontové vodivosti jednotlivých složek, může docházet ke zvýšení nebo snížení vodivosti roztoku. Hodnota této veličiny byla zjišťována postupně s nárůstem, kdy iontová vodivost chloridových iontů byla vždy vyšší než vodivost karboxylových (obr. 17, úseku B). Po úplné protonizaci karboxymethylcelulózy, přídavek HCl do roztoku vede ke zvyšování vodíkových a chloridových iontů, což se projeví prudkým nárůstem vodivosti (obr. 17, úsek C).

Křivky získané tímto způsobem poskytují nejen průměrnou vodivost karboxylových iontů v roztoku, ale po extrapolaci třech lineárních částí (A, B a C) a určení jejich průsečíků umožní stanovení obsahu kyselých skupin v látce (CMC, huminový materiál...).



Obr. 17: Konduktometrická titrační křivka roztok sodné soli CMC o $M = 700$ kD (v následující části označen jako vzorek 6a).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a chemikálie

Použité přístroje

- pH-meter Mettler Toledo Seven Muti, elektroda: skleněná r. T. Inlab 410
- konduktometer IntoLab WTW Cond 730, elektroda: grafitová WTW Tetra Con 325
- automatický titrátor Scott Titroline alpha plus

Použité chemikálie

- CMC Sigma Aldrich, a.s., DS = 0,9, ca 700 000, Německo
- CMC Sigma Aldrich, a.s., DS = 0,7, ca 90 000, Německo
- Na₂CO₃ p.a., Lachema, a.s., Brno, ČR
- NaOH p.a., LachNer, s.r.o., Neratovice, ČR
- NaCl p.a., LachNer, s.r.o., Neratovice, ČR
- HCl 35% p.a., LachNer, s.r.o., Neratovice, ČR

3.2 Manuál použitých přístrojů

Pro dané měření bylo nutné se seznámit s manuálem užívání konduktometru, pH-metru a automatického titrátoru. Nejsnáze byl ovládán pH-metr, který zůstal během celého měření nastaven stejně. Nastavení konduktometru bylo složitější a bylo prováděno pomocí instrukcí v manuálu. Automatický titrátor byl nastaven dle manuálu Scott Operating Instructions – TitrationUnit, kde byla navolena metoda-Ray s velikostí kapek 0,1 ml a toto nastavení zůstalo stejné pro celou dobu měření jednotlivých vzorků. Konduktometr byl nastavován podle manuálu WTW Intolab Cond 730, kde bylo nutné postupně nastavovat ukládání dat do konduktometru, přenesení dat do počítače a následný výmaz, aby nedošlo k přepsání dat.

3.3 Příprava vzorků

Pro stanovení obsahu karboxylových skupin pomocí Wandruszkovy metody jsme připravili sérii roztoků CMC-Na s přídavkem 0,01 M NaOH. Použili jsme dva různé vzorky CMC-Na o $M = 90$ kDa a $M = 700$ kDa. Vzorky byly doplněny do celkového objemu 100 ml destilovanou vodou a poté byly titrovány HCl o přibližné koncentraci $c = 0,0125$ M. Během titrace byly zaznamenávány hodnoty pH a vodivosti v pravidelných desetisekundových intervalech s velikostí přídavku $\Delta V = 0,1$ ml. Navážky a velikosti přídavek NaOH jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Přípravy jednotlivých vzorků vysokomolekulární a nízkomolekulární CMC pro měření pH a vodivosti

	m CMC (mg)	M (Da)	V NaOH (ml)
Vzorek č. 1a	11,17	700 000	5
Vzorek č. 2a	10,52	700 000	5
Vzorek č. 3a	11,65	700 000	5
Vzorek č. 4a	48,86	90 000	10
Vzorek č. 5a	51,98	90 000	25
Vzorek č. 6a	51,59	700 000	25

Poté jsme z každého vzorku CMC-Na připravili čtyři roztoky s přibližně stejnou koncentrací CMC-Na, které se od sebe lišily iontovou silou prostředí; ta byla nastavena pomocí chloridu sodného o různých koncentracích. Ke každému vzorku byly přidány 2 ml roztoku NaOH o koncentraci 0,1 M. Vzorky byly poté titrovány HCl o známé koncentraci a byly zaznamenávány pouze hodnoty pH. Vodivost těchto roztoků se v důsledku vysoké koncentrace chloridu sodného prakticky vůbec neměnila. Příklad kapky byl opět $\Delta V = 0,1$ ml za deset sekund. Označení a složení jednotlivých roztoků je uvedeno v tabulce 2.

Tabulka 2: Přípravy jednotlivých vzorků vysokomolekulární a nízkomolekulární CMC pro měření pouze pH hodnot

	m CMC (mg)	M (Da)	V NaOH (ml)	c NaCl (M)
Vzorek č.1b	50,64	90 000	2	0,5
Vzorek č. 2b	49,94	700 000	2	0,5
Vzorek č. 3b	50,53	90 000	2	0,1
Vzorek č. 4b	51,09	700 000	2	0,1
Vzorek č. 5b	49,95	90 000	2	0,05
Vzorek č. 6b	50,37	700 000	2	0,05
Vzorek č. 7b	50,64	90 000	2	0,01
Vzorek č. 8b	50,33	700 000	2	0,01

3.4 Ostatní příslušenství

Veškeré chemikálie byly váženy na analytických vahách s přesností 0,000 01 g. Před začátkem měření byly všechny vzorky důkladně promíchány pomocí magnetické míchačky za přítomnosti magnetického míchadla, aby došlo k dokonalému rozpuštění CMC ve vzorcích. Hodnoty pH a vodivosti byly zaznamenávány pomocí pH-metru a konduktometru v pravidelných desetisekundových intervalech a velikosti kapek 0,1 ml.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

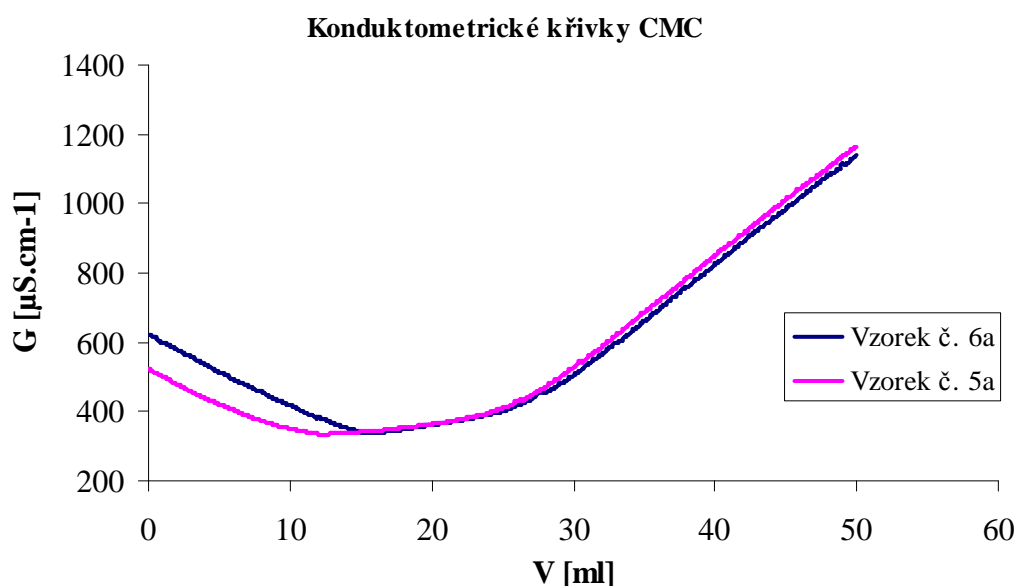
4.1 Wandruszkova metoda

Wandruszkova metoda byla použita pro všechny vzorky uvedené v tabulce 1. U vzorků označených 1a – 4a jsme však na konduktometrické křivce nepozorovali žádné plato, zřejmě z důvodu malého přídávku NaOH. Po zvýšení přídávku NaOH na 25 ml jsme obdrželi tvar křivky, který umožňuje stanovení obsahu kyselých skupin. Během titrací byla sledována závislost vodivosti na přídávku titračního činidla. Z titračních křivek v obr. 18 byly odečteny objemy, při kterých dochází ke změnám v průběhu křivky a z těchto objemů pak bylo možné určit množství karboxylových skupin v CMC. Tyto objemy byly určeny jako průsečíky přírůstek, jimiž jsme proložili jednotlivé větve (obr. 17). Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Z tabulky 3 je patrné, že nízkomolekulární CMC ($M = 90$ kDa) obsahuje více karboxylových skupin ve stejné navážce než vysokomolekulární vzorek CMC ($M = 700$ kDa). Titrační křivky pro tyto dvě látky jsou ukázány na obr. 18, v němž lze vidět, že šířka plata v případě vysokomolekulární CMC je mírně vyšší. Spolu se skutečností, že koncentrace odměrného roztoku HCl pro titraci tohoto vzorku byla vyšší než pro nízkomolekulární CMC, vede k získané hodnotě obsahu kyselých skupin téměř o čtvrtinu vyšší, než byla získána pro nízkomolekulární vzorek.

Tabulka 3: Hodnoty objemů, při nichž dochází ke změně směru konduktometrické křivky (V_1 , V_2), jejich rozdíl (ΔV) a obsah karboxylových skupin (x_{COOH}) ve studovaných vzorcích CMC. Ve sloupci m_{CMC} je uvedena navážka vzorků použitá k analýze.

	M (Da)	c_{HCl} (mol.dm^{-3})	V_1 (ml)	V_2 (ml)	ΔV (ml)	m_{CMC} (mg)	x_{COOH} (mmol.mg^{-1})
Vzorek č. 5a	90 000	0,013 79	15,7	27,7	12,0	51,98	3,183 5
Vzorek č. 6a	700 000	0,014 56	12,4	26,6	14,2	51,59	4,007 6



Obr. 18: Vodivostní křivky vysokomolekulární (vzorek č. 6a) a nízkomolekulární (vzorek č. 5a) CMC získané titrací kyseliny chlorovodíkové.

4.2 Stupeň substituce (DS)

Z množství karboxylových skupin v jednotkové navázce lze vypočítat hodnotu stupně substituce. Tato veličina udává poměr počtu navázaných karboxylových skupin a počtu stavebních jednotek. Teoreticky tedy může nabývat hodnot od nuly do tří. Hodnota stupně substituce tedy úzce souvisí s počtem karboxylových skupin ve vzorku. Tabulka 4 ukazuje průměrnou molární hmotnost jedné stavební jednotky (M_j) a průměrnou hmotnost vzorku připadající na jednu karboxylovou skupinu (M_{COOH}) pro různé hodnoty stupně substituce. Tyto tři veličiny jsou spolu v jednoduchém vztahu

$$M_{\text{COOH}} = \frac{M_j}{DS} \quad (13)$$

Hodnota hmotnosti připadající na jednu COOH skupinu ve vzorku je rovna převrácené hodnotě obsahu karboxylových skupin, pokud je tento vztah vyjádřen v mol.g⁻¹.

Tabulka 4: Molární hmotnosti pro jednotlivé stupně substituce

DS	M_j	M_{COOH}
0	162	0
0,1	167,8	1 678
0,2	173,6	868
0,3	179,4	598
0,4	185,2	463
0,5	191	382
0,6	196,8	328
0,7	202,6	289,4
0,8	208,4	260,5
0,9	214,2	238
1	220	220

Z hodnot uvedených v tabulce 4 byl sestrojen graf závislosti průměrné hmotnosti stavebních jednotek na stupni substituce (obr. 19). Z tohoto grafu je vidět, že křivka má lineární tvar a závislost se dá vyjádřit rovnicí

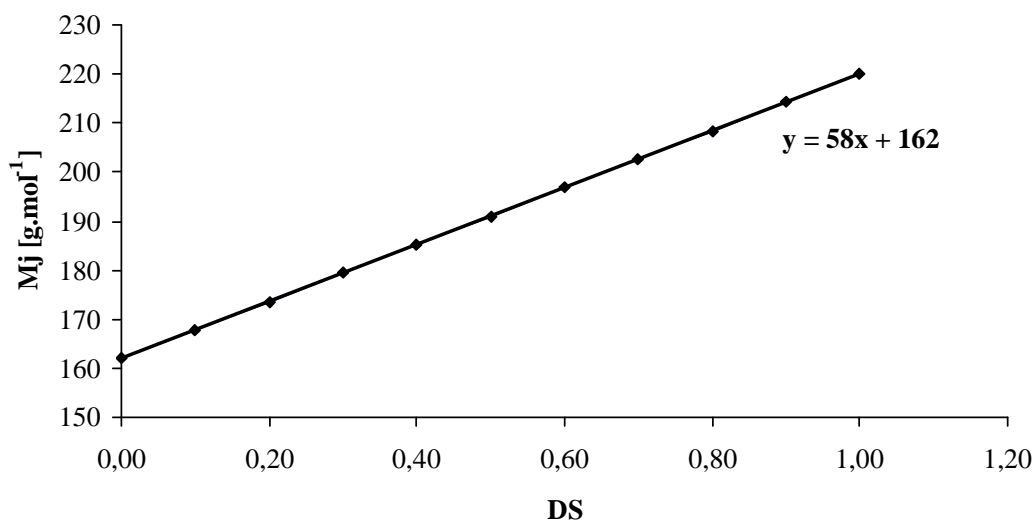
$$M_j = 58 \cdot DS + 162 \quad (14)$$

Z rovnice 14 mohou být vypočítány průměrné hmotnosti stavebních jednotek M_j a tyto mohou být dosazeny do vztahu 13, čímž se získá vztah mezi změřenou hodnotou obsahu karboxylových skupin (resp. hmotnosti připadající na jednu karboxylovou skupinu)

$$DS = \frac{162}{M_{\text{COOH}} - 58} \quad (15)$$

Pomocí této rovnice byly poté vypočítány stupně substituce pro naše vzorky č. 5a a 6a (tabulka 5).

Stupně substituce pro jednotkové hmotnosti



Obr. 19 Křivka zobrazující závislosti jednotkových hmotností na stupních substituce.

Tabulka 5: Vypočtené hodnoty stupňů substitucí pro vysokomolekulární a nízkomolekulární CMC

	ΔV (ml)	n_{HCl} (mmol)	m_{CMC} (mg)	M_{COOH} (g.mol ⁻¹)	DS
Vzorek č. 5a	12,0	0,165 5	51,98	314,1	0,63
Vzorek č. 6a	14,2	0,206 8	51,59	249,5	0,85

V této kapitole bylo zjišťováno, jestli vysokomolekulární a nízkomolekulární látky CMC, které měli uvedené na láhvi stupně substituce $DS = 0,9$ pro vysokomolekulární a $DS = 0,7$ u nízkomolekulární se shodují s vypočtenými hodnotami. Z tabulky 5 lze vidět, že hodnoty stupně substituce se přibližují hodnotám uvedených na láhvích. Rozdíl oproti deklarovaným hodnotám se pohybuje v řádech setin (tzn. jednotek procent). Rozdíly obdobné velikosti se však vyskytují i mezi hodnotami DS jednoho vzorku, pokud jsou určeny různými metodami (např. tabulka 1). S ohledem na stáří našich vzorků můžeme navíc předpokládat, že vzorky obsahují nezanedbatelné množství vlhkosti, což vede ke snížení hodnot x_{COOH} respektive zvýšení M_{COOH} a snížení stanoveného DS.

4.3 Titrace CMC v iontovém prostředí

Jedním z cílů práce bylo studovat vliv iontové síly prostředí na acidobazické chování roztoků karboxymethylcelulózy. Iontové prostředí bylo vytvořeno přidáním NaCl do roztoků nízkomolekulární a vysokomolekulární CMC.

Skutečnost, že roztoky obou vzorků sodné soli CMC, které byly k dispozici, měli hodnotu $pH \approx 8$, nás vedla k pochybám, zda jsou vzorky tvořeny skutečně sodnou solí, nebo zda neobsahují nezneutralizované karboxylové skupiny. Proto byla zjištěna zbytková kyselost a množství COOH skupin, které zůstaly v roztoku CMC po neutralizaci.

K určení této zbytkové kyselosti, jsme využili opět konduktometrických křivek, změřených pro vzorky 5a a 6a. Data pro tato stanovení jsou uvedena v tabulce 6. Hodnota objemu při prvním zlomu této křivky odpovídá situaci, kdy právě všechny nadbytečné hydroxidové ionty

byly vytitrovány odměrným roztokem HCl. Vzhledem ke skutečnosti, že známe přesné látkové množství NaOH, které jsme do roztoku přidali, je možné z porovnání této hodnoty ($n_1 = 0,2344 \text{ mmol} = 25 \text{ ml} \cdot 0,00937 \text{ M}$) a hodnoty získané ze spotřeby V_1 (hodnoty ve sloupci n_{NaOH} v tabulce 6) určit jejich rozdíl (Δn_{NaOH}), který odpovídá počtu nezneutralizovaných COOH skupin v jednotlivých vzorcích. Hodnoty ve sloupci Δn_{NaOH} odpovídají počtu nezneutralizovaných skupin, pokud jsme ke vzorkům přidávali 2 ml roztoku NaOH o $c = 0,0988 \text{ M}$. Sloupec V_{HCl} potom ukazuje hodnotu přidaného objemu HCl po okamžik, než začne retitrace vlastní karboxymethylcelulózy.

Tabulka 6: Zbytková kyselost a množství COOH skupin vysokomolekulární (vzorek č. 4b) a nízkomolekulární (vzorek č. 5b) CMC, které zůstaly v roztoku po neutralizaci

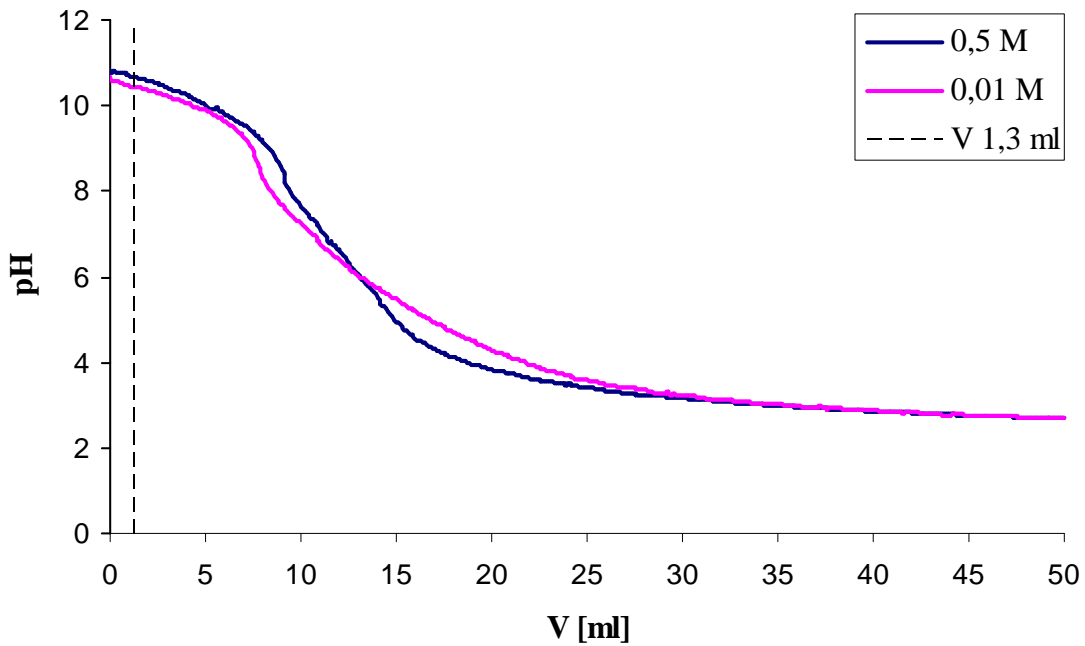
	M (kDa)	V₁ (ml)	c_{HCl} (mol.l-1)	n_{NaOH} (mmol)	Δn_{NaOH} (mmol)	Δn_{2 NaOH} (mmol)	V_{HCl} (ml)
Vzorek č. 4b	90	12,4	0,01456	0,1805	0,0539	0,1438	3,7
Vzorek č. 5b	700	15,7	0,01379	0,2165	0,0179	0,1798	1,3

V obou studovaných vzorcích bylo stanoveno aspoň nepatrné množství zbytkové kyselosti. U roztoku vysokomolekulárního byla zbytková kyselost větší, zřejmě vlivem většího obsahu COOH než u nízkomolekulárního vzorku. Je otázkou, zda nezneutralizované kyselé skupiny ve vzorcích vznikají degradací v průběhu času, či zda mají původ při výrobě.

Potenciometrické titrační křivky nízkomolekulární CMC v prostředí o iontové síle $I = 0,5 \text{ M}$ a $I = 0,01 \text{ M}$ pro nízkomolekulární vzorek CMC jsou znázorněny na obr. 20, pro vysokomolekulární na obr. 21. Objem přidaného roztoku HCl odpovídající nezneutralizovaným COOH skupinám v původních vzorcích je v těchto grafech znázorněn svislou čerchovanou čarou; tyto body je možné považovat za pravý začátek titračních křivek.

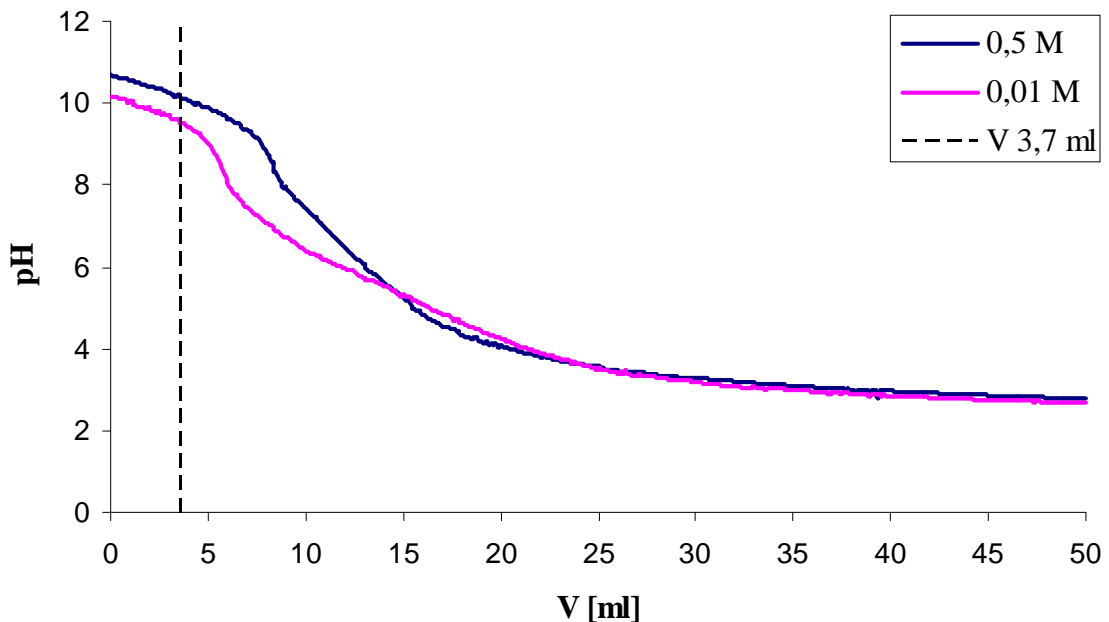
Z potenciometrického stanovení vyplývá, že v obou případech při vyšších hodnotách iontové síly prostředí mají roztoky vyšší hodnotu pH na počátku titrace (v porovnání s nižší iontovou silou). V průběhu titrace se obě křivky protnou. Vzhledem k tomu, že při titraci jsme přidávali do systému roztok HCl o přibližné koncentraci $c = 0,0125 \text{ M}$, u kterého však nebyla iontová síla nastavena pomocí NaCl na hodnotu odpovídající titrovanému roztoku, docházelo v průběhu experimentu k postupnému snižování hodnoty iontové síly. Získané křivky jsme proto dále hlouběji neinterpretovali. Navíc titrace byly prováděny s přídatkem v intervalu 10 s, přičemž pro získání kvalitních dat v systémech obsahujícím polymery jsou doporučovány přídatky pomalejší.

Nízkomolekulární CMC



Obr.20: Potenciometrické křivky pro titraci roztoků nízkomolekulárního vzorku sodné soli CMC při dvou různých hodnotách iontové síly. Svislá čára značí posunutí objemu o 1,3 ml.

Vysokomolekulární CMC



Obr. 21: Potenciometrické křivky pro titraci roztoků vysokomolekulárního vzorku sodné soli CMC při dvou různých hodnotách iontové síly. Svislá čára značí posunutí objemu o 3,7 ml.

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium acidobazického chování vodných roztoků karboxymethylcelulózy. Toto chování bylo studováno pomocí acidimetrických titrací roztoků sodné soli CMC s přídavkem hydroxidu sodného s potenciometrickou a/nebo konduktometrickou indikací. Z výsledků titrací byl stanoven obsah karboxylových skupin v jednotlivých vzorcích a z něj stanoven stupeň substituce. Pro určení těchto hodnot byla použita modifikovaná metoda Riggleho a von Wandruszky, která byla původně navržena ke stanovení obsahu kyselých skupin v huminových látkách. U obou studovaných vzorků byla nalezena hodnota stupně substituce nižší v porovnání s deklarovanou hodnotou. Pozorované rozdíly je možné vysvětlit stářím vzorků a obsahem vzdušné vlhkosti. Rozdíly jsou navíc srovnatelné velikosti jako rozdíly mezi jednotlivými jinými technikami používanými ke stanovení stupně substituce (NMR, HPLC hydrolyzátu...). Nespornou výhodou metody Riggleho a von Wandruszky je poměrně nízká cena přístrojového vybavení a rychlost a jednoduchost stanovení. Mimoto tato metoda umožňuje stanovit i poměr zneutralizovaných a nezneutralizovaných karboxylových skupin ve vzorcích (zbytkovou kyselost).

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Ducháček, V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005, ISBN 80-7080-241-3.
- [2] Šňupárek, J.: *Úvod do chemie a technologie polymerů*, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 2006, ISBN 80-7194-863-2.
- [3] Vandamme, E. J., De Baets, S., Steinbüchel, A.: *Biopolymers – Volume 6 – Polysaccharides II – Polysaccharides from Eukaryotes*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN 3-527-30227-1.
- [4] EMULGÁTORÝ.cz: *Karboxymethylcelulóza* [online]. 2008 [cit. 2010-3-3]. Dostupný z: <<http://www.emulgatory.cz/seznam-ecek?prisada=E466>>.
- [5] David, J.: *Syntéza polyurethanových pěn modifikovaných přírodními látkami*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2007.
- [6] Volka, K., et al.: *Analytická chemie I*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská, Praha 1995, ISBN 80-7080-245-6.
- [7] Sommer, L., et al.: *Základy analytické chemie II*, 1. vydání, Brno: VUTIUM, 2000. 347 p. ISBN 80-214-1742-0.
- [8] Krässig, H. A.: *Cellulose – structure, accessibility and reactivity*. Amsterdam: Gordon & Breach, 1993.
- [9] Kodíček, M.: *Celulosa*. From *Biochemické pojmy: výkladový slovník* [online]. Praha: VŠCHT, 2007 [cit. 2010-03-04]. Dostupný z: <http://www.vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=celulosa>.
- [10] Wikipedia, The free Encyclopedia.: *Carboxymethyl cellulose* [online]. 2010 [cit. 2010-03-04]. Dostupný z: <http://www.en.wikipedia.org/wiki/Carboxymethyl_cellulose>.
- [11] Chaplin, M.: *Water structure and science – Carboxymethylcellulose* [online]. 2009 [cit. 2010-03-04]. Dostupný z: <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/hycmc.html>>.
- [12] Klemm, D., Schnabelrauch, M., Geschwend, G.: *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Naturwiss. R.* 34 (1985) 813.
- [13] Dahlgren, L., in: *Wood Cellulose*, Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A. (Eds.), Horwood Publ., Chichester (1987), p. 427.
- [14] Nicholson, M. D., Merritt, F. M. in: *Cellulose Chemistry – Its Application*, Th. Nevell, Zeronian, P., Haig, S. (Eds.), Horwood Publ., Chichester (1989), p. 363.
- [15] Feddersen, R. L., Thorp, S. N. in: *Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives*, 3rd ed., Whistler, R. L., BeMiller, J. N. (Eds.), Academic Press, San Diego, Boston, New York (1993), p. 537.
- [16] Käuper, P., Kulicke, W.-M., Horner, S., Saake, B., Puls, J., Kunze, J., Fink, H.-P., Heinze, U., Heinze, Th., Klotz, E.-A., Thielking, Koch, W. Angel.: *Makromol. Chem.* 260 (1998) 53.

- [17] Bartoš, M., Šrámková, J., Staněk, V., Renger, F., Kalous, J.: *Analytická chemie I*, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 2004, ISBN 80-7194-723-7.
- [18] Bartušek, M., Pazourek, J.: *Základy metod analytické chemie*, Pro bakalářské studijní programy [online]. [cit. 2010-03-13]. Dostupný z: <http://www.chemi.muni.cz/~analytika/bartusek_skripta.pdf>.
- [19] Volka, K., et al.: *Analytická chemie II*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská, Praha 1995, ISBN 80-7080-227-8.
- [20] Novák, J.: *Fyzikální chemie*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2005, ISBN 80-7080-559-5.
- [21] Blatská, V.: *Autorské systémy pro multimediální prezentaci učiva chemie*, Diplomová práce, Univerzita Hradec Králové, Fakulta pedagogická, Hradec Králové [online]. [cit. 2010-03-14]. Dostupný z: <<http://wwwedu.uhk.cz/titrace/ucebnice.html>>.
- [22] Bartušek, M.: *Úvod do elektroanalytických metod*, 1. vydání, Univerzita J. E. Purkyně v Brně, Fakulta přírodovědecká, Praha 1984.
- [23] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*, 2. vydání, Ostrava 2003, ISBN 80-86369-07-2.
- [24] Sommer, L.: *Teoretické základy analytické chemie III.*, 1. vydání, Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta, Brno 1995, ISBN 80-214-0660-7.
- [25] Magdelenat, H., Turq, P. and Chmela, M.: *Biopolymers*, 13, 1535 (1974).
- [26] Magdelenat, H., Turq, P., Tivant, P., Menez, R., Chemla, M. and Drifford, M.: *Biopolymers*, 18, 187 (1979).
- [27] Magdelenat, H., Turq, P., Tivant, P., Chemla, M., Menez, R. and Drifford, M.: *J. Chem. Educ.*, 55, 12 (1978).
- [28] Ander, P., Gangi, G. and Kowblansky, A.: *Macromolecules*, 11, 904 (1978)
- [29] Kielman, H. S., J. M. A. M. van der Hoeven, and Leyte, J. C.: *Biophys. Chem.*, 4, 103 (1976)
- [30] (a) Manning, G. S.: *J. Chem. Phys.*, 51, 924 (1969); (b) *ibid.*, 51, 3249 (1969).
- [31] Manning, G. S.: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 23, 117 (1972).
- [32] Riggle, J., R. von Wandruszka.: *Conductometric characterization of dissolved humic materials*, Department of chemistry, University of Idaho, Moscow, ID 83844-2343, USA, *Talanta* (2002) 521.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

CMC	Carboxymethyl cellulose (karboxymethylcelulóza)
CMC-Na	Carboxymethyl cellulose sodium salt (sodná sůl karboxymethylcelulózy)
DS	Degree of substitution (stupeň substituce)
DS _{CMC}	Degree of carboxymethylation (stupeň karboxymethylace)
HEC	Hydroxyethyl cellulose (hydroxyethylcelulóza)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (kapalinový chromatograf)
MC	Methylcellulose (methylcelulóza)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (nukleární magnetická rezonance)
PAC	Poly-anionic cellulose (poly-aniontová celulóza)