

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY PŘÍRODNÍ KOSMETIKY

SURFACTANTS OF NATURAL COSMETIC

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kamila Štumarová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Adam Jugl, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1990/2023 Akademický rok: 2023/24
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kamila Štumarová**
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Adam Jugl, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Povrchově aktivní látky přírodní kosmetiky

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracovat základní rešerši na téma přírodní kosmetiky se zaměřením na povrchově aktivní látky, které se v přírodní kosmetice používají.
2. Seznámit se s technikami charakterizující povrchově aktivní látky, například stanovení kritické micelární koncentrace a podobně.
3. Vybrat vhodné a dostupné povrchově aktivní látky.
4. Experimentálně stanovit vlastnosti vybraných povrchově aktivních látek.
5. Zhodnotit rešeršní i vlastní poznatky a porovnat získané výsledky jednotlivých povrchově aktivních látek mezi sebou.

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2024:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kamila Štumarová
studentka

Ing. Adam Jugl, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá studiem kritické micelární koncentrace (CMC) u pěti povrchově aktivních látek, které se lze využít pro výrobu produktů přírodní kosmetiky. Ze skupin neiontových, aniontových a amfoterních tenzidů byly vybrány Polysorbát 20 a 80, decyl glukosid, sulfátový ricinový olej a cocamidopropyl betain. Pro experimentální část práce byly zvoleny čtyři rozdílné metody, konkrétně se jednalo o Du Noüy kroužkovou tenziometrii, izotermální titrační kalorimetrii (ITC), ultrazvukovou spektroskopii s vysokým rozlišením (HR-US) a fluorescenční spektroskopii. Bylo zjištěno, že CMC všech vybraných tenzidů lze spolehlivě stanovit pomocí kroužkové tenziometrie a fluorescenční spektroskopie. Naopak z výsledků ultrazvukové spektroskopie nebylo ani v jednom případě možné vypočítat hodnotu CMC. Prostřednictvím ITC se povedlo stanovit kritickou micelární koncentraci pouze u sulfátového ricinového oleje. Celkově se ukázalo, že vybrané tenzidy vykazují unikátní a komplexní chování, které by mohlo být podrobněji prostudováno.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the study of critical micelle concentration (CMC) of five surfactants that can be used to produce natural cosmetic products. Polysorbate 20 and 80, decyl glucoside, sulfonated castor oil and cocamidopropyl betaine were selected from the groups of non-ionic, anionic, and amphoteric surfactants. Four different methods were chosen for the experimental part of the work, namely Du Noüy ring tensiometry, isothermal titration calorimetry (ITC), high resolution ultrasonic spectroscopy (HR-US) and fluorescence spectroscopy. It was found that the CMC of all selected surfactants could be reliably determined by ring tensiometry and fluorescence spectroscopy. In contrast, no CMC value could be calculated from the results of ultrasonic spectroscopy. Only the critical micelle concentration of sulfonated castor oil could be determined by ITC. Overall, it became apparent that the selected surfactants exhibit interesting and complex behaviour that could be studied in more detail.

KLÍČOVÁ SLOVA

kritická micelární koncentrace, povrchově aktivní látky, Du Noüy kroužková tenziometrie, izotermální titrační kalorimetrie, ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením, fluorescenční spektroskopie, Polysorbát 20, Polysorbát 80, decyl glukosid, sulfátový ricinový olej, cocamidopropyl betain

KEYWORDS

critical micelle concentration, surfactants, Du Noüy ring tensiometry, isothermal titration calorimetry, high resolution ultrasonic spectroscopy, fluorescence spectroscopy, Polysorbate 20, Polysorbate 80, decyl glucoside, sulfonated castor oil, cocamidopropyl betaine

CITACE

ŠTUMAROVÁ, Kamila. *Povrchově aktivní látky přírodní kosmetiky*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/156648>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Adam Jugl.

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.

.....
Kamila Štumarová

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří vedoucímu této bakalářské práce Ing. Adamu Juglovi, Ph.D. za cenné rady, milý přístup, trpělivost a velké množství času, které mi během zpracování této práce věnoval. Dále bych ráda poděkovala také Ing. Jitce Krouské, Ph.D. za pomoc s tenziometrií a rady u izotermální titrační kalorimetrie a Ing. Tereze Venerové, Ph.D. za pomoc při měření pomocí fluorescenční spektroskopie. V neposlední řadě patří velké poděkování mé rodině, která mě podporovala během celého studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	PŘÍRODNÍ KOSMETIKA	8
2.2	POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY POVOLENÉ PRO VÝROBU PŘÍRODNÍ KOSMETIKY	8
2.2.1	<i>Neiontové tenzidy</i>	8
2.2.1.1	Sorbitan monolaurát	8
2.2.1.2	Sorbitan monooleát	9
2.2.1.3	Decyl glukosid	9
2.2.2	<i>Iontové tenzidy</i>	9
2.2.2.1	Sulfátový ricinový olej	10
2.2.3	<i>Amfoterní tenzidy</i>	10
2.2.3.1	Cocamidopropyl betain	10
2.3	POVRCHOVĚ AKTIVNÍ LÁTKY	11
2.3.1	<i>Micely</i>	12
2.3.2	<i>Kritická micelární koncentrace</i>	13
2.3.3	<i>Povrchové napětí</i>	13
2.4	METODY STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE	14
2.4.1	<i>Kroužková tenziometrie</i>	14
2.4.2	<i>Izotermální titrační kalorimetrie</i>	15
2.4.3	<i>Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením</i>	16
2.4.4	<i>Fluorescenční spektroskopie</i>	17
2.4.4.1	Fluorescence	18
2.4.4.2	Perrin-Jablonského diagram	18
2.4.4.3	Stokesův posun	19
2.4.4.4	Pyren	20
2.4.4.5	Boltzmannův model	21
3	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	22
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1	CHEMIKÁLIE	25
4.2	PŘÍSTROJE	26
4.3	METODY A VYHODNOCENÍ	26
4.3.1	<i>Du Noüy kroužková tenziometrie</i>	26
4.3.1.1	Příprava vzorků	26
4.3.1.2	Průběh měření a vyhodnocení dat	27
4.3.2	<i>Izotermální titrační kalorimetrie</i>	27
4.3.3	<i>Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením</i>	28
4.3.4	<i>Fluorescenční spektroskopie</i>	28
4.3.4.1	Příprava vzorků	28
4.3.4.2	Průběh měření a vyhodnocení	29
5	VÝSLEDKY	30
5.1	MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ	30
5.2	SLEDOVÁNÍ TEPELNÝCH EFEKTŮ INTERAKCÍ MOLEKUL	31
5.3	MĚŘENÍ ULTRAZVUKOVÉ RYCHLOSTI A ULTRAZVUKOVÉHO ZESLABENÍ	33
5.4	SLEDOVÁNÍ INTENZITY FLUORESCENCE	34
6	DISKUZE	36

6.1	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE POMOCÍ KROUŽKOVÉ TENZIOMETRIE	36
6.2	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE PROSTŘEDNICTVÍM ITC	37
6.3	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE S VYUŽITÍM HR-US	38
6.4	STANOVENÍ KRITICKÉ MICELÁRNÍ KONCENTRACE FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPÍÍ	38
6.5	POROVNÁNÍ METOD	39
7	ZÁVĚR	41
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	42
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	49
10	PŘÍLOHY	52
10.1	TERMOGRAVIMETRIE	52
10.2	TENZIOMETRIE	54
10.3	IZOTERMÁLNÍ TITRAČNÍ KALORIMETRIE	57
10.4	ULTRAZVUKOVÁ SPEKTROSKOPIE S VYSOKÝM ROZLIŠENÍM	59
10.5	FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPIE	61

1 ÚVOD

Kosmetika je spojená s vývojem civilizované společnosti, proto je její využívání datováno nejméně třicet tisíc let do minulosti. První zmínky o používání kosmetiky pochází ze starověkého Egypta, kde se na její výrobu využívaly, např. med, mléko nebo včelí vosk. V průběhu 13. až 16. století docházelo k vývoji a objevování nových materiálů, které se následně používaly na výrobu kosmetiky a parfémů. Zároveň se prohlubovaly znalosti v oblasti destilace, díky čemuž se začal alkohol používat v parfémech a na výrobu různých tinktur. Zdokonalování destilační techniky v moderní době umožnilo používání esenciálních olejů, mýdel, tuků a dalších látek k výrobě kosmetiky. Díky novým technologickým postupům mezi lety 1980 až 1990 se v kosmetice začaly objevovat enzymy, vitamíny a antioxidanty, které se staly součástí zejména produktů proti vráskám.

V poslední době se lidé začali zajímat o složení kosmetických výrobků, čímž vzrostla poptávka po produktech obsahující především přírodní látky. Definice přírodní kosmetiky ovšem není v současné době jednotná vzhledem k tomu, že na evropské ani národní úrovni neexistuje legislativa, která by pravidla pro přírodní kosmetiku jasně vymezila. Lze nalézt různé certifikace přírodní kosmetiky, například od zahraničních asociací NATRUE a COSMOS nebo od české organizace KEZ o.p.s. Chemikálie do experimentální části této bakalářské práce byly vybrány podle kritérií, které stanovuje právě tato česká certifikace.

Vznik micel je podmíněn kritickou micelární koncentrací. Po překročení její hodnoty vznikají v roztoku z jednotlivých molekul tenzidu koloidní agregáty zvané micely. Kritická micelární koncentrace tenzidů, a tedy i tvorba micel je v kosmetice důležitá z několika důvodů. Primární funkcí povrchově aktivních látek v kosmetických přípravcích je odstraňování nečistot. Micely napomáhají k účinnému a šetrnému čištění. Nečistoty mají obecně hydrofobní povahu. Micely nečistotu obklopí a uzavřou ji do svého hydrofobního jádra, což umožní nenáročné odstranění nečistoty pomocí vody. Další vlastností micel je schopnost stabilizace emulzí kosmetických přípravků, čehož se využívá, např. v krémech. Pomocí micel lze vyrábět kosmetiku s přídavkem vitamínů, antioxidantů nebo esenciálních olejů. Tyto látky je možné uzavřít do jejich hydrofobního jádra. Povrchově aktivní látky také ovlivňují texturu, viskozitu a sensorické vlastnosti kosmetických produktů. Znalostí kritické micelární koncentrace je možné ovlivnit pěnivost produktu, jeho roztíratelnost nebo oplachovatelnost, což je žádoucí zejména u výrobků jako jsou krémy, gely či pěny.

Kritickou micelární koncentraci je možné stanovit několika různými metodami, přičemž každá z nich nabízí výhody v závislosti na charakteru studovaného tenzidu. Mezi tyto metody patří kupříkladu měření povrchového napětí, konduktometrie, fluorescenční spektroskopie, dynamický rozptyl světla, izotermální titrační kalorimetrie nebo potenciometrické titrace.

Cílem této bakalářské práce je seznámit se s technikami umožňující stanovení kritické micelární koncentrace a určit její hodnotu u vybraných tenzidů pomocí zvolených metod. Mezi studovanými látkami jsou zástupci neiontových, iontových a amfoterních povrchově aktivních látek, které jsou povoleny pro výrobu přírodní kosmetiky. Konkrétně je kritická micelární koncentrace stanovována u Polysorbátu 20 a 80, decyl glukosidu, sulfátového ricinového oleje a cocamidopropyl betainu. Tyto látky jsou studovány pomocí Du Noüy kroužkové tenziometrie, izotermální titrační kalorimetrie, ultrazvukové spektroskopie s vysokým rozlišením a fluorescenční spektroskopie.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Přírodní kosmetika

Produkty přírodní kosmetiky musí splňovat Standardy pro certifikaci kosmetických přípravků zpracované organizací KEZ o.p.s. (Kontrola ekologického zemědělství). Kosmetika s tímto označením využívá výlučně suroviny, které jsou šetrné k životnímu prostředí. Obsah těchto látek ve výrobku musí být alespoň 85 %. Vytvoření těchto standardů bylo reakcí na absenci legislativy určující kritéria pro přírodní kosmetiku. Certifikace má poskytovat ověřené informace o složení kosmetických přípravků.

Certifikovaná přírodní kosmetika (CPK) musí splňovat pravidla stanovená Standardy pro certifikaci přírodní kosmetiky. Při výrobě produktů CPK je nutno zajistit oddělení jejich výroby od výroby necertifikovaných produktů. Použitý obalový materiál by měl být z recyklovaných zdrojů nebo z materiálů, které lze opakovaně použít. Certifikovaná přírodní kosmetika nesmí obsahovat syntetická barviva, aromatické látky a některé konzervanty, silikony, ropné produkty, polymery kyseliny akrylové, látky, které prošly ionizujícím zářením, chemické UV filtry, geneticky modifikované materiály a jejich deriváty, a ethoxylované suroviny. [1]

2.2 Povrchově aktivní látky povolené pro výrobu přírodní kosmetiky

Povrchově aktivní látky použité pro výrobu produktů přírodní kosmetiky musí být biodegradabilní aerobním biologickým rozkladem alespoň ze 60 % a to do 28 dní. Povrchově aktivní látky lze použít v přípravcích, jejichž hlavním účelem je mytí a čištění vlasů, pokožky nebo sliznic, a přípravků určených pro tvarování nebo rozčesávání vlasů. [1]

2.2.1 Neiontové tenzidy

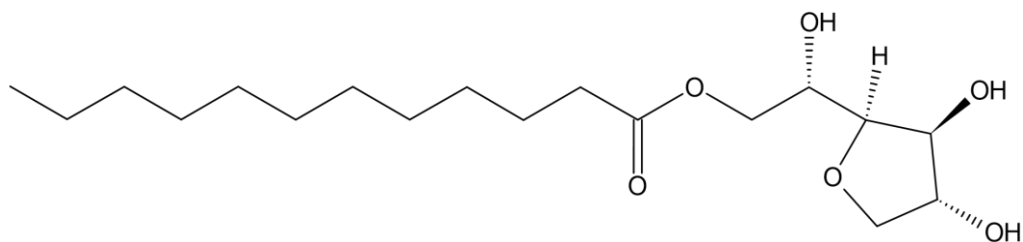
Neiontové tenzidy obsahují kovalentně vázaný kyslík nesoucí hydrofilní skupiny. Tento druh povrchově aktivních látek nemá elektrický náboj. Neiontové tenzidy vykazují lepší vlastnosti v kosmetických produktech než iontové povrchově aktivní látky. Neiontové povrchově aktivní látky jsou využívány v kosmetice pro rozpuštění olejů a vůní, nebo mohou být využity pro výrobu, např. dětských šampónů. Některé neiontové tenzidy nacházejí uplatnění kromě kosmetického průmyslu také ve farmaceutickém či potravinovém, jelikož vykazují velmi nízkou toxicitu. [2]

Z neiontových tenzidů mohou produkty přírodní kosmetiky obsahovat alifatické kyseliny a alkoholy, parciální estery sorbitolu a mastných kyselin, cyklické alkoholy, parciální estery glycerolu s mastnými kyselinami, glycerinsorbitanestery mastných kyselin a estery mastných kyselin a sacharidů včetně polyglyceridů. [1]

2.2.1.1 Sorbitan monolaurát

Estery sorbitanu jsou voskovité pevné látky nebo viskózní kapaliny, které se vyrábí reakcí sorbitanu s příslušnou mastnou kyselinou za zvýšené teploty. Většina esterů sorbitanu se používá v kosmetice jako emulgátory. Polární část molekuly tvoří struktura pětičlenného cyklického sorbitanu, zatímco ta nepolární je tvořena řetězcem mastné kyseliny. [3]

Sorbitan monolaurát (*obrázek 1*) známý také pod názvy Polysorbát 20 a Tween 20 je viskózní, olejovitá kapalina jantarové barvy [4]. V pevném stavu se jedná o kuličky, vločky nebo tvrdou voskovou hmotu [3]. Struktura Polysorbátu 20 je tvořena hydrofilní molekulou sorbitanu, na kterou je esterovou vazbou navázán zbytek kyseliny laurové, která tvoří hydrofobní část molekuly [5].

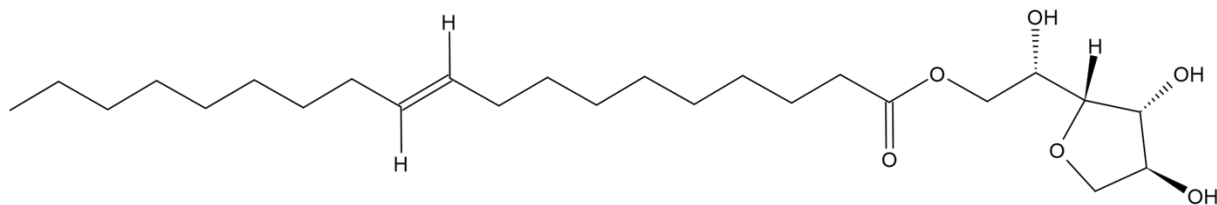


Obrázek 1: Struktura molekuly sorbitanu monolaurátu (Polysorbát 20).

Polysorbát 20 lze nalézt v pleťových vodách, tekutých mýdlech, vlasových kondicionérech, šamponech a ústních vodách. Polysorbát 20 je považován za jemný čistící prostředek nezpůsobující podráždění, který zároveň promašťuje a zklidňuje pokožku. [4] Sorbitan monolaurát plní v kosmetice funkci emulgátoru, stabilizátoru, změkčovadla a zahušťovadla [6].

2.2.1.2 Sorbitan monooleát

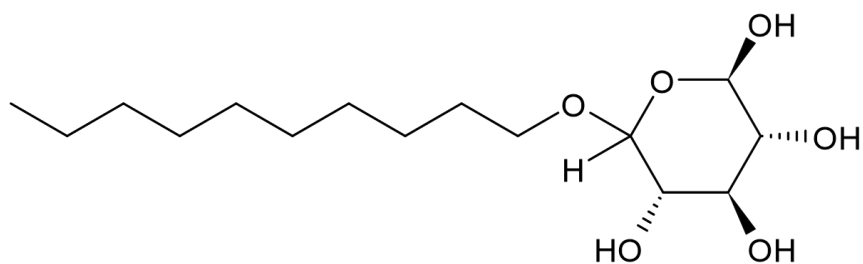
Sorbitan monooleát (obrázek 2), jinými názvy také Polysorbát 80 nebo Tween 80 je žlutá až jantarová viskózní kapalina. V pevném stavu tvoří kuličky, vločky nebo tvrdou voskovitou hmotu [3]. Polysorbát 80 se využívá pro jeho emulgační a stabilizační vlastnosti. Lze ho nalézt v mýdlech, detergentech, emulzích a smáčedlech. [7] Kromě použití v kosmetických produktech nachází uplatnění také v textilním a farmaceutickém průmyslu nebo při zpracování kovů [6].



Obrázek 2: Strukturní vzorec sorbitanu monooleátu (Polysorbát 80).

2.2.1.3 Decyl glukosid

Alkyl glukosidy se skládají z alkylových řetězců navázaných na molekule D-glykopyranosidu (obrázek 3). Délka alkylového řetězce se pohybuje v rozmezí 2 až 22 uhlíků. D-glykopyranosidy mohou obsahovat jednu, dvě nebo více molekul glukózy. Nejčastěji se jedná o viskózní kapaliny. V kosmetice se alkyl glykosidy využívají zejména jako povrchově aktivní látky. Nejpoužívanější látkou z této skupiny je decyl glukosid, který je používán pro výrobu dětské kosmetiky. [8]



Obrázek 3: Struktura molekuly decyl glukosidu.

2.2.2 Iontové tenzidy

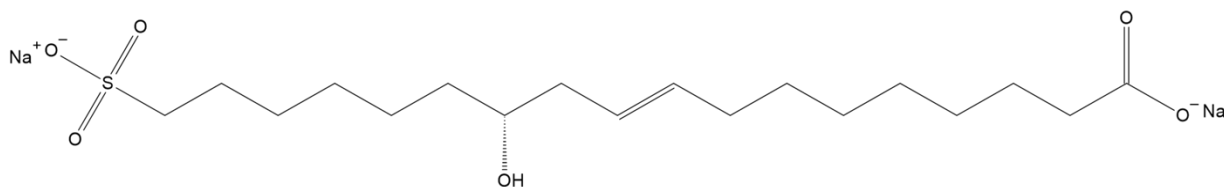
Iontové tenzidy se dělí na aniontové a kationtové. Použití kationtových tenzidů je v přírodní kosmetice zakázáno. Ze skupiny aniontových tenzidů je možné využívat mýdla, kromě mýdel s amonnou a hlinitou skupinou, nebo tenzidy, které mají základ cukerného charakteru. [1]

Hydrofilní část molekuly aniontového tenzidu nese záporný náboj. Stupeň nenasyčenosti vázané mastné kyseliny určuje rozpustnost látky ve vodě. Záporně nabitě povrchově aktivní látky vykazují vyšší povrchovou aktivitu. Tyto látky se využívají v prostředcích na odstranění kožního mazu a nečistot. Lze je také nalézt v mýdlech, šamponech, výrobcích na čištění obličeje, zubních pastách nebo v prostředcích na mytí nádobí. [2]

Mýdla jsou směsí vyšších mastných kyselin a alkalických kovů. Ve vodném roztoku tyto látky disociují na povrchově aktivní anionty mastných kyselin a neaktivní kationty alkalických kovů. K výrobě mýdel se využívají zejména nasycené mastné kyseliny s nerozvětveným řetězcem a počtem uhlíkových atomů v rozmezí 12 až 18. [9]

2.2.2.1 Sulfátový ricinový olej

Sulfátový ricinový olej (SCO z anglického názvu *sulfonated castor oil*, *obrázek 4*) taktéž známý pod názvy Turecký červený olej nebo pouze Turecký olej je jednou z nejstarších povrchově aktivních látek, která je využívána dodnes [10]. Turecký olej je směs sulfonovaných a nezreagovaných glyceridů s 18 uhlíkovými atomy ve své struktuře. Látka je využívána zejména kvůli její jednoduché a levné produkci. Dalšími výhodami sulfátového ricinového oleje jsou dobré smáčecí a emulgační vlastnosti. Sulfátový ricinový olej se vyrábí reakcí ricinového oleje s koncentrovanou kyselinou sírovou. Produktem reakce je zhruba 75% sulfátovaný ricinový olej. [11]



Obrázek 4: Vzorec sulfátového ricinového oleje.

Sulfátový ricinový olej je ve vodě rozpustný díky vysokému stupni sulfonace. V kosmetice nachází uplatnění při výrobě speciálních mycích prostředků, jako jsou například koupelové oleje. [12]

2.2.3 Amfoterní tenzidy

Molekula amfoterního tenzidu je navenek elektroneutrální, i když ve své struktuře obsahuje kladný i záporný náboj na hydrofilní skupině. Takováto molekula se nazývá amfion nebo zwitterion. Zwitterion neboli vnitřní sůl určuje, zda jsou tenzidy amfoterní. Zároveň amfiony vznikají pouze při jistých hodnotách pH. Chování amfoterních tenzidů závisí na povaze hydrofilních skupin a pH prostředí. [12]

Aniontem může být buď disociovaná karboxylová kyselina, nebo sulfoskupina. Mono-, di-, triamoniové skupiny nebo kvartérní amoniová skupina plní funkci kationtu. Tenzidy obsahující karboxylovou skupinou lze rozdělit na aminokyseliny a betainy, které ve své struktuře zahrnují kvartérní amoniovou skupinu. Tato skupina je disociována v celém rozsahu pH. [12]

Zpočátku byly amfoterní tenzidy využívány v šamponech, později se začaly využívat při vývoji kosmetiky pro péči o pleť a vlasy. Amfoterní tenzidy vykazují vynikající pěnicí vlastnost, schopnost tolerovat tvrdou vodu, a smáčecí a čistící kapacitu. Amfoterní povrchově aktivní látky nedráždí kůži ani oči a mají nízký potenciál toxicity. [2] Těto vlastnosti se využívá v přípravcích pro děti, zejména v dětských šamponech [13].

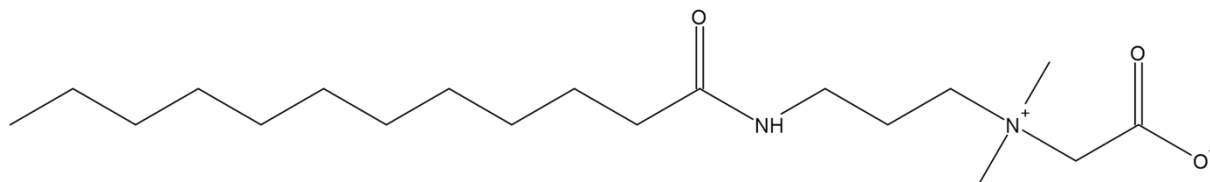
Z amfolytických tenzidů lze používat alkylbetainy, glycerofosfolipidy a sfingolipidy [1].

2.2.3.1 Cocamidopropyl betain

Alkylbetainy, mezi které patří, např. cocamidopropyl betain, vykazují stabilitu v celém rozsahu pH, na kterém je závislá také jejich viskozita. Betainy vykazují hydrotropní charakter. Betainové látky

obsahující 12 až 14 uhlíků jsou dobře rozpustné ve vodě. Molekuly s více než 14 uhlíkovými atomy vykazují menší rozpustnost. Ideální pěnivost mají látky s 12 uhlíky. Čím delší řetězec je, tím více klesá pěnivost. Sloučeniny s osmi uhlíky dobře smáčejí povrchy. V porovnání s anionovými tensidy nevykazují tak dobré detergenční vlastnosti, které s délkou řetězce rostou. [12]

Cocamidopropyl betain (CAPB, *obrázek 5*) obsahuje ve struktuře kvartérní amoniový ion a karboxylovou skupinu, náboj této molekuly je ve výsledku neutrální. CAPB je nejvíce využívaný betain ze skupiny amidopropyl betainů, zároveň je cocamidopropyl betain složen ze směsi několika amidopropyl betainů s počtem uhlíků v rozmezí 6 až 20. CAPB vytváří červovité micely, které se do sebe vzájemně zaplétají, což vede k newtonovskému chování roztoků. [14]



Obrázek 5: Strukturální vzorec cocamidopropyl betainu.

Cocamidopropyl betain lze syntetizovat z různých obnovitelných surovin, např. kokosového oleje, kokosového tuku nebo palmového jaderného oleje. Cocamidopropyl betain se používá ve výrobcích osobní hygieny, např. v mýdlech nebo šamponech. [14]

2.3 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky, také nazývané jako tensidy jsou organické látky snižující povrchové napětí. Ke snižování povrchového napětí dochází díky hromadění molekul těchto látek na mezifázovém rozhraní, čímž se snižuje povrchová energie. [12]

Tensidy vykazují amfifilní charakter, v jejich struktuře se současně nachází hydrofilní i hydrofobní část. Struktura molekuly povrchově aktivní látky je zobrazena na *obrázku 6*. Hydrofilní část se slučuje s vodou. Hydrofobní skupina naopak vodu odpuzuje a přitahuje k sobě molekuly nepolárních rozpouštědel. Hydrofobní části tensidů mohou být tvořeny z lineárních nebo rozvětvených uhlovodíkových zbytků, např. alkylů nebo alkylarylů. Lineární alkyly jsou výhodnější z hlediska ochrany životního prostředí. [12]

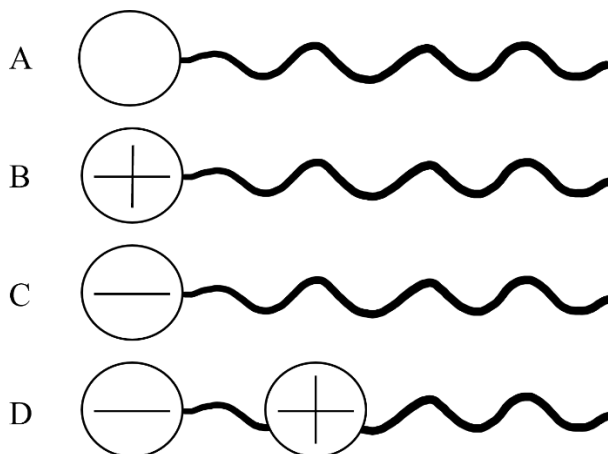
Hydrofilní část



Hydrofobní část

Obrázek 6: Obecná struktura molekuly tensidu.

Na základě polarity molekuly lze tensidy rozdělit do několika typů: aniontové, kationtové, neutrální a amfoterní. Obecné struktury jednotlivých druhů povrchově aktivních látek ukazuje *obrázek 7*. Aniontové tensidy vykazují větší smáčivost a pěnotvorné vlastnosti, oproti kationtovým tensidům, které vynikají výbornými antibakteriálními a emulgačními vlastnostmi. [15]



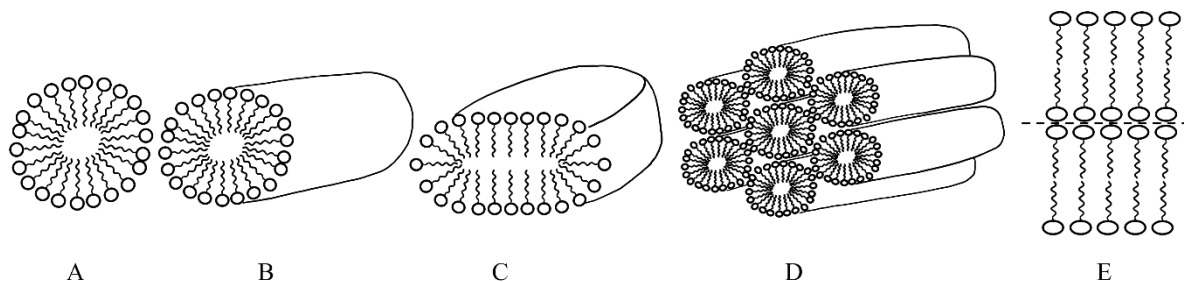
Obrázek 7: Struktury molekul tenzidů. A neiontové, B kationtové, C aniontové, D amfoterní [16].

Povrchově aktivní látky se využívají jako detergenty a emulgátory. Jejich vlastnosti umožňují také použití pro smáčení, pění nebo disperzi. Nejdůležitější vlastností tenzidů je schopnost emulgace. Tvorba emulzí je výhodná pro kosmetické využití díky jednoduché aplikaci a nízké ceně. Emulze rovněž umožňují současné použití látek rozpustných ve vodě i v tucích. [17]

2.3.1 Micely

Amfifilní molekuly ve vodném prostředí agregují do koloidních struktur, které se nazývají micely. Ve vodném prostředí jsou micely natočeny polární částí do roztoku, zatímco nepolární část je orientována do středu micely. Proces micelizace je řízen hydrofobními interakcemi molekul tenzidů. Organizace micel je souhrou hydrofobních a hydrofilních interakcí. Tvorba micel je charakteristická pro povrchově aktivní látky a agregace těchto koloidních struktur je závislá na její koncentraci v roztoku. Micely se začínají tvořit při dosažení kritické micelární koncentrace (CMC). [18]

Využití tenzidů je ovlivněno jejich schopností samoagregace v roztocích. Micely jsou obecně kulovité struktury, ve kterých polární hlavičky tvoří hydrofilní obal pro nepolární řetězce. Na základě struktury a fyzikálně chemických podmínek mohou mít válcovitý, červovitý či diskovitý tvar, případně mohou tvořit válcovou dvojvrstvu. [19] Tvar micel ovlivňuje jejich koncentrace v roztoku, chemická struktura, případně také koncentrace elektrolytu v roztoku [12]. Různé tvary micel jsou zobrazeny na obrázku 8.



Obrázek 8: Tvary micel ve vodném prostředí. A kulová micela, B válcová micela, C disková micela, D hexagonálně uspořádané válcové micely, E lamelární micela [15].

Micely napomáhají vzájemnému rozpouštění polárních a nepolárních látek. Využívají se zejména pro dispergaci a solubilizaci. Během procesu mytí fungují micely jako rozhraní mezi nečistotou a roztokem, kdy dochází k uvolnění nečistoty, která je následně zabudována do micelární struktury, díky čemuž je usnadněno umytí nečistoty. [20]

2.3.2 Kritická micelární koncentrace

Kritická micelární koncentrace (CMC z anglického *critical micelle concentration*) vyjadřuje, jaká minimální koncentrace povrchově aktivních látek nejvíce snižuje povrchové napětí vody [17]. Jinými slovy se jedná o koncentraci, při které dochází k samovolné tvorbě micel [21]. Měření CMC se využívá pro určení efektivity tenzidu [17]. Hodnoty CMC ovlivňuje mnoho faktorů, např. typ tenzidu, druh rozpouštědla nebo teplota. Kritická micelární koncentrace je dána poměrem interakcí voda-voda, tenzid-voda a tenzid-tenzid. Hydrofilní část molekuly tenzidu je přitahována vodou, hydrofobní část tenzidu je naopak vodou odpuzována. Nabité hydrofilní skupiny tenzidů se ve vodě odpuzují. Tendence k tvorbě micel klesá se stoupajícím nábojem. Hydrofobní úseky tenzidů se ve vodě přitahují. Delší hydrofobní řetězce jsou vzájemně více přitahovány. [12]

V případě nízké koncentrace tenzidu ve vodě jsou interakce tenzid-tenzid slabší než interakce voda-tenzid. Za předpokladu vyšší koncentrace tenzidu s hydrofobním řetězcem kratším, než osm uhlíků ve vodném roztoku molekuly micely netvoří, protože odpuzivá síla hydrofilních částí je větší než přitažlivá síla hydrofobních řetězců. Micely vznikají ve vodném roztoku tenzidů, jejichž řetězec obsahuje 8 až 20 uhlíkových atomů. Tenzidy obsahující řetězec s 8 až 20 uhlíkovými atomy tvoří micely ve vodném prostředí již při nízkých koncentracích. Pokud řetězec tenzidu obsahuje více než 20 uhlíků, jsou přitažlivé síly mezi hydrofobními částmi molekul natolik velké, že se tenzid ve vodě prakticky nemůže rozpustit. [12]

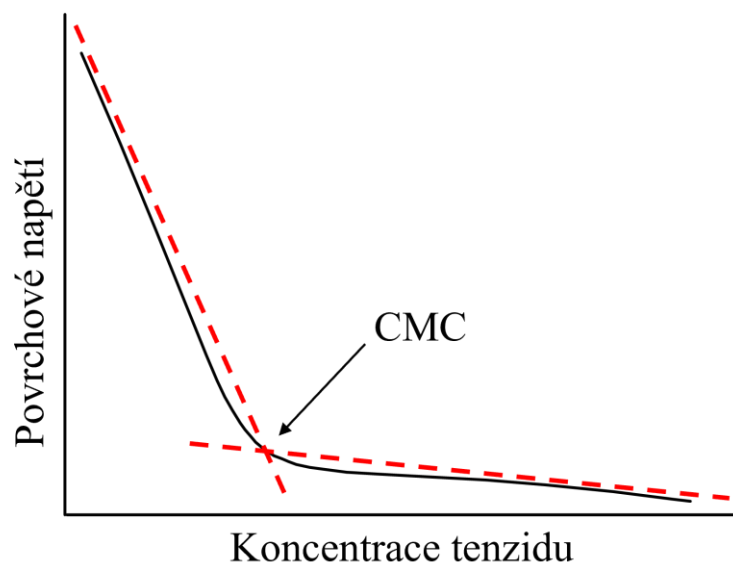
Kritickou micelární koncentraci ovlivňuje struktura molekuly tenzidu, kterou lze obecně popsat jako $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{-X}$. Pokud se zvyšuje hodnota n , molekula je více hydrofobní, a dochází ke snižování hodnoty CMC. Dalším způsobem, jak snížit kritickou micelární koncentraci je přidavek vyšších mastných alkoholů a kyselin do roztoku. Ke snížení CMC v tomto případě dochází v důsledku tvorby směsných micel. Hydrofilní povrchově aktivní látky mají vyšší hodnoty kritické micelární koncentrace oproti hydrofobním tenzidům. Naopak ke zvýšení kritické micelární koncentrace dochází po přidavku organických rozpouštědel, např. methanolu či ethanolu. [12] Hodnota CMC se může lišit také v závislosti na teplotě. S rostoucí teplotou může kritická micelární koncentrace narůstat (iontové povrchově aktivní látky) nebo se snižovat (neiontové tenzidy). [22]

Iontové tenzidy mají vysoké hodnoty CMC, u aniontových a amfoterních tenzidů se hodnoty pohybují v rozmezí 1 až 10 mmol/L, v případě kationtových tenzidů 10 až 50 mmol/L. Nejnižší hodnoty CMC mají neiontové tenzidy, kdy se hodnoty pohybují v rozmezí 0,01 až 0,1 mmol/L. [12]

Důležitou vlastností iontových povrchově aktivních látek je minimální teplota použití nazývaná Krafftova teplota nebo také Kraffttův bod. Kraffttův bod udává nejnižší možnou teplotu, při které dochází v roztoku tenzidu k tvorbě micel. V případě nižší teploty dochází k vysrážení povrchově aktivní látky z roztoku a ztrátě schopnosti detergentce. Rozpustnost látky s rostoucí teplotou pomalu stoupá, po dosažení Krafftova bodu rozpustnost rychle roste a tvoří se micely. Koncentrace nutná k vytvoření micel při Kraffttově teplotě je kritická micelární koncentrace. Znalost Kraffttovy teploty je nezbytná zejména pro správné použití povrchově aktivní látky. [23]

2.3.3 Povrchové napětí

Povrchové napětí je určeno energií potřebnou na zvětšení povrchu kapaliny. Kapaliny s vyšším povrchovým napětím přitahují molekuly prostředí silněji než kapaliny s nízkým povrchovým napětím. Počet molekul na povrchu kapaliny závisí na koncentraci povrchově aktivní látky v roztoku. Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu je znázorněn na *obrázku 9*. Při nízkých koncentracích se molekuly tenzidů drží na povrchu. S postupným zvyšováním koncentrace povrchově aktivní látky v roztoku dochází ke snižování povrchového napětí. Při zaplnění povrchu kapaliny molekulami tenzidu se při dalším přidávání povrchově aktivní látky začínají tvořit micely. Po dosažení kritické micelární koncentrace se povrchové napětí s dalšími přidavky tenzidu nemění. [16]



Obrázek 9: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci povrchově aktivní látky v roztoku. Červené přerušované čáry představují lineární regrese, jejichž průsečík označuje kritickou micelární koncentraci.

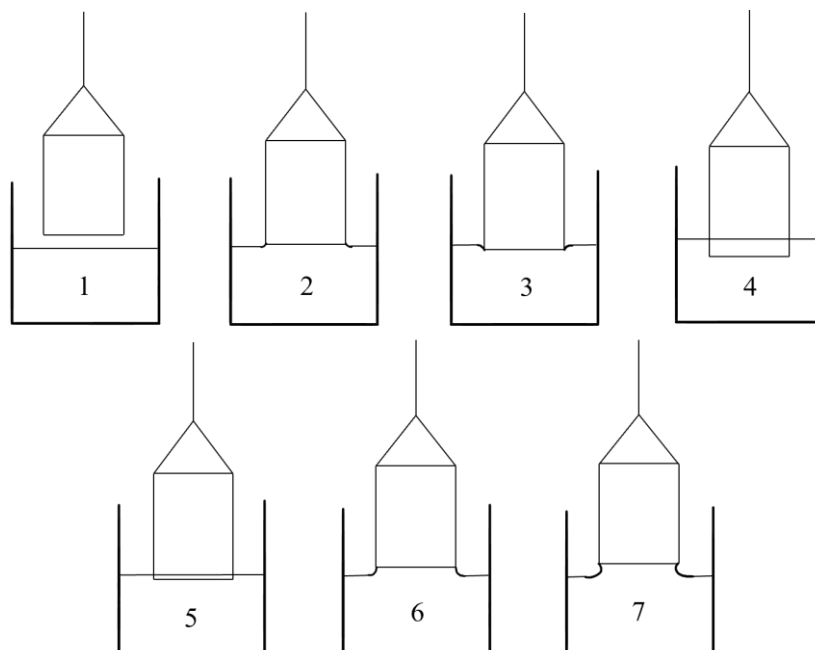
2.4 Metody stanovení kritické micelární koncentrace

Kritickou micelární koncentraci lze stanovit pomocí několika metod – konduktometricky [19] nebo pomocí densitometrie [24]. Dalšími metodami jsou izotermální titrační kalorimetrie (ITC) [25], ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením (HR-US) [24], tenziometrie [16] a fluorescenční spektroskopie [24], které jsou podrobněji popsány v této práci.

2.4.1 Kroužková tenziometrie

Rozhraní plyn-kapalina a kapalina-kapalina jsou typem mobilního rozhraní. Jejich rozhraní je homogenní, protože nehomogenní oblast rozhraní velmi rychle zaniká. Povrchové napětí je závislé na koncentraci tenzidu v mezifázové oblasti, pokud tato koncentrace klesne, povrchové napětí naopak stoupne. Po určité době se ustálí nová rovnováha. Na základě časového intervalu lze metody měření povrchového napětí rozdělit na statické, semistatické a dynamické. Na měření povrchového napětí se používá tenziometr. [12]

Kroužková metoda patří mezi semistatické metody. K provedení kroužkové metody se využívá kroužkový tenziometr, který měří sílu nutnou k odtržení platinového kroužku od povrchu kapaliny. Princip kroužkové tenziometrie je ilustrován na obrázku 10. Platinový kroužek je tenziometrem zvedán nahoru, ve chvíli odtržení od povrchu kapaliny je síla maximální. Pro důvěryhodnost metody je nezbytné, aby byl kroužek dokonale smáčen a byl dokonale čistý, čehož lze dosáhnout vyžiháním v plamenu před měřením. [12]



Obrázek 10: Princip kroužkové tenziometrie [26].

2.4.2 Izotermální titrační kalorimetrie

Izotermální titrační kalorimetrie (ITC z anglického *isothermal titration calorimetry*) je založena na měření přijatého nebo odevzdaného tepla během změn, kterými systém prochází při titraci [27]. Kalorimetrické techniky umožnily studium mechanismů regulace biologických struktur a procesů na molekulární úrovni. Izotermální titrační kalorimetrie sleduje energii biochemických nebo molekulárních reakcí, např. interakce enzym-substrát [28].

Izotermální titrační kalorimetrie měří tepelné efekty spojené s reakcemi za stálé teploty [28]. Během titrace je měřeno uvolněné nebo dodané teplo získávané pomocí energie, která je nezbytná k udržení stejné teploty v měřící i referenční cele. K uvolnění tepla dochází při exotermické reakci, v opačném případě se jedná o reakci endotermickou. [29] Teplo, které je spojené s průběhem reakce lze přímo pozorovat ve formě změny entalpie (ΔH). Malý objem vzorku je titrován do cely, která obsahuje roztok potřebný k reakci. Po každém přidavku vzorku dochází k měření přijatého nebo odevzdaného tepla. [28]

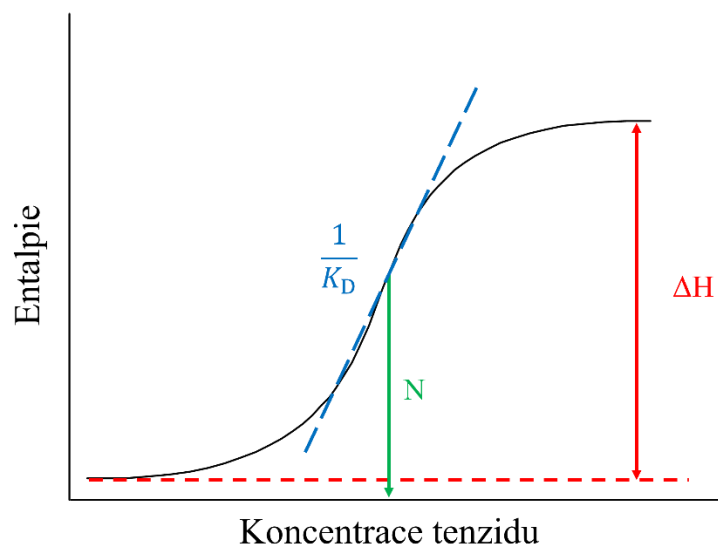
ITC je hojně využíváno pro stanovení kritické micelární koncentrace a micelizační entalpie v závislosti na tvaru získané titrační křivky [30]. Izotermální titrační kalorimetrie umožňuje stanovení kritické micelární koncentrace bez nutnosti využití povrchového napětí. Během titrace je do cely s vodou přidáváno malé množství koncentrovaného roztoku povrchově aktivní látky. V průběhu titrace dochází k demicelizaci až do bodu, kdy je dosaženo hodnoty CMC. V tomto bodě se výrazně změní termodynamické interakce, které lze přímo pozorovat v podobě kalorimetrických dat. [25] Získanou titrační křivkou je ve většině případů sigmoida, jejíž inflexní bod je hodnota kritické micelární koncentrace [30].

Z naměřených dat lze určit vazebnou entalpii ΔH , disociační konstantu K_D a množství vazebných míst nebo vazebnou stechiometrii N (obrázek 11). Z těchto hodnot lze vypočítat volnou Gibbsovu energii ΔG podle vztahu (1)

$$\Delta G = RT \ln K_D, \quad (1)$$

kde R představuje univerzální plynovou konstantu ($8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) a T teplotu v kelvinech [29]. Z rovnice (2) lze následně dopočítat entropický příspěvek ($-T\Delta S$) [29]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2)$$



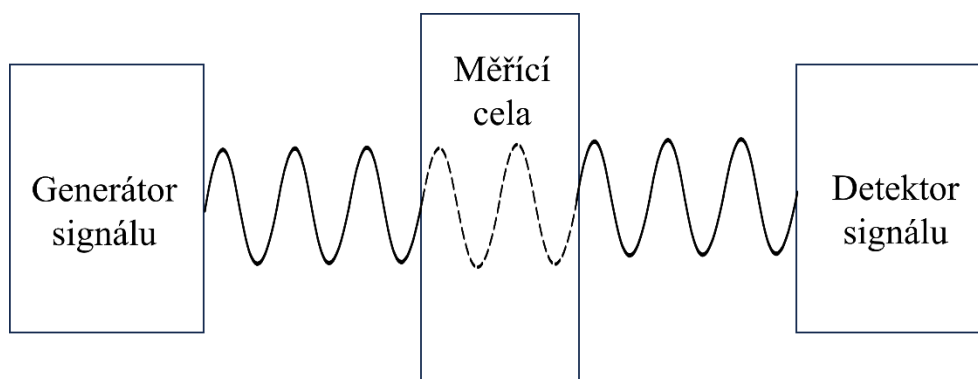
Obrázek 11: Termodynamické parametry kalorimetrické křivky získané pomocí ITC. ΔH označuje změnu entalpie, N počet vazných míst, $1/K_D$ udává směrnici křivky v inflexním bodě [31].

Teplo spojené se vznikem nebo naopak zánikem či deformací chemických vazeb je charakterizováno vazebnou entalpií. Tato veličina většinou popisuje, jak se změnil počet a typ vodíkových můstků. Jestliže je hodnota entalpie záporná, znamená to, že došlo ke zvýšení počtu nebo zesílení vodíkových vazeb. Pokud je naopak hodnota ΔH kladná, vodíkové můstky zanikají nebo se zeslabuje jejich účinek. Změna entropie (ΔS) udává změnu uspořádanosti systému. Kladná hodnota změny entropie značí uvolnění molekul vody z vazebného místa do volného roztoku, čímž dojde ke zvýšení neuspořádanosti celého systému. Dochází-li v systému ke změnám, díky kterým jsou omezovány konformační stavy molekul, entropie nabývá záporných hodnot. [32]

2.4.3 Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením

Tradiční spektroskopické metody využívají ke studiu vlastností látek elektromagnetické vlny. Ultrazvukové vlny jsou akustické vlny s frekvencí vyšší než 100 kHz. Tyto vlny umožňují zkoumání spíše elasticity látek, než elektrických nebo magnetických vlastností. Při prostupu ultrazvukové vlny vzorkem dochází k přiblížení a oddálení molekul, které jsou k sobě přitahovány nebo naopak od sebe odpuzovány. Možnost zkoumání mezimolekulárních sil umožňuje zkoumání látek na molekulární úrovni. [33]

Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením (HR-US z anglického *high resolution ultrasonic spectroscopy*) představuje nedestruktivní analytickou metodu, která umožňuje pozorovat složení systémů, jejich mikrostruktury a mezimolekulární interakce [34]. Principem metody je měření ultrazvukového zeslabení a ultrazvukové rychlosti během průchodu akustických vln s vysokou frekvencí skrze analyzovaný vzorek (obrázek 12). HR-US může být využita pro studium, např. konformačních přeměn polymerů, vazeb ligandů, agregace molekul, krystalizace, procesu gelovatění nebo sledování průběhu chemických a biochemických reakcí. Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením nachází uplatnění v biotechnologickém, farmaceutickém, potravinovém a petrochemickém průmyslu při kontrole kvality. [35]



Obrázek 12: Princip ultrazvukové spektroskopie s vysokým rozlišením [35].

Měření pomocí ultrazvukové spektroskopie lze provést s malým objemem vzorku a v rámci velkého teplotního rozptylu [35]. Výhodou metody je možnost analýzy koncentrovaných i neprůhledných vzorků. Ultrazvuková spektroskopie poskytuje přesné výsledky díky měření parametrů vysokofrekvenčních zvukových vln, které prostupují analyzovaným vzorkem. Frekvence ultrazvukového vlnění se pohybují v řádech MHz. Přístroj měří dvě veličiny, ultrazvukovou rychlost a zeslabení, které jsou fyzikálně nezávislé, což umožňuje hlubší prozkoumání struktury látek. [34]

Ultrazvuková rychlost je spojená s chemickými reakcemi a změnami v chemické struktuře látek. Souvisí nejen se stlačitelností média a jeho elasticitou [34], ale i s jeho hustotou [36]. Rychlost zvuku závisí na molekulární struktuře. Změny ultrazvukové rychlosti jsou nejčastěji spojené se změnou objemu a adiabatickou stlačitelností dispergované částice nebo změnami hydratačního stavu koloidů. Tento parametr je velmi citlivý na teplotní rozdíly a změny v chemické struktuře vzorku. [36] Jakákoliv diskontinuita ve vzorku, včetně kritické micelární koncentrace způsobuje zvýšení ultrazvukového zeslabení. [24] Ultrazvukové zeslabení označuje exponenciální pokles amplitudy ultrazvukové vlny. Zeslabení ultrazvukové vlny charakterizuje disperzní prostředí [36].

Ultrazvuková rychlost se zvyšuje spolu se stoupajícím počtem molekul tenzidu [37]. Hydratační obal těchto molekul je tvořen hydratační vodou, která je méně stlačitelná než čistá voda [38] a zároveň má vyšší hustotu oproti běžné vodě [39]. Nárůst ultrazvukové rychlosti je lineární, po dosažení kritické micelární koncentrace dochází ke zlomu křivky. Po docílení CMC se začínají tvořit micely, které mají elastické jádro. Zároveň se při tvorbě micel uvolňuje hydratační voda a formuje se nový hydratační obal okolo micel [37], který obsahuje méně hydratační vody než obaly jednotlivých molekul dohromady. Při koncentraci tenzidu v roztoku, která je nižší, než hodnota CMC dochází k lineárnímu nárůstu relativní ultrazvukové rychlosti. Tento lineární nárůst je závislý čistě na koncentraci povrchově aktivní látky v roztoku. Nad hodnotou kritické micelární koncentrace je nárůst relativní rychlosti pomalejší, protože je systém více stlačitelný. Vyšší stlačitelnost je důsledkem ztráty vody, která se uvolní během micelizačního procesu. [24] Dále je vyšší stlačitelnost způsobena elasticitou hydrofobního jádra micel [40].

Ultrazvukovou spektroskopii s vysokým rozlišením lze využít ve spojení s titrací, která umožňuje míchání vzorku v měřící cele během přidávání určitého množství vzorku [33]. Přístroj se skládá ze dvou cel, přičemž jedna slouží jako měřící cela, druhá plní funkci cely referenční [37]. Obě cely jsou umístěny ve vodní lázni, která je temperována termostatem na potřebnou teplotu [40].

2.4.4 Fluorescenční spektroskopie

Během fluorescenční spektroskopie se měří světlo vyzařované analytem. K emisi světla dochází vlivem návratu elektronů z vyšší excitované hladiny zpět na základní energetickou hladinu. Vzorek je nejdříve aktivován absorpcí světla v oblasti UV nebo viditelného světla. Absorpce a emise světla probíhá během měření současně. Vlnová délka excitace i emise je pro každou látku specifická. [41] Fluorescenční

spektroskopie umožňuje vysokou sensitivitu detekce a kvantifikace analytu oproti jiným metodám [42]. Lze ji využít pro studium interakcí rozpuštěných molekul s fluorescenčními sondami, konformačních změn nebo vazebných interakcí [43].

Základní části fluorescenčního spektroskopu jsou zdroj záření, monochromátor a detektor. Zdroj světla musí nepřetržitě vyzářovat stabilní paprsek světla. Jako zdroj záření se pro oblast viditelného světla nejčastěji využívá žárovka s wolframovým vláknem, pro měření v UV oblasti se používá deuteriová výbojka. [41]

Monochromátor slouží k izolaci specifické spojité skupiny vlnových délek. Světlo vycházející z monochromátoru by mělo obsahovat pouze vybranou vlnovou délku. Ve skutečnosti je však světlo vycházející z monochromátoru tvořeno úzkým spojitým pásmem vlnových délek. Monochromátor se skládá ze vstupní a výstupní štěrbin, konkávního zrcadla a disperzního prvku. [41]

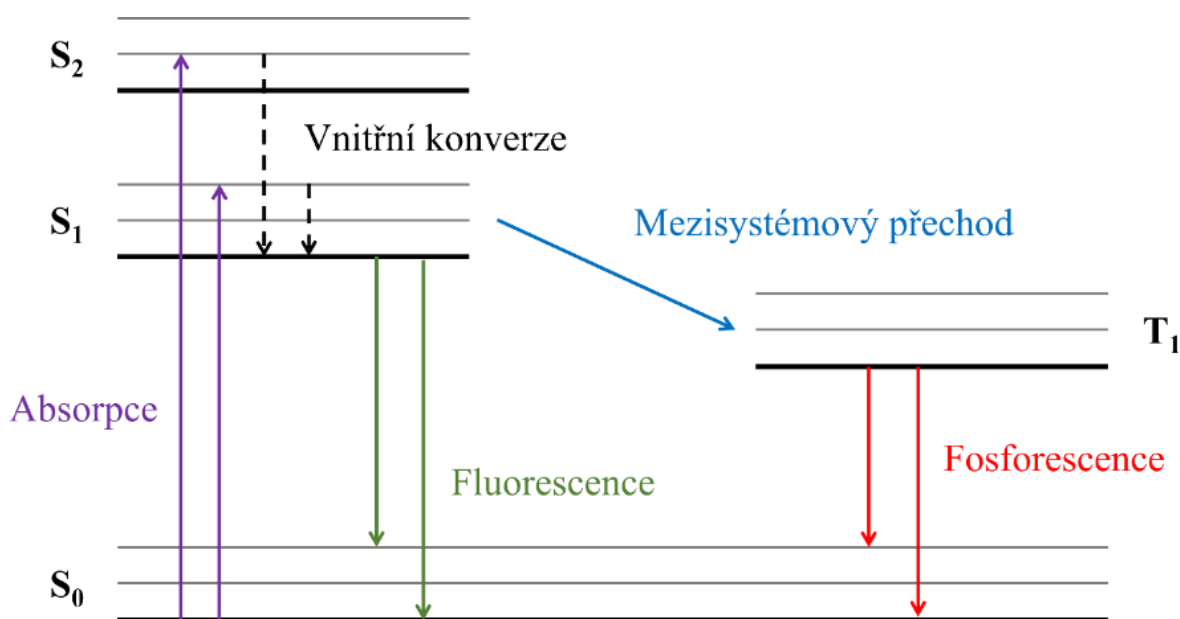
Detektor generuje elektrický signál ve chvíli, kdy na něj dopadnou fotony. Fotonový detektor je u fluorescenčního spektroskopu umístěn kolmo na osu excitačního paprsku. Kolmé umístění detektoru umožňuje minimalizovat rušení signálu, ke kterému může dojít vlivem přenosu zdrojového záření nebo rozptýlením záření ve vzorku. [41]

2.4.4.1 Fluorescence

Luminiscence představuje světelnou emisi, která vzniká z excitovaných stavů. Podle druhu excitovaného stavu se luminiscence rozděluje na fluorescenci a fosforescenci. Po excitaci se elektron v excitované vrstvě páruje s elektronem s opačným spinem, který se nachází v základním stavu. Následně dochází k návratu excitovaného elektronu zpět na základní hladinu, což vede k rychlé emisi fotonu. Fluorescence je charakteristickou vlastností pro látky obsahující aromatické molekuly. Typickými látkami, které jsou schopny fluorescence jsou fluorescein nebo rhodamin B. [43] Látky schopné fluorescence dokážou absorbovat záření jedné vlnové délky a poté jej vyzářit ve formě záření o jiné vlnové délce. [44]

2.4.4.2 Perrin-Jablonského diagram

Perrin-Jablonského diagram je schéma představující energetické stavy uvnitř molekuly a přechody mezi těmito stavy. Diagram, znázorněný na *obrázku 13* je tvořen základním singletovým stavem (S_0) a excitovanými energetickými hladinami (S_1 , S_2). Každý energetický stav obsahuje řadu vibračních a rotačních energetických hladin. Silné čáry v diagramu představují nejnižší energetickou hladinu daného stavu, zatímco slabé čáry ilustrují vibrační hladiny (rotační hladiny v diagramu nejsou zobrazeny). [44]



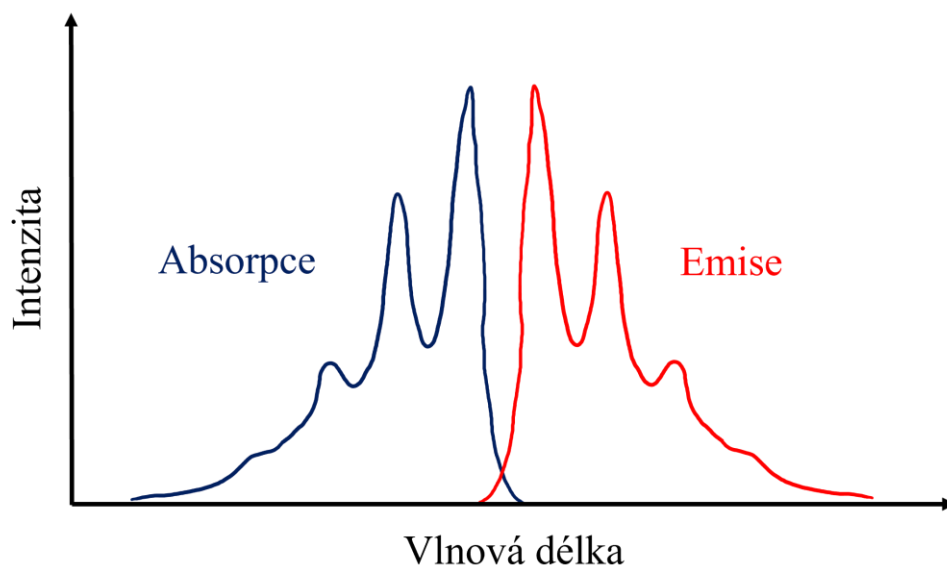
Obrázek 13: Perrin-Jablonského diagram [43].

Molekuly se při pokojové teplotě nacházejí v základním singletovém energetickém stavu a zároveň na nejnižší vibrační hladině. Absorpcí fotonu dochází k excitaci elektronu na vyšší energetickou hladinu. Přejít na excitovanou hladinu se odehraje v řádu femtosekund (10^{-15} s). Excitované molekuly následně rychle ztrácejí vibrační nebo rotační energii srážkami s okolím nebo vnitřními vibracemi. Jedná se o nezářivé přechody z hladiny S_2 na první excitovanou hladinu S_1 , při kterých se energie uvolňuje ve formě tepla. [44] Tato ztráta energie se nazývá vibrační relaxace nebo také vnitřní konverze. Vnitřní konverze se vždy vyskytuje u molekul, které byly na počátku excitovány na vyšší energetický stav S_2 . Oproti excitaci se vnitřní konverze odehrává v řádu pikosekund (10^{-12} s). Návrat elektronu z excitované hladiny S_1 zpět na základní energetickou hladinu S_0 vede k fluorescenci. [45]

Molekuly mohou podléhat spinové konverzi, při které dochází k přechodu z excitované hladiny S_1 na první tripletovou hladinu T_1 . Konverze z S_1 na T_1 se nazývá mezisystémový přechod. Přejít ze singletové hladiny na tripletovou hladinu je spinově zakázaný, proto je návrat elektronu na základní hladinu pomalejší než u fluorescence. Emise z tripletového stavu T_1 na S_0 je označována jako fosforescence. [43]

2.4.4.3 Stokesův posun

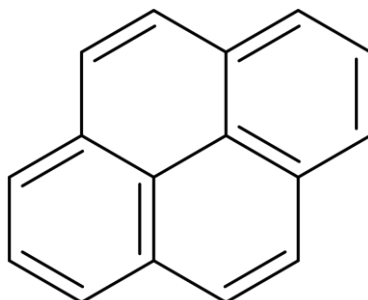
Stokesův posun představuje rozdíl mezi absorbovanou a emitovanou vlnovou délkou (obrázek 14). Fluorofory absorbují světlo určité vlnové délky. Energie absorbovaného světla způsobí excitaci elektronu na vyšší energetickou hladinu. Během návratu elektronu z excitovaného stavu na základní energetickou hladinu dochází k emisi světla. Veškerá energie přijatá absorpcí není vyzářena, část energie se ztratí během procesu ve formě tepla. Z tohoto důvodu je vlnová délka emitovaného světla delší než vlnová délka absorbovaného světla. [46]



Obrázek 14: Stokesův posun [43].

2.4.4.4 Pyren

Velmi hojně využívanou fluorescenční sondou je pyren (obrázek 15). Fluorescenčního maxima dosahuje pyren při 373 (I_1) a 383 (I_3) nm. Tato maxima jsou závislá na prostředí, ve kterém se pyren nachází. Ze závislosti poměru intenzity I_1/I_3 na koncentraci tenzidu lze určit kritickou micelární koncentraci povrchově aktivní látky. [47]



Obrázek 15: Strukturální vzorec pyrenu.

Při nízkých koncentracích tenzidu se pyren nachází v polárním prostředí vody. Z tohoto důvodu nabývá poměr intenzit I_1/I_3 vysokých hodnot. Po překročení kritické micelární koncentrace se vytváří micely, které do své struktury pyren zabudovávají. V jádru micel je nepolární prostředí, což způsobí pokles intenzity fluorescence. Vynesením poměru I_1/I_3 jako funkce koncentrace tenzidu v roztoku vzniká sigmoidní křivka s klesajícím charakterem. [42]

Pyren je schopný díky své koplanární konformaci tvořit v agregační oblasti excimer [48]. Pojem excimer označuje dimer pyrenu v excitovaném stavu [43]. Excimer se skládá ze dvou molekul pyrenu, z nichž se jedna nachází v excitovaném stavu, zatímco druhá je v základním energetickém stavu [49]. Prostorová struktura excimeru závisí na okolním prostředí [50]. Při tvorbě excimeru dochází ke samozhášení fluorescence [49].

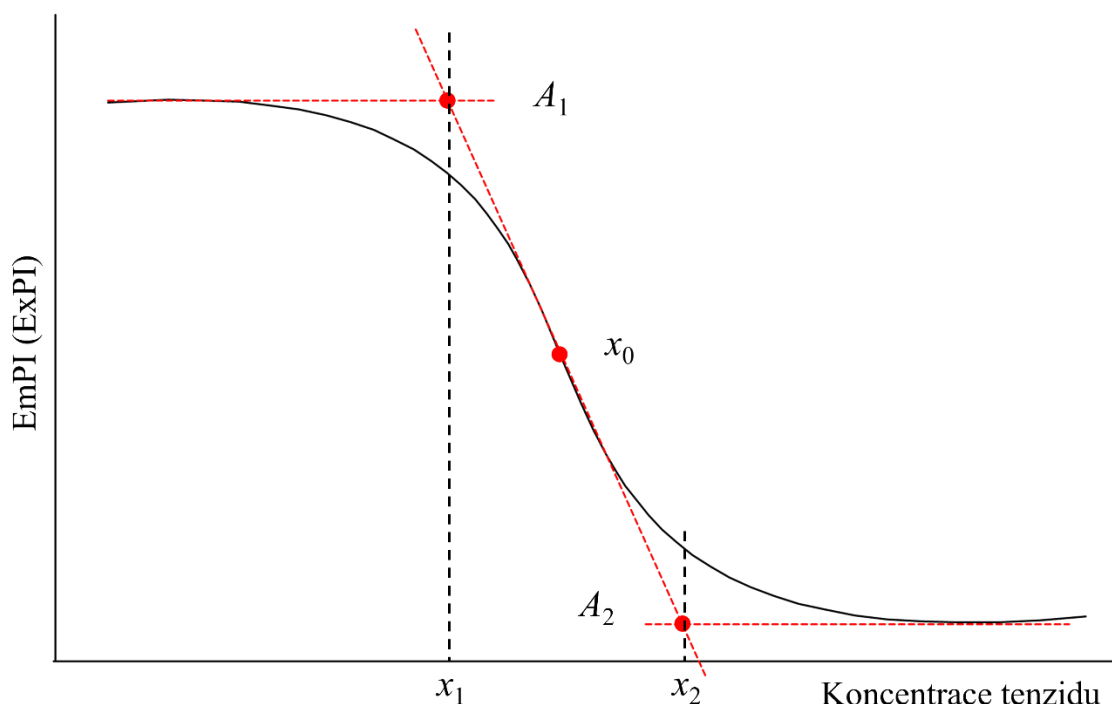
Přidání pyrenu do roztoku povrchově aktivní látky umožňuje citlivou detekci vzniku micel pomocí změny fluorescence. V nízkých koncentracích vykazuje pyren dobře definované emisní spektrum v rozmezí 370 až 430 nm. Excimer, který vzniká při vyšších koncentracích pyrenu má emisní spektrum kolem 480 nm. Fluorescence pyrenových monomerů je silně závislá na polaritě roztoku. [48]

2.4.4.5 Boltzmannův model

Ke stanovení kritické micelární koncentrace fluorescenční spektroskopii lze naměřená data proložit Boltzmannovou sigmoidní funkcí, kterou popisuje rovnice (3)

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/\Delta x}} + A_2, \quad (3)$$

kde y odpovídá emisnímu (EmPI) nebo excitačnímu (ExPI) polaritnímu indexu, x je nezávislá proměnná označující koncentraci povrchově aktivní látky, horní a spodní limity sigmoidy jsou označeny jako A_1 a A_2 , x_0 značí střed sigmoidní křivky a Δx udává strmost klesání křivky [51].



Obrázek 16: Popis Boltzmannovy sigmoidní funkce [52].

Obrázek 16 zobrazuje vybrané parametry Boltzmannovy křivky. Z těchto parametrů vyplývá, že zlom v bodě A_1 odpovídá počátku agregace, naopak bod A_2 odpovídající druhému zlomu sigmoidy určuje konec agregace. Body x_1 a x_2 označují počátek a konec agregačního intervalu na ose koncentrace. Kritickou micelární koncentraci lze odečíst ze souřadnice inflexního bodu x_0 na ose koncentrace.

3 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Perinelli a kol. [24] zabýval stanovením kritické micelární koncentrace různými metodami. Studie navrhla použití druhé derivace dat jako univerzálního způsobu získání hodnoty CMC z výsledků, které byly naměřeny různými metodami. Využitými metodami byly konduktometrie, tenziometrie a densitometrie, dále ultrazvuková a fluorescenční spektroskopie. Studovanými látkami byly aniontové a neiontové povrchově aktivní látky. Z aniontových tenzidů byla určována kritická micelární koncentrace u dodecylsírany sodného (SDS), sodné soli kyseliny deoxycholové (NaDC) a *N*-lauroylsarcosinu sodného (SDDS). Ze skupiny neiontových povrchově aktivních látek byly zvoleny dva estery polyethylen glykolu a kyseliny stearové (PEG8-S), respektive kyseliny laurové (PEG8-L).

Všechna měření byla provedena při teplotě 25 °C. Výsledná data ze všech metod byla vždy získána jako průměr ze tří nezávislých a po sobě jdoucích měření. Naměřená data z fluorescenčního měření byla proložena nelineární Boltzmannovou regresí. Hodnota kritické micelární koncentrace v tomto případě odpovídala středu získané sigmoidní křivky. Pro získání CMC z ostatních metod byla data vyhodnocena pomocí druhé derivace.

Pro tenziometrické měření bylo připraveno několik různých koncentrací tenzidů v ultra čisté vodě. Měření probíhalo pomocí Du Noüy kroužkové metody. Křivka povrchového napětí pro SDS vykazovala typický tvar skládající se ze dvou lineárních úseků a klesající části. Při nízkých koncentracích byly hodnoty povrchového napětí roztoku tenzidu blízké hodnotám povrchového napětí vody, tedy 72 mN/m, protože nízké koncentrace tenzidu neovlivňují povrchové napětí. Tyto hodnoty vytvořily první lineární část křivky. Následoval pokles hodnot, dokud nebylo dosaženo kritické micelární koncentrace. Po CMC byly hodnoty povrchového napětí konstantní a vytvořily druhý lineární úsek křivky. Povrchové napětí NaDC nevytvořilo jednoznačný lineární úsek v koncentračním rozmezí CMC, které pro tuto látku bylo uvedeno výrobcem. Důvodem byla pravděpodobně postupná agregace molekul NaDC. Měření povrchového napětí SDDS vykazovalo netypický charakter. Povrchové napětí klesalo k minimu a následně začalo opět stoupat. Toto chování bylo způsobeno nečistotami v látce. Hodnoty kritické micelární koncentrace neiontových PEG povrchově aktivních látek byly nižší než CMC aniontových tenzidů. Zjištěná hodnota CMC PEG8-L byla rovna 0,1 mM. Hodnota kritické micelární koncentrace PEG8-S nebyla stanovena přesně. Druhá derivace dat indikovala dvě maxima odpovídajícím hodnotám 0,04 mM, respektive 0,2 mM.

Vzorky pro fluorescenční spektroskopii byly připraveny smícháním 3 μ L roztoku pyrenu v methanolu s vodnými roztoky povrchově aktivních látek. Pyrenové spektrum bylo měřeno v rozmezí 200 až 700 nm. Poměr prvního a třetího peaku intenzity emisního spektra pyrenu byl v grafu vynesena proti koncentraci povrchově aktivní látky. Výsledkem měření SDS, SDDS a PEG8-L byla sigmoida, která odpovídala literatuře. Křivky pro PEG8-S a NaDC vykazovaly dva nebo více inflexních bodů. Zejména u NaDC byly tyto body evidentní a byly způsobeny postupnou agregací molekul této látky.

Pro měření ultrazvukové rychlosti byl použit přístroj HR-US 102T od firmy Ultrasonic Scientific Ltd. Ultrazvuková spektroskopie byla měřena po dobu 300 s pro každou koncentraci tenzidů. Referenční cela obsahovala vodu, měřící cela byla naplněna vodnými roztoky tenzidů o různých koncentracích. Rozdíly mezi studovanými povrchově aktivními látkami nastaly zejména po dosažení kritické micelární koncentrace. V případě SDDS se relativní rychlost po překročení CMC zvyšovala, oproti tomu u SDS se relativní rychlost snižovala. Výsledkem měření NaDC byla křivka sigmoidního tvaru, kde nebyl zřetelný zlom. Změna relativní rychlosti u roztoků aniontových tenzidů byla nižší než 0,05 m/s, což neumožnilo spolehlivý výpočet kritické micelární koncentrace PEG8-S a PEG8-L.

Výsledky získané pomocí druhé derivace naměřených dat se shodovaly s hodnotami, které byly získány částečnou lineární regresí. Tato shoda potvrdila možnost využití druhé derivace pro spolehlivé určení kritické micelární koncentrace. Metoda tenziometrie a fluorescenční spektroskopie umožnila

spočítat hodnotu CMC u aniontových i neiontových tenzidů. Ostatní metody byly schopné určit CMC pouze u aniontových povrchově aktivních látek. U ultrazvukové spektroskopie byla zjištěna limitace při měření kritické micelární koncentrace tenzidů, jejichž koncentrace v roztoku byla menší než 1 mM. Pro takto nízké koncentrace nebyly naměřené hodnoty ultrazvukové rychlosti a zeslabení dostatečně přesné pro spolehlivé určení kritické micelární koncentrace. Hodnoty CMC získané různými metodami byly porovnatelné a bez výraznějších rozdílů. Nejnížší hodnoty CMC byly zjištěny z tenziometrického měření. Naopak nejvyšší hodnoty CMC byly zjištěny pomocí fluorescenční spektroskopie.

Smith a kol. [25] studoval využití izotermální titrační kalorimetrie (ITC) jako způsob určení kritické micelární koncentrace u pěti neiontových tenzidů. Konkrétně byly vybrány macrogol 15 hydroxystearát (Crodasol HS HP), polyoxyethylen 20 sorbitan monolaurát (Tween 20, Polysorbát 20), polyoxyethylen 20 sorbitan monooleát (Tween 80, Polysorbát 80), polyoxyl 35 (Etocas 35) a polyoxyl 40 hydrogenovaný ricinový olej (Croduret 40). V případě obou polysorbátů byly analyzovány tři různé čistoty látky, standardní, vysoká a super rafinovaná čistota.

Roztoky studovaných látek byly připraveny v ultra čisté vodě. Připravené roztoky byly následně nadávkovány do vstříkovacího systému kalorimetru a vstříkovány podle programu. První přídavek činil 4 μL , během zbylých 15 přídavků bylo vstříkováno vždy 16 μL v průběhu 1200 s. Měřicí cela obsahovala na začátku měření 1,4 mL ultra čisté vody. Titrace probíhala při teplotě 31 °C a roztok byl míchán s intenzitou 307 otáček/min.

Získané výsledky byly analyzovány za využití softwaru Origin. Vzniklá sigmoidní křivka byla rozdělena do tří sekcí – premicelární, přechodová a postmicelární. Kritická micelární koncentrace byla vypočtena pomocí první derivace z inflexního bodu v přechodové oblasti sigmoidy. Hodnoty CMC zjištěné pomocí ITC byly pro oba polysorbáty vyšší než hodnoty uvedené v literatuře. Hodnoty CMC pro Polysorbát 20 v literatuře se pohybují v rozmezí od $1,7 \cdot 10^{-6}$ M [53] až $2,0 \cdot 10^{-4}$ M [54], hodnota získaná v této studii činila $2,4 \cdot 10^{-3}$ M. Vypočtená hodnota CMC Polysorbátu 80 byla rovna $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, rozmezí uvedené v literatuře je $1,1 \cdot 10^{-5}$ M [55] až $1,3 \cdot 10^{-4}$ M [54]. Studie potvrdila, že izotermální titrační kalorimetrie je vhodnou metodou pro určení kritické micelární koncentrace tenzidů.

Scholz a kol. [21] se rozhodl porovnat metody stanovení kritické micelární koncentrace u neutrálních a iontových tenzidů. Mezi použitými metodami byla Wilhelmyho destičková tenziometrie, konduktometrie a fluorimetrie s různými fluorescenčními sondami a rozdílnými parametry detekovaného signálu. Hodnota CMC byla zjišťována u cetyltrimethylamonium bromidu (CTAB), dodecylsírany sodného (SDS) a Tritonu X-100.

Fluorescenční spektroskopie byla provedena se třemi různými fluorescenčními sondami. Konkrétně se jednalo o pyren, 1,6-difeny-1,3,5-hexatrien (DPH) a Nile Red. Vodný roztok jednotlivých fluorescenčních sond byl připraven smícháním 1 μL sondy v THF s 5 mL vody. Vzorok povrchově aktivních látek o různých koncentracích byly s fluorescenčními barvivy třepány po dobu 30 minut. Měření vzorku probíhalo v polystyrenových kyvetách. Fluorescenční detektor byl umístěn kolmo na excitační paprsek, jehož vlnová délka činila 335 nm. Fluorescenční pyrenová spektra byla měřena při 373 a 384 nm. Získaná data byla vynesena do grafu jako poměr I_1/I_3 proti koncentraci tenzidu. Vzniklá sigmoida byla proložena Boltzmannovou závislostí. Kritická micelární koncentrace byla zjištěna z inflexního bodu sigmoidy.

Vypočtená hodnota CMC pro SDS se rovnala 7,9 mM. Tato hodnota se shoduje s hodnotou v literatuře [56]. Kritická micelární koncentrace CTAB získaná v této studii činila 0,7 mM. V literatuře se uvádí 0,9 mM [57] jako hodnota CMC pro CTAB. Pro Triton-X 100 byla zjištěna hodnota CMC 0,37 mM, zatímco literatuře lze nalézt hodnotu 0,2 mM [52].

Fluorescenční metody jsou universálnější a nevyžadující specifické nároky na měřené povrchově aktivní látky. Důležitým předpokladem přesnosti měření je výběr vhodné fluorescenční sondy.

Fluorimetrické metody jsou vhodné pro stanovení kritické micelární koncentrace tenzidů, jejichž CMC je nižší než 0,1 mM. Výhodou fluorimetrie je rychlé měření oproti zdlouhavé přípravě vzorků.

Andreatta a kol. [58] se zajímali o stanovení kritické nanoagregační koncentrace asfaltenů a kritické micelární koncentrace běžných iontových i neiontových tenzidů. Pro provedení studie byly zvoleny dodecylsírán sodný (SDS), hexadecyltrimethylamonium bromid ($C_{16}TAB$) a polyoxyethylen sorbitan monooleát (Tween 80, Polysorbát 80). Hodnota CMC byla stanovována metodou densitometrie a ultrazvukovou spektroskopií s vysokým rozlišením.

Roztoky pro měření ultrazvukové rychlosti byly připraveny v destilované vodě. Ultrazvuková spektroskopie byla provedena pomocí přístroje HR-US 102T (Ultrasonic Scientific, Ltd.) v rozmezí 2 až 20 MHz. Referenční i měřící cela byly temperovány pomocí termostatu na 25 °C.

Hodnoty ultrazvukové rychlosti všech látek byly vyneseny do grafu jako funkce jejich koncentrace. Kritická micelární koncentrace byla zjištěna z průsečíku dvou přímek. Látky SDS i $C_{16}TAB$ vykazovaly změnu v ultrazvukové rychlosti po dosažení kritické micelární koncentrace. Hodnota CMC SDS zjištěná v rámci této studiu byla rovna 2,573 g/L, což je hodnota blízká CMC v literatuře [59]. Hodnota kritické micelární koncentrace $C_{16}TAB$ byla stanovena na hodnotu 0,335 g/L, tato hodnota také odpovídá literatuře [59]. Při měření ultrazvukové rychlosti došlo u Polysorbátu 80 k její změně při velmi nízké koncentraci 0,008 g/L. Kritická micelární koncentrace nalezená v literatuře [60] odpovídá hodnotě 0,013 g/L.

Bylo prokázáno, že ultrazvuková spektroskopie je vhodnou metodou pro stanovení kritické micelární koncentrace iontových i neiontových povrchově aktivních látek, protože získané hodnoty CMC odpovídaly literatuře. Zároveň je možné ultrazvukovou spektroskopií použít pro zjištění hodnoty kritické micelární koncentrace v širokém intervalu koncentrací.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie

Sorbitan monolaurát (Polysorbát 20)	Ekokoza s.r.o. Šarže: 330 Země původu: Velká Británie CAS: 9005-64-5
Sorbitan monooleát (Polysorbát 80)	Ekokoza s.r.o. Šarže: 1407 Země původu: Velká Británie CAS: 9005-65-6
Decyl glukosid	Ekokoza s.r.o. Šarže: 4502903 Země původu: Velká Británie CAS: 68515-73-1
Sulfátový ricinový olej	Ekokoza s.r.o. Šarže: 58991 Země původu: Francie CAS: 68187-76-8
Cocamidopropyl betain	Ekokoza s.r.o. Šarže: 4506106 Země původu: Velká Británie CAS: 61789-40-0
TWEEN 20® (Polysorbát 20)	Sigma-Aldrich CAS: 9005-64-5
Dodecylsíran sodný (SDS)	Sigma-Aldrich CAS: 151-21-3

Chemikálie byly zakoupeny na e-shopu s přípravky pro výrobu přírodní kosmetiky. Všechny použité látky byly dodány v kapalném formě. Termogravimetrickou analýzou (TGA) byl určen přesný obsah vody v chemikáliích, neboť tento parametr byl v bezpečnostních listech zakoupených látek dán relativně širokým intervalem. Nejnižší obsah vody měl Polysorbát 80 (2,1 %) a Polysorbát 20 (2,3 %). Třetí ze skupiny neiontových povrchově aktivních látek decyl glukosid obsahoval 43,8 % vody. Množství vody obsažené v sulfátovém ricinovém oleji činilo 13,5 %. Nejvíce vody obsahoval cocamidopropyl betain, konkrétně 64,0 %. Podrobnější výsledky z TGA všech látek v grafickém podání jsou přiloženy v přílohách (*obrázek P1 – obrázek P5*). Ačkoliv byla u studovaných látek provedena termogravimetrická analýza, při výpočtech koncentrací měřených roztoků nebyl obsah vody brán v úvahu. Referenční hodnoty CMC, které byly nalezeny ve člancích, byly získány měřením látek, které

obsahovaly podobné množství vody, jako látky vybrané pro tuto práci. Z tohoto důvodu nebyl obsah vody do výpočtů koncentrací zahrnut.

Referenční hodnota kritické micelární koncentrace sulfátového ricinového oleje byla v literatuře uvedena v hmotnostních procentech. Aby bylo možné výsledky získané v rámci této práce porovnat s hodnotou nalezenou v literatuře, byla u sulfátového ricinového oleje stanovena jeho hustota pomocí hustoměru DSA 5000M (Anton Paar, GmbH, Rakousko). Hustota této látky byla změřena čtyřikrát při teplotě 25 °C. Výsledná hodnota, která byla získána jako průměr z provedených měření odpovídala hodnotě $1,0523 \pm 0,0003 \text{ g/cm}^3$. Referenční hodnota kritické micelární koncentrace sulfátového ricinového oleje byla po přepočtu rovna hodnotě 1,49 mM.

Pomocí HR-US byl kromě Polysorbátu 20 určeného pro přírodní kosmetiku studován také chemicky čistý Polysorbát 20 od firmy Sigma-Aldrich. Stejně jako ostatní povrchově aktivní látky byl i tento tenzid dodán v kapalném stavu. Pro ověření funkčnosti ultrazvukové spektroskopie byla měřena ultrazvuková rychlost u dodecylsírany sodného, který byl jediným tenzidem v pevném stavu.

Tabulka 1: Rozdělení studovaných tenzidů, jejich celý název a zkratky, které jsou používány v této práci.

Druh	Název	Zkratka
<i>Neiontové</i>	Polysorbát 20	PS 20
	Polysorbát 80	PS 80
	Decyl glukosid	DG
<i>Aniontové</i>	Sulfátový ricinový olej	SCO
<i>Amfoterní</i>	Cocamidopropyl betain	CAPB

4.2 Přístroje

- KSV Sigma 701, KSV Instruments Ltd. (Finsko)
- MicroCal PEAQ-ITC, Malvern Panalytical Ltd. (USA)
- HR-US 102T s titračním systémem, Ultrasonic Scientific (Irsko)
- Fluorolog, HORIBA Jobin Yvon Inc. (Japonsko)
- Systém pro úpravu vody PURELAB OPTION R7/15, ELGA (Velká Británie)

4.3 Metody a vyhodnocení

4.3.1 Du Noüy kroužková tenziometrie

4.3.1.1 Příprava vzorků

Všechny roztoky povrchově aktivních látek byly připraveny v ultračisté vodě (PURELAB OPTION R7/15, ELGA, Velká Británie). V případě látky PS 20 byla vytvořena koncentrační řada skládající se z devíti členů. Koncentrace roztoků PS 20 byly 0,7; 2; 7; 20; 60; 70; 200; 600 a 700 μM . Koncentrační řada PS 80 byla tvořena 11 členy, jejichž koncentrace byly 0,22; 0,8; 2,2; 8; 12; 22; 80; 120; 220; 240 a 320 μM . Koncentrační řada pro látku CAPB obsahovala také devět členů o koncentracích 0,005; 0,01; 0,05; 0,09; 0,1; 0,5; 0,9; 1 a 1,5 mM. Tenziometrie SCO byla měřena se 13 vzorky, jejichž koncentrace činily 0,024; 0,074; 0,24; 0,74; 1,4; 2,4; 7,4; 14; 24; 30; 60; 120 a 360 mM. Koncentrační řada pro stanovení CMC DG byla tvořena deseti roztoky s koncentracemi 0,02; 0,2; 0,6; 2; 6; 10; 20; 60; 100 a 200 mM.

Roztoky o vyšších koncentracích byly připraveny navážením potřebného množství kapalné látky do odměrných baněk o objemu 100 mL, které byly následně doplněny po rysku ultračistou vodou. Zbylé roztoky byly nachystány ředěním připravených roztoků.

4.3.1.2 Průběh měření a vyhodnocení dat

Povrchové napětí bylo měřeno metodou Du Noüy kroužkové tenziometrie pomocí přístroje KSV Sigma 701 (KSV Instruments Ltd., Finsko) při laboratorní teplotě. Před samotným měřením byl kroužek vyžihán v plamenu. Vzorek o objemu alespoň 20 mL byl ve vialce jemně promíchán tak, aby nedošlo k vytvoření bublinek a nalit do suché snížené kádinky. Pro každý vzorek bylo naměřeno minimálně 10 hodnot povrchového napětí. Výsledná hodnota povrchového napětí daného roztoku koncentrační řady byla získána jako průměr naměřených hodnot. Mezi každým měřením vzorků byl kroužek opláchnut v destilované vodě a opět vyžihán v plamenu. Měření povrchového napětí bylo pro každou látku zopakováno třikrát s nově namíchanou koncentrační řadou. Výsledná křivka závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu byla získána zprůměrováním všech tří měření.

K vyhodnocení dat byl využit software MS Excel. Pro lepší zobrazení naměřených dat byla osa koncentrace převedena do logaritmického měřítka. Hodnota kritické micelární koncentrace byla získána jako průsečík dvou lineárních regresí.

4.3.2 Izotermální titrační kalorimetrie

Kalorimetr (MicroCal PEAQ-ITC, Malvern Panalytical Ltd., USA) se skládá ze stříkačky o objemu 40 μL , která obsahuje titrovaný roztok a měřicí cely s objemem 200 μL [30]. Před začátkem experimentu dojde k naplnění měřicí cely příslušným roztokem. Vstřikovací systém je poté naplněn titrovaným vzorkem. Před měřením je nutné, aby se teplota v kalorimetru ustálila na požadované hodnotě [28]. Jako kontrola správnosti měření byla provedena titrace vody do vody.

Před měřením byly vzorky tenzidů odplyněny pomocí centrifugy na 3 500 otáček/min po dobu 5 minut. Měřicí i referenční cely byla naplněna odplyněnou ultračistou vodou. Roztok povrchově aktivní látky byl nadávkován do vstřikovacího systému. Měření probíhalo podle titračního programu, který titroval vzorek do vody během 19 přidavků. První přidavek činil 0,4 μL , během zbylých 18 přidavků byla povrchově aktivní látka přidávána po 2 μL . Všechna měření probíhala po ustálení teploty v kalorimetru při teplotě 25 °C. Mezi jednotlivými měřeními byl kalorimetr důkladně vymyt pomocí příslušného programu. Pro každý tenzid byla titrace zopakována třikrát. Koncentrace roztoků jednotlivých látek jsou uvedeny v *tabulce 2*. Pomocí těchto koncentrací mělo být dosaženo kritické micelární koncentrace přibližně v půlce titrace.

Tabulka 2: Koncentrace výchozích roztoků tenzidů, které byly titrovány do vody při 25 °C.

Látka	Koncentrace titrovaných roztoků (mM)
PS 20	0,44
PS 80	0,12
DG	5,24
SCO	5,93
CAPB	1,51

K vyhodnocení kalorimetrických dat byl použit program MicroCal PEAQ-ITC Analysis Software (Malvern Panalytical Ltd.). Naměřená data byla v softwaru proložena modelem jednoho typu vazného místa (one set of sites). Ze vzniklé křivky byly pomocí stejného programu získány hodnoty změny entalpie, disociační konstanty, Gibbsovy energie a entropického příspěvku. Kritická micelární koncentrace byla zjištěna pomocí softwaru Origin 2019b proložení vzniklé sigmoidy Boltzmannovou

funkcí, kde hodnota CMC odpovídá inflexnímu bodu x_0 na ose koncentrace. Popis Boltzmannovy funkce je podrobněji uveden v sekci 2.4.4.5.

4.3.3 Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením

Studium kritické micelární koncentrace ultrazvukovou spektroskopií s vysokým rozlišením bylo provedeno pomocí přístroje HR-US 102T od firmy Ultrasonic Scientific (Irsko). Přístroj se skládá ze dvou cel, přičemž jedna slouží jako měřící cela, druhá plní funkci cely referenční [37]. Obě cely jsou umístěny ve vodní lázni, která je temperována termostatem na 25 °C [40]. Měření probíhalo při pěti frekvencích v rozsahu od 2 745 do 12 206 kHz. Referenční i měřící cela byla naplněna 1 mL odplyněné ultračisté vody. Správná kalibrace přístroje byla před každým měřením ověřena kontrolou harmonických čísel jednotlivých piků. Naměřená harmonická čísla byla 22,4; 42,5; 64,8; 93,9 a 99,2. Připravený vzorek povrchově aktivní látky byl odplyněn pomocí centrifugy (3 500 otáček/min, 5 minut).

Pro určení kritické micelární koncentrace byl využit titrátor (HR-US titration system, Ultrasonic Scientific, Irsko), který je vybaven kapilárou a míchadlem. Kapilára i míchadlo jsou zabudovány ve víčku pro měřící celu. Součástí přístroje je také Hamiltonova stříkačka o objemu 50 μ L, která zajišťuje přesné dávkování vzorku do měřící cely [61]. Odplyněný roztok povrchově aktivní látky byl odměřen do vialky, která byla připojena k titračnímu systému ultrazvukového spektroskopu. Kapilára titračního systému byla před spuštěním titrace dobře promyta nejprve odplyněnou ultračistou vodou, následně příslušným roztokem tenzidu. Poté byl roztok povrchově aktivní látky titrován do měřící cely podle nastaveného programu po dobu 6 hodin. Celkový titrovaný objem tenzidu činil během zvoleného programu 240 μ L. Mezi měřeními jednotlivých vzorků byly obě cely důkladně vymyty. V *tabulce 3* jsou uvedeny koncentrace výchozích roztoků jednotlivých tenzidů, které byly voleny tak, aby bylo dosaženo CMC zhruba v půlce titrace.

Tabulka 3: Koncentrace roztoků povrchově aktivních látek, které byly titrovány do vody při 25 °C po dobu 6 hodin.

Látka	Koncentrace titrovaných roztoků (mM)
PS 20	0,73
PS 80	3,20
DG	8,18
SCO	4,30
CAPB	5,91

K analýze dat ultrazvukové rychlosti a ultrazvukového zeslabení byl využit software Titration Analyzer (Ultrasonic Scientific, Irsko). Výsledky měření všech studovaných tenzidů byly frekvenčně nezávislé, proto jsou v práci uvedeny pouze výsledky, které odpovídají měření s frekvencí okolo 11 589 kHz.

4.3.4 Fluorescenční spektroskopie

4.3.4.1 Příprava vzorků

Kritická micelární koncentrace byla stanovována také pomocí fluorescenční spektroskopie. K tomuto měření byl využit přístroj Fluorolog (HORIBA Jobin Yvon Inc., Japonsko). Pro všechny látky byly připraveny koncentrační řady, které obsahovaly vždy 10 vzorků. Roztoky studovaných látek byly připraveny v ultračisté vodě. Koncentrace jednotlivých roztoků vybraných tenzidů, které byly studovány fluorescenční spektroskopií jsou uvedeny v *tabulce 4*. Roztoky s nejvyššími koncentracemi byly připraveny navážením potřebného množství povrchově aktivní látky do 100mL odměrné baňky, která byla následně doplněna po rysku deionizovanou vodou. Zbylé roztoky byly přichystány metodou ředění.

Tabulka 4: Koncentrace jednotlivých roztoků vybraných tenzidů pro měření pomocí fluorescenční spektroskopie.

Číslo vzorku	PS 20 (mM)	PS 80 (mM)	DG (mM)	SCO (mM)	CAPB (mM)
1	0,001	0,001	0,03	0,0025	0,05
2	0,005	0,003	0,075	0,01	0,1
3	0,013	0,005	0,15	0,025	0,125
4	0,025	0,01	0,3	0,05	0,25
5	0,15	0,02	0,375	0,1	0,4
6	0,08	0,025	0,6	0,125	0,5
7	0,1	0,04	0,75	0,25	1
8	0,2	0,05	1,5	0,5	2
9	0,4	0,1	3	1	4
10	0,8	0,2	6	2	5

Jako fluorescenční sonda byl zvolen pyren. Roztoky tenzidů v ultračisté vodě byly smíchány se zásobním roztokem pyrenu v acetonu (10^{-4} M). Poměry obou roztoků byly zvoleny tak, aby výsledná koncentrace pyrenu ve vzorcích činila 10^{-6} M. Zásobní roztok pyrenu byl rozpipetován do čistých vialek, ze kterých se aceton nechal odpařit v digestoři. Poté byl pyren přelit namíchanými roztoky povrchově aktivních látek o vhodných koncentracích. Takto připravené vzorky byly třepány po dobu minimálně 24 hodin, aby došlo k rovnovážnému rozložení pyrenu v roztoku.

4.3.4.2 Průběh měření a vyhodnocení

Vzorky byly měřeny v křemenné kyvetě. Velikost excitační a emisní štěrby byla upravena na 2 a 1 nm. Vlnová délka excitačního paprsku byla nastavena na 336 nm. Emisní spektra byla měřena v rozsahu 360 až 520 nm. Měření každé látky byly zopakováno třikrát s nově namíchanou koncentrační řadou.

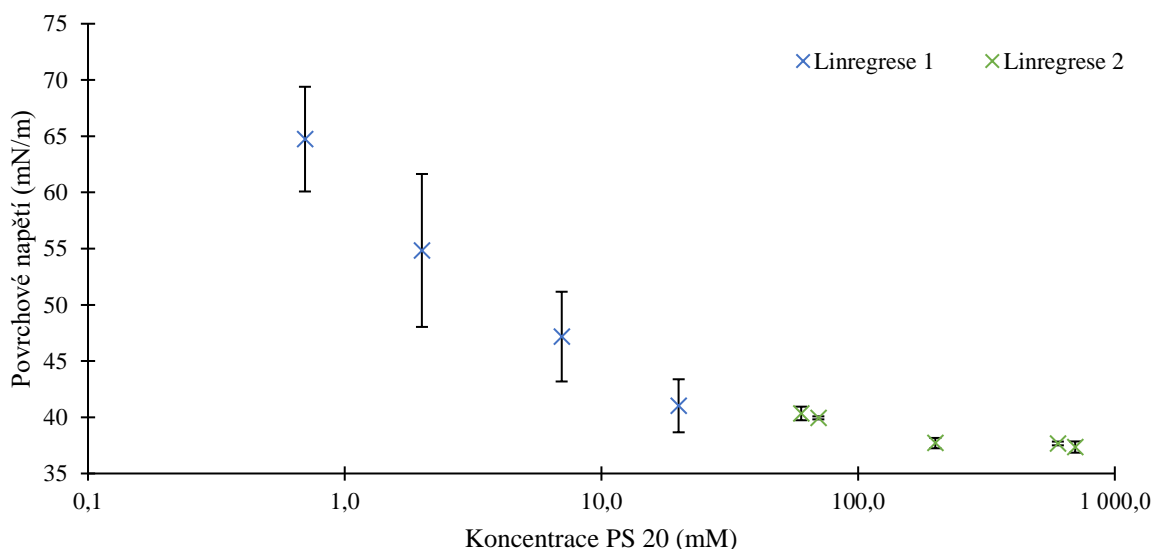
Z naměřených dat emisních spekter byly vybrány hodnoty intenzity odpovídající maximům prvního (I_1) a třetího (I_3) píku. Maximum prvního, respektive třetího píku bylo rozdílné v závislosti na měřené látce. Maximum prvního píku bylo naměřeno při 371 nebo 372 nm, maximum třetího píku odpovídalo vlnové délce 382 nebo 383 nm. Z poměru intenzit I_1/I_3 byl vypočítán emisní polaritní index (EmPI). Poměr excimeru k monomeru (Ex/Mo) byl získán z poměru intenzity při 470 nm, která odpovídá maximální fluorescenci excimeru, a maxima třetího píku. Hodnoty EmPI byly vyneseny do grafu proti koncentraci roztoků. Na vedlejší svislou osu byly vyneseny hodnoty Ex/Mo. Po převedení měřítka osy koncentrace do logaritmického měřítka body na hlavní ose vytvořily sigmoidu. V programu Origin 2019b byla křivka proložena Boltzmannovou sigmoidní funkcí. Inflexní bod této křivky odpovídal hodnotě kritické micelární koncentrace.

5 VÝSLEDKY

5.1 Měření povrchového napětí

Jednou z metod stanovení kritické micelární koncentrace byla tenziometrie, při které byl sledován pokles povrchového napětí s narůstající koncentrací tenzidu v roztoku. Ze závislosti povrchového napětí na koncentraci tenzidu lze určit hodnotu CMC. Pro lepší přehlednost byly u všech grafů osy koncentrace převedeny do logaritmického měřítka. Jednotlivé body byly získány jako průměr ze tří měření tří sad vzorků. Z tohoto důvodu jsou v grafu vyneseny také chybové úsečky. Křivky byly barevně rozděleny na dvě části, kdy každá z nich byla následně proložena lineární regresí. Jednu lineární regresí tvořily body s klesající tendencí, zbylé body byly proloženy druhou lineární regresí (viz *obrázek 9*). Z průsečíku těchto dvou regresí byla určena hodnota kritické micelární koncentrace. Rovnice obou lineárních regresí pro všechny studované látky jsou uvedeny v *tabulce P2* v přílohách.

Graf na *obrázku 17* zobrazuje závislost povrchového napětí na koncentraci PS 20 v roztoku. Z grafu vyplývá, že se stoupající koncentrací PS 20 docházelo ke snižování povrchového napětí, dokud nebyl povrch kapaliny nasycen molekulami tenzidu. Po dosažení CMC se hodnoty povrchového napětí ustálily na téměř konstantních hodnotách, které odpovídaly přibližně 37 mN/m.



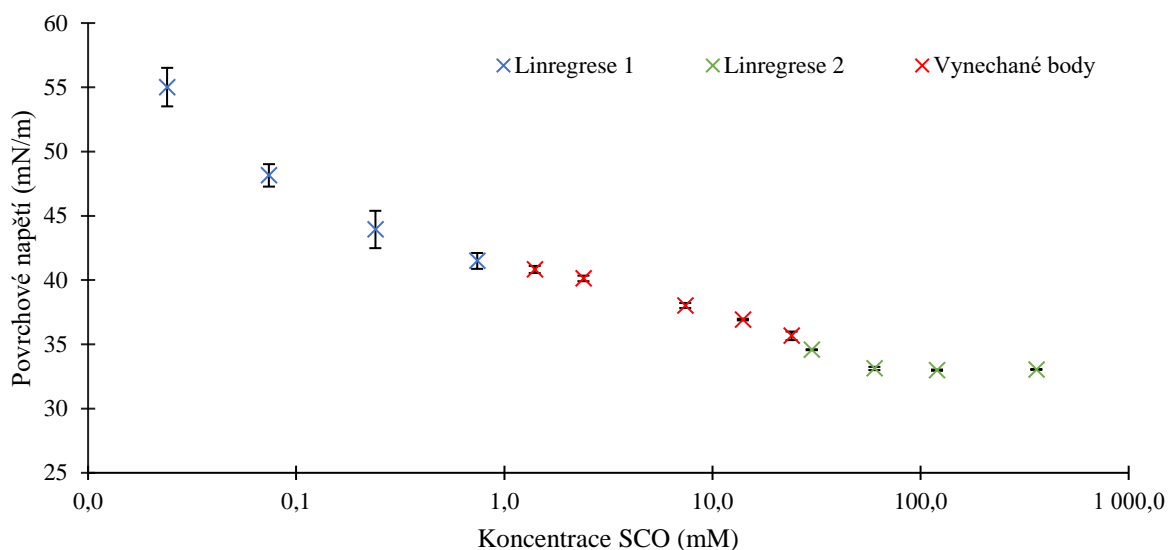
Obrázek 17: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci PS 20 v roztoku.

Z grafu na *obrázku P6*, který je uveden v přílohách, je zjevné, že stejně jako u PS 20 se povrchové napětí snižovalo se stoupající koncentrací PS 80 v roztoku. Oproti PS 20 se povrchové napětí u Polysorbátu 80 snižovalo pozvolněji. Po nasycení povrchu kapaliny molekulami tenzidu se povrchové napětí roztoku ustálilo na relativně konstantní hodnotě 40 mN/m.

Závislost povrchového napětí na koncentraci DG je znázorněna na *obrázku P7* (viz přílohy). Povrchové napětí se u roztoků, které obsahovaly DG snižovalo strměji, než tomu bylo u roztoků obou polysorbátů. Po dosažení CMC se hodnoty povrchového napětí ustálily na zhruba 29 mN/m.

Graf na *obrázku 18* představuje křivku povrchového napětí pro SCO. Z grafu plyne, že k nasycení povrchu kapaliny touto látkou dochází velmi pozvolna. Bylo předpokládáno, že se povrchové napětí s rostoucí koncentrací tenzidu bude snižovat do doby, než se ustálí na konstantních hodnotách. V případě SCO se zpočátku povrchové napětí s rostoucí koncentrací tenzidu snižovalo, následně došlo ke zpomalení tohoto poklesu a až poté se hodnoty povrchového napětí ustálily. Prostřední část křivky (v grafu označena červenými body), tedy úsek, kde došlo ke zpomalení poklesu se vymyká

předpokládanému trendu. Z tohoto důvodu byly tyto body při výpočtu kritické micelární koncentrace vynechány. Povrchové napětí se ustálilo na hodnotě 33 mN/m.



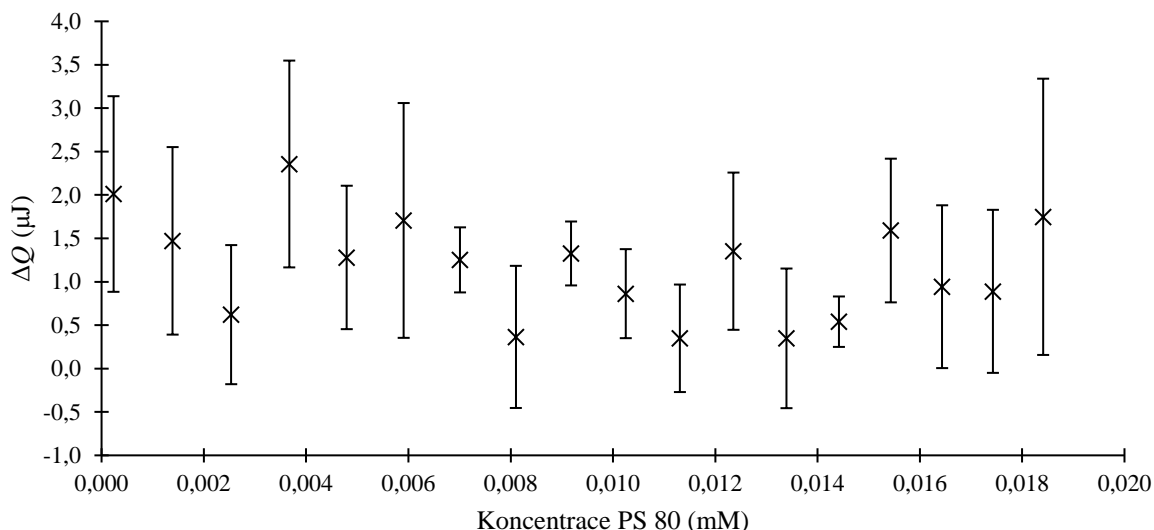
Obrázek 18: Závislost povrchového napětí na koncentraci SCO.

Výsledky tenziometrického měření roztoků, které obsahovaly CAPB představuje graf na *obrázku P8* (viz přílohy). Křivka povrchového napětí měla u této látky předpokládaný průběh, charakterizovaný poklesem hodnot povrchového napětí, dokud nebyl nasycen povrch kapaliny molekulami CAPB. Následně došlo k ustálení povrchového napětí na zhruba konstantních hodnotách, které odpovídaly přibližně 32 mN/m.

5.2 Sledování tepelných efektů interakcí molekul

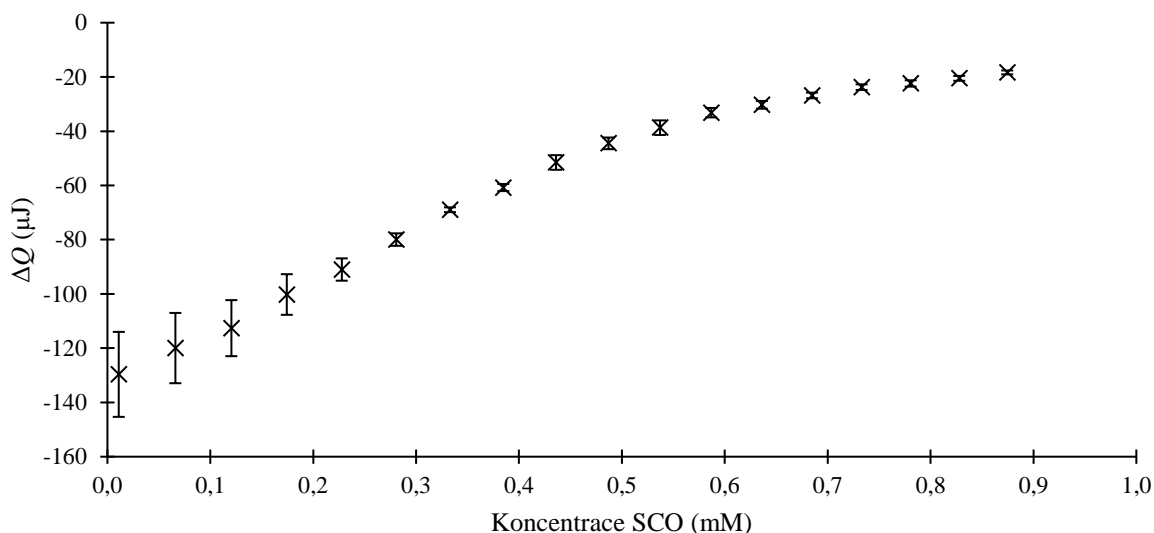
Pomocí ITC byly zkoumány tepelné efekty interakcí molekul tenzidu s molekulami vody. Výsledné grafy byly získány zprůměrováním tří měření, které proběhly se třemi vzorky, od kterých bylo odečteno ředící teplo. Ředící teplo bylo získáno z měření titrace vody do vody (*obrázek P9* v přílohách). Do grafů byly vyneseny závislosti změny tepla (ΔQ) na koncentraci tenzidu spolu s chybovými úsečkami. Z grafů byl vynechán první přídavek tenzidu, jehož objem činil pouze 0,4 μL . Než dojde k ustálení teploty v kalorimetru a k začátku samotného měření, mohla by se vlivem difuze změnit koncentrace vzorku v kapiláře. Tento první přídavek slouží k vytlačení zředěného vzorku z kapiláry.

Obrázek 19 představuje závislost změny tepla na koncentraci PS 80 po odečtení slepé titrace vody do vody. Z grafu vyplývá, že titrace PS 80 do vody nevykázala žádné tepelné efekty. Naměřené teplo této titrace bylo na úrovni titrace vody do vody. Podobné výsledky byly získány také pro látky PS 20 (*obrázek P10*), DG (*obrázek P11*) a CAPB (*obrázek P12*). Grafy těchto látek jsou spolu s grafem titrace vody do vody (*obrázek P9*) uvedeny v přílohách. U všech zmíněných látek nebylo možné stanovit kritickou micelární koncentraci.



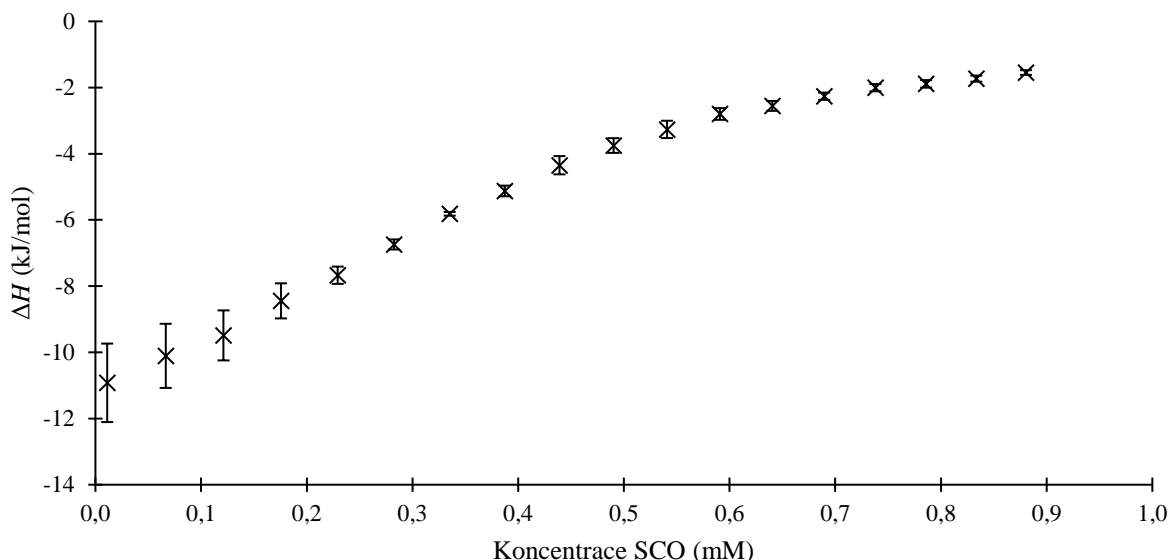
Obrázek 19: Graf závislosti změny tepla na koncentraci PS 80 po odečtení tepla slepé titrace.

Během titrace SCO do vody (obrázek 20) byly naměřeny výraznější změny tepla. Se stoupající koncentrací SCO v měřící cele docházelo ke snižování zaznamenaného tepla. Po vynesení získaných dat do grafu jako závislost změny tepla na koncentraci SCO vznikla sigmoidní křivka, která byla v programu Origin 2019b proložena Boltzmannovou sigmoidní funkcí. Z inflexního bodu byla určena hodnota CMC.



Obrázek 20: Graf závislosti změny tepla na koncentraci SCO po odečtení tepla titrace vody do vody.

Přidávkem koncentrovaného roztoku tenzidu do vody zpočátku dochází k rozpadu micel a k ředění jednotlivých molekul tenzidu. Tento proces má za následek slabou entalpickou odezvu, která se nazývá demicelizační entalpie (obrázek 21). Se stoupajícím počtem přidávků roste koncentrace tenzidu v cele, která se s každým přidávkem přibližuje hodnotě CMC. Zároveň dochází k nárůstu nebo poklesu naměřeného tepla. Tato skutečnost značí, že již nedochází k rozpadu micel, tudíž byla dosažena kritická micelární koncentrace. Přidáváním tenzidu po překročení CMC dochází k ředění vzniklých micel. [62]



Obrázek 21: Graf závislosti změny entalpie na koncentraci SCO po odečtení entalpie titrace vody do vody.

V tabulce 5 jsou uvedeny entalpické a entropické příspěvky spolu s volnou Gibbsovou energií a disociační konstantou titrací SCO do vody. Záporné hodnoty entalpie znamenají, že vznik micel je v tomto případě exotermický jev. Ze záporných hodnot Gibbsovy energie vyplývá, že micely SCO vznikají při 25 °C samovolně. Snaha hydrofobních řetězců vyhnout se kontaktu s vodou je poháněna hydrofobními interakcemi, což naznačuje, že tvorba micel je řízena termodynamickou silou [18]. Vzhledem k velikosti entalpických i entropických příspěvků lze říct, že hnací silou vzniku micel u této látky je entalpický příspěvek. K nárustu entropie dochází vlivem uvolnění vody z hydratačních obalů jednotlivých molekul tenzidu při formování micel.

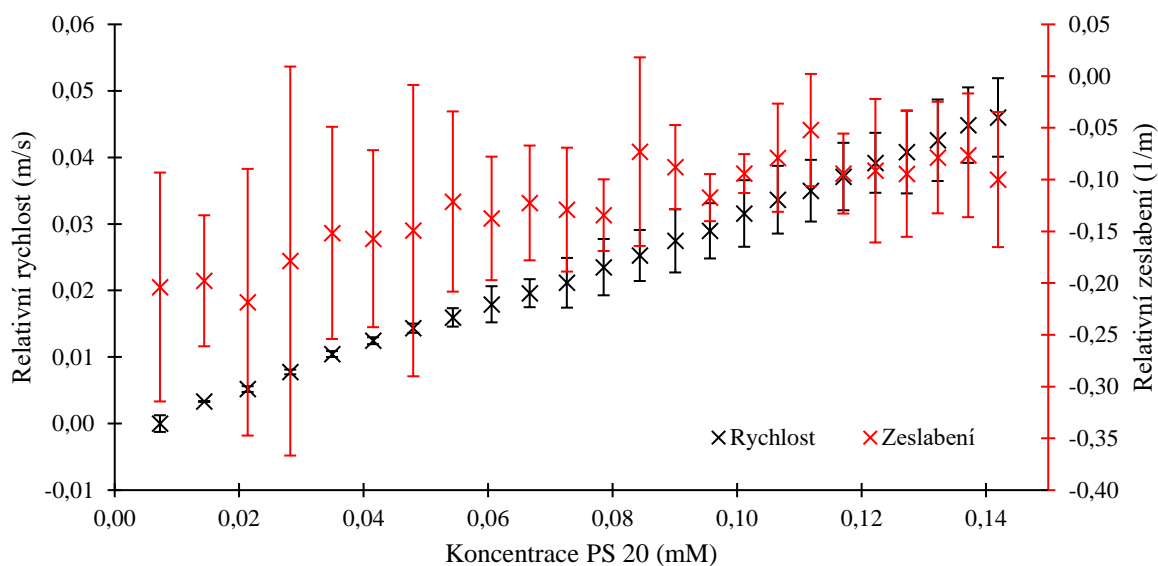
Tabulka 5: Hodnoty Gibbsovy energie, entalpického a entropického příspěvku titrací SCO do vody a disociační konstanty získané z vyhodnocovacího softwaru.

Měření	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	$-T\Delta S$ (kJ/mol)	K_D (mM)
1	-12,70	-22,30	-9,61	0,123
2	-12,20	-22,70	-10,50	0,108
3	-15,40	-22,80	-7,46	0,101

5.3 Měření ultrazvukové rychlosti a ultrazvukového zeslabení

Ultrazvuková spektroskopie reaguje na jakoukoliv diskontinuitu v roztoku změnou ultrazvukové rychlosti. Do grafů byly vyneseny závislosti ultrazvukové rychlosti a ultrazvukového zeslabení na koncentraci jednotlivých povrchově aktivních látek. Výsledné grafy byly získány zprůměrováním tří měření, které byly provedeny se třemi různými vzorky. V grafech jsou u obou datových řad vyneseny také chybové úsečky.

Závislost ultrazvukové rychlosti a ultrazvukového zeslabení na koncentraci PS 20 je uvedena na obrázku 22. Během titrace PS 20 do vody byl pozorován lineární nárůst ultrazvukové rychlosti. Kritickou micelární koncentrací ovšem nebylo možné z naměřených dat určit, protože nedošlo ke zlomu křivky označující ultrazvukovou rychlost. V případě ultrazvukového zeslabení nebyl pozorován žádný trend. Záporné hodnoty ultrazvukového zeslabení u všech studovaných látek byly pravděpodobně způsobeny tím, že v referenční cele byly naměřeny větší hodnoty zeslabení než v měřící cele.

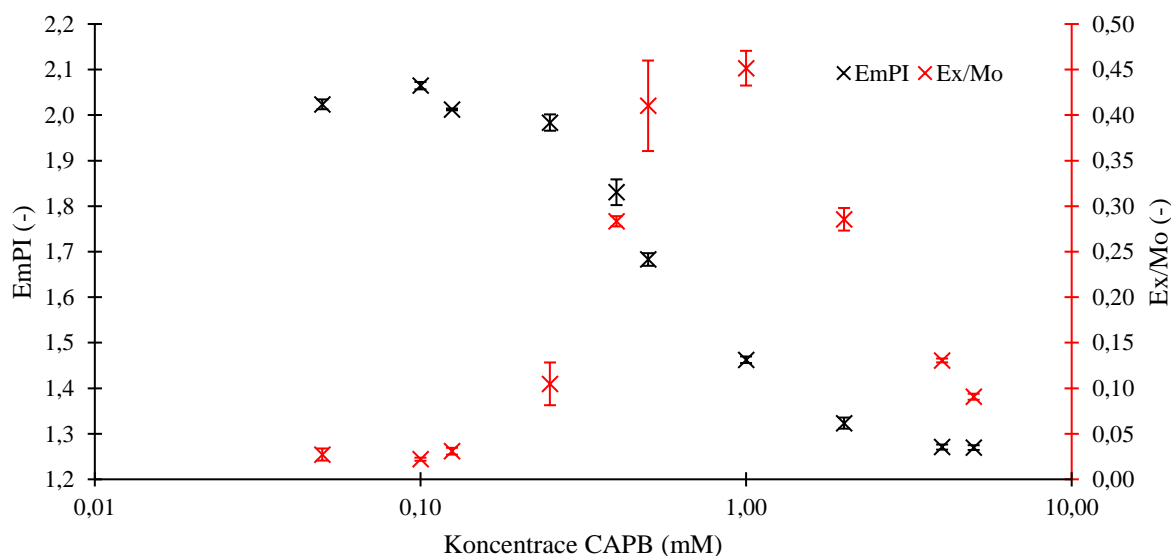


Obrázek 22: Záznam ultrazvukové rychlosti a zeslabení pro látku PS 20.

U ostatních tenzidů byly získány stejné závislosti ultrazvukové rychlosti i zeslabení jako u PS 20. Grafické výsledky měření těchto dvou veličin pro PS 80, DG, SCO a CAPB jsou uvedeny v přílohách (obrázek P13 – obrázek P16).

5.4 Sledování intenzity fluorescence

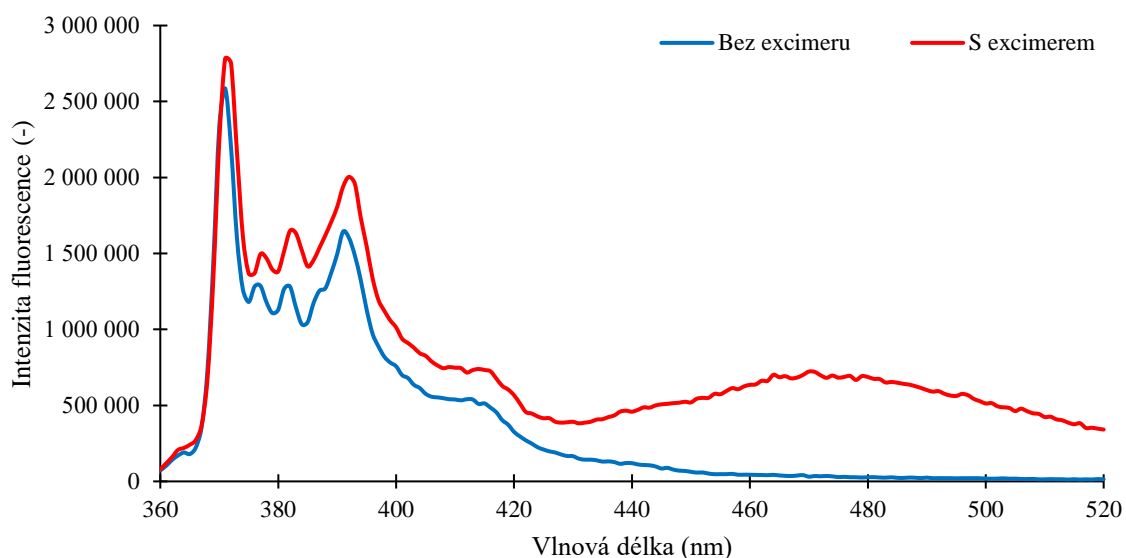
Při velmi nízké koncentraci tenzidu je pyren rovnoměrně rozložen ve vodném roztoku. Pyren, ačkoliv je nepolární fluorescenční sondou, se částečně rozpouští i ve vodě, odkud dává charakteristický fluorescenční signál [63]. Při velmi nízkých koncentracích tenzidu v roztoku se molekuly povrchově aktivní látky nejprve hromadí na mezifázovém rozhraní kapaliny. Po překročení kritické micelární koncentrace dochází k agregaci molekul tenzidu a tvorbě micel. Pyren je schopen se dostat do jádra micel díky své hydrofobní povaze. Hydrofobní prostředí micelárního jádra podporuje shlukování molekul pyrenu, což vede ke vzniku excimeru. Pomocí fluorescenční spektroskopie jsou sledovány změny fluorescenčních vlastností, které jsou důsledkem interakcí pyrenových molekul uvnitř jádra micel. [43]



Obrázek 23: Graf závislosti E_{mPI} a Ex/Mo na koncentraci CAPB v roztoku.

Černé body v grafu na *obrázku 23* představují závislosti emisního polaritního indexu na koncentraci CAPB. Naměřená data po převodu osy koncentrace do logaritmického měřítka vytvořila typickou sigmoidní křivku. V softwaru Origin 2019b byl vytvořen graf závislosti EmPI na logaritmu koncentrace tenzidu. Vzniklá sigmoida byla proložena Boltzmannovou funkcí, jejíž parametry jsou pro všechny látky uvedeny v *tabulce P9* v přílohách.

Červená datová řada na *obrázku 23* udává závislost poměru excimeru k monomeru na koncentraci CAPB. Zpočátku se v roztoku nenacházely žádné micely, ve kterých by se pyren mohl rozpouštět. Z tohoto důvodu byla intenzita fluorescence excimeru nízká. Se stoupající koncentrací povrchově aktivní látky se v roztoku začaly tvořit první micely, do nichž pyren mohl proniknout. Vzhledem k nízkému počtu micel se do jejich hydrofobního jádra mohla dostat více než jedna molekula pyrenu, což vedlo ke vzniku excimeru a zvýšení jeho fluorescence (*obrázek 24*). Nad kritickou micelární koncentrací docházelo ke snižování fluorescence excimeru vlivem samozhášení. [63]



Obrázek 24: Emisní spektra pyrenu bez přítomnosti excimeru a s přítomností pásu excimeru.

Křivky závislosti EmPI i Ex/Mo zbylých studovaných látek měly stejný průběh jako u CAPB. Grafické znázornění výsledků získaných fluorescenční spektroskopií pro PS 20 (*obrázek P19*), PS 80 (*obrázek P21*), DG (*obrázek P22*) a SCO (*obrázek P20*) jsou uvedeny v přílohách.

6 DISKUZE

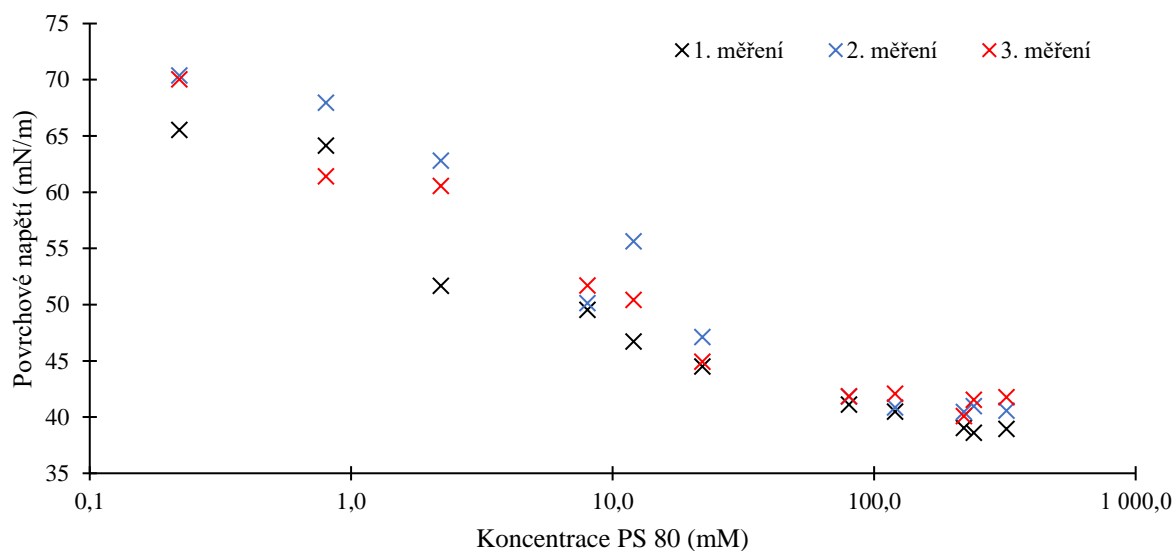
6.1 Stanovení kritické micelární koncentrace pomocí kroužkové tenziometrie

Kroužkovou tenziometrií bylo prokázáno, že všechny studované tenzidy mají povrchovou aktivitu, protože s jejich stoupající koncentrací v roztocích docházelo ke snižování povrchového napětí. V *tabulce 6* jsou uvedeny hodnoty kritické micelární koncentrace, které byly získané v rámci této práce dvěma způsoby vyhodnocení.

Tabulka 6: Hodnoty CMC studovaných látek získaných pomocí tenziometrie a hodnoty nalezené v literatuře.

Látka	CMC (mM) ze 3 měření	CMC (mM) z průměr. hodnot	Literatura	Zdroj
PS 20	$0,0193 \pm 0,0013$	0,0194	0,015 – 0,075	[64]
PS 80	$0,015 \pm 0,002$	0,015	0,007 – 0,016	[64]
DG	$0,596 \pm 0,008$	0,596	2,5	[65]
SCO	$1,18 \pm 0,07$	1,18	1,49	[66]
CAPB	$0,212 \pm 0,011$	0,216	0,28	[67]

V prvním sloupci jsou prezentovány výsledky, které vznikly vyhodnocením jednotlivých měření (*obrázek 25*) a následným zprůměrováním těchto výsledků. Ze získaných hodnot byla vypočtena také směrodatná odchylka. Rovnice lineárních regresí pro všechny tři datové řady pro PS 80 jsou uvedeny v *tabulce P3* v přílohách. Druhý sloupec byl získán vypočítáním hodnoty CMC ze zprůměrovaných hodnot všech měření (*tabulka P2*), proto v tomto případě nebylo možné spočítat odchylku měření. Kromě naměřených hodnot CMC jsou v *tabulce 6* uvedeny také referenční hodnoty kritických micelárních koncentrací, které byly nalezeny v literatuře. Všechny referenční hodnoty byly získány měřením povrchového napětí.



Obrázek 25: Závislosti jednotlivých měření povrchového napětí na koncentraci PS 80.

Zjištěná hodnota kritické micelární koncentrace PS 20 a PS 80, tedy 0,019 mM, respektive 0,015 mM odpovídají koncentračním intervalům, které byly nalezeny v literatuře. Zároveň tyto výsledky potvrzují, že s narůstající délkou hydrofobního řetězce dochází ke snižování hodnoty CMC. U třetího neiontového tenzidu DG byla stanovená hodnota CMC (0,596 mM) výrazně nižší než referenční hodnota (2,5 mM). V případě SCO se povedlo k výchozí hodnotě CMC přiblížit po vyřazení bodů, které neodpovídaly trendu. Kritická micelární koncentrace SCO získaná v této práci (1,18 mM) je nižší oproti referenční

hodnotě (1,49 mM). Vypočtená hodnota CMC CAPB je nižší než hodnota z literatury, ale rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami není velký. Výsledky získané dvěma metodami vyhodnocení se v podstatě shodují. Mírně rozdílné hodnoty byly pozorovány pouze v případě CAPB.

Největší povrchovou aktivitu vykazoval DG, který snížil povrchové napětí až na 29 mN/m, naopak nejméně dokázal povrchové napětí snížit PS 80, u kterého se hodnota povrchového napětí ustálila na hodnotě 40 mN/m. Povrchové napětí roztoků obsahující PS 20 se ustálilo na hodnotě 37 mN/m, což je nepatrně nižší hodnota oproti PS 80. Schopnost snížit povrchové napětí SCO a CAPB byly na podobné úrovni. Hodnoty obou látek se ustálily na 33 mN/m, respektive 32 mN/m. Z hodnot povrchového napětí vyplývá, že tenzidy s delšími hydrofobními řetězci snižují povrchové napětí méně oproti povrchově aktivním látkám, které mají kratší hydrofobní část. Nejvyšší hodnota povrchového napětí byla naměřena u neiontového PS 80, který má nejdelší hydrofobní řetězec ze všech vybraných tenzidů. Nejvíce dokázal snížit povrchové napětí DG, který také patří mezi neiontové povrchově aktivní látky a má nejkratší hydrofobní řetězec ze studovaných látek.

Bylo ověřeno, že kroužková tenziometrie je vhodnou a jednoduchou metodou stanovení kritické micelární koncentrace neiontových, aniontových i amfoterních tenzidů. Pomocí této metody byly zjištěny hodnoty CMC studovaných látek, které následně sloužily jako orientační hodnoty pro zbylé metody. Problémem tenziometrie může být vyhodnocení naměřených dat. Výsledky se mohou odlišovat v závislosti na rozdělení bodů na dvě části, tedy na část tvořenou body s klesající tendencí a body s konstantními hodnotami, které jsou následně proloženy lineárními regresemi.

6.2 Stanovení kritické micelární koncentrace prostřednictvím ITC

ITC se standardně využívá pro stanovení kritické micelární koncentrace. Nicméně v této bakalářské práci se jednalo o vhodnou metodu pouze pro jednu látku. Problémem u PS 20 i 80, DG a CAPB byly pravděpodobně velmi nízké koncentrace titrovaných roztoků, které vyplývaly z velmi nízkých hodnot CMC studovaných látek. Takto nízké koncentrace tenzidů nevytvořily dostatečně velké tepelné efekty, které by byl přístroj schopen zachytit. Místo toho byl pozorován pouze šum pozadí, jehož velikost odpovídala přibližně tepelným efektům titrace vody do vody. Tato skutečnost vyplývá také z porovnání grafu titrace vody do vody (*obrázek P9*) a grafu titrace zmíněných tenzidů do vody. Po odečtení ředícího tepla titrace vody do vody od titrace tenzidu do vody se tepelné efekty jednotlivých přídavek pohybovaly přibližně kolem 0 μJ (*obrázek P10 – obrázek P12* v přílohách).

Jedinou látkou, u které bylo možné z naměřených kalorimetrických dat stanovit kritickou micelární koncentraci byl SCO. Tato látka vykazovala během titrace dostatečně velké tepelné efekty, které přístroj dokázal zachytit. Stejně jako u tenziometrie byly zjištěny dvě hodnoty CMC v závislosti na způsobu vyhodnocení (postup popsán v sekci 6.1). Vypočtená hodnota kritické micelární koncentrace byla rovna $0,250 \pm 0,038$ mM, CMC vycházející ze průměrovaných hodnot činila 0,237 mM.

Z parametrů Boltzmannova modelu (*tabulka P8* v přílohách), kterým byla data proložena v programu Origin 2019b, byla vypočtena šířka agregačního intervalu. Hranice agregačního intervalu byly vypočteny z parametrů x_0 a Δx . Pro výpočet byly použity vzorce $x_1 = x_0 - 2\Delta x$ a $x_2 = x_0 + 2\Delta x$. Z hodnoty označující počátek agregace SCO vyplývá, že k agregaci molekul v roztoku docházelo už během prvního přídávku. Konec agregace nastal při 0,6 mM, jak je patrné i z grafu na *obrázku 20*.

Izotermální titrační kalorimetrie je v literatuře označována jako vhodná a spolehlivá metoda pro stanovení kritické micelární koncentrace povrchově aktivních látek. V této práci byla zjištěna limitace přístroje, která tuto skutečnost znemožňuje. Při měření velmi nízkých koncentrací tenzidů (v řádech desítek až stovek μM) přístroj zaznamenal pouze tepla, která svojí velikostí odpovídají ředícímu teplu, tedy teplu na úrovni titrace vody do vody.

6.3 Stanovení kritické micelární koncentrace s využitím HR-US

Ultrazvukovou spektroskopií s vysokým rozlišením lze podle článku od Andreatty a kolektivu [58] využít pro určení kritické micelární koncentrace v širokém koncentračním rozsahu. Novější článek, jehož autorem je Perrineli a kolektiv [24] prezentuje jiný názor, tedy že ultrazvuková spektroskopie má limitaci při měření roztoků, jejichž koncentrace je nižší než 1 mM. Oba články jsou podrobněji popsány v kapitole 3 Současný stav řešené problematiky. Hodnota kritické micelární koncentrace látky SCO zjištěná tenziometrií překročila hodnotu 1 mM, proto byla na HR-US proměřena také vyšší koncentrace této látky, než která je uvedena na *obrázku P15*. Ani v tomto případě nedošlo k jakékoliv změně v ultrazvukové rychlosti.

Pro porovnání výsledků z HR-US byl touto metodou studován také Polysorbát 20 v chemické čistotě. Stejně jako v případě titrace PS 20, který je určený pro přírodní kosmetiku byly i u chemicky čistého PS 20 zaznamenány pouze jednotlivé přídavky tenzidu do vody. Obě získané křivky měly stejný sklon a podobné hodnoty ultrazvukové rychlosti. Ani v případě chemicky čistého PS 20 ovšem nedošlo k žádnému zlomu, který byl označoval kritickou micelární koncentrací. Porovnání ultrazvukových rychlostí obou zmíněných polysorbátů je uvedeno na *obrázku P17* v přílohách. Vzhledem k neprůkaznosti získaných výsledků a z důvodu ověření funkčnosti přístroje byl ultrazvukovou spektroskopií studován tenzid SDS, který patří do skupiny aniontových povrchově aktivních látek s hodnotou CMC okolo $8,14 \cdot 10^{-3}$ M [68]. V případě SDS došlo po překročení CMC ke zlomu křivky ultrazvukové rychlosti (*obrázek P18*), čímž bylo ověřeno, že přístroj měří správně a dokáže vznik micel zaznamenat.

Z grafů ultrazvukové rychlosti tenzidů pro přírodní kosmetiku vyplývá, že vzhledem k rostoucí tendenci přímky byl ultrazvukový spektroskop schopen zachytit jednotlivé přídavky tenzidu do vody. Vznik samotných micel těchto tenzidů ovšem zaznamenat nedokázal. Wangsakan a kolektiv [69] ve své práci navrhli, že by toto chování mohlo být způsobeno nižší adiabatickou stlačitelností a/nebo nižší hustotou oproti objemové vodě. Další variantou by mohla být kompenzace efektů elastického micelárního jádra uvolněnou hydratační vodou.

Výsledky měření získané v rámci této bakalářské práce se shodují s výsledky, které ve svém článku představil Perrineli. U všech studovaných povrchově aktivních látek nedošlo ke změně směrnice ultrazvukové rychlosti, ze které by bylo možné vypočítat kritickou micelární koncentraci. Ani u ultrazvukového zeslabení nebyl naměřen pozorovatelný trend (*obrázek P13 – obrázek P16*). Z předem zmíněných skutečností vyplývá, že ani ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením není vhodnou metodou pro charakterizaci vybraných tenzidů s takto nízkými hodnotami CMC.

6.4 Stanovení kritické micelární koncentrace fluorescenční spektroskopií

Poslední metodou, která byla využita pro určení kritické micelární koncentrace vybraných tenzidů byla fluorescenční spektroskopie. Touto metodou bylo zjištěno, že studované povrchově aktivní látky tvoří micely v různě širokých agregačních intervalech. Začátek a konec agregačního intervalu byly vypočteny z hodnot x_0 a Δx (*tabulka P9* v přílohách) podle vzorců $x_1 = x_0 - 2\Delta x$ a $x_2 = x_0 + 2\Delta x$. Jak ukazuje *tabulka 7*, právě v širce agregačního intervalu se studované tenzidy zásadně liší od běžných povrchově aktivních látek, jako jsou například CTAB, SDS nebo Triton X-100.

Tabulka 7: Začátek (x_1) a konec (x_2) agregačního intervalu studovaných tenzidů v mM.

Látka	x_1 (mM)	x_2 (mM)
PS 20	0,014	0,127
PS 80	0,006	0,058
DG	0,241	1,169
SCO	0,008	0,234
CAPB	0,242	1,367

U běžných povrchově aktivních látek dochází k rychlé agregaci [47], zatímco u vybraných tenzidů přírodní kosmetiky je agregace velmi pozvolná. Nejširší agregační interval byl vypočítán u SCO, u něhož dochází k agregaci molekul v měřítku dvou řádů. U zbylých studovaných látek odpovídal agregační interval přibližně jednomu řádu.

V tabulce 8 jsou uvedeny hodnoty kritických micelární koncentrací, které byly získány metodou fluorescenční spektroskopie spolu referenčními hodnotami pro oba polysorbáty. Referenční hodnoty CMC z fluorescenčních metod zatím nebyly pro ostatní látky měřeny a publikovány. Stejně jako u předchozích metod, které poskytly výsledky CMC, jsou v tabulce uvedeny dvě hodnoty kritické micelární koncentrace pro každou látku. Princip získání dvou výsledků je více vysvětlen v kapitole 6.1.

Tabulka 8: Hodnoty CMC studovaných látek získaných pomocí fluorescenční spektroskopie.

Látka	CMC (mM) ze 3 měření	CMC (mM) z průměr. hodnot	Literatura (mM)	Zdroj
PS 20	0,042 ± 0,002	0,042	0,050	[70]
PS 80	0,018 ± 0,003	0,018	0,015	[70]
DG	0,531 ± 0,024	0,531	–	–
SCO	0,042 ± 0,005	0,042	–	–
CAPB	0,575 ± 0,002	0,575	–	–

Kritická micelární koncentrace PS 80 získaná v této práci odpovídá referenční hodnotě po odečtení nejistoty měření. Relativní shoda výsledků panuje také v případě druhého studovaného polysorbátu, tedy PS 20. Stejně jako u tenziometrie i v tomto případě bylo ověřeno, že čím vyšší je počet uhlíků v hydrofobním řetězci tenzidu, tím nižší je jeho hodnota CMC. Kritická micelární koncentrace DG, SCO a CAPB odpovídaly hodnotám 0,531 mM, 0,042 mM a 0,575 mM. U všech látek se oba rozdílně získané výsledky shodují.

Díky fluorescenční spektroskopii bylo možné spolehlivě určit kritickou micelární koncentraci všech vybraných povrchově aktivních látek.

6.5 Porovnání metod

Tabulka 9 uvádí hodnoty CMC získané metodami, které byly aplikovány v této bakalářské práci. Metody se vzájemně liší ve způsobu měření kritické micelární koncentrace. Pomocí tenziometrie je sledováno nasycení povrchu kapaliny molekulami příslušného tenzidu. V případě ITC jsou měřeny tepelné efekty vzniku micel. Ultrazvuková a fluorescenční spektroskopie jsou v základu podobné techniky. Pomocí obou metod lze sledovat vznik první micel v roztoku. Hlavním rozdílem mezi těmito metodami je způsob, jakým jsou micely detekovány. U HR-US se k detekci používá zvuková vlna o vysoké frekvenci, zatímco u fluorescenční spektroskopie je nutné použít nepolární fluorescenční sondu, která se ve vodném roztoku dostává do hydrofobního jádra micel. Pomocí excitace použité sondy světelným paprskem o určité vlnové délce dochází následně k záznamu fluorescence, jejíž intenzita je závislá mimo jiné na koncentraci tenzidu v roztoku.

Tabulka 9: Porovnání hodnot CMC získaných různými metodami v rámci této práce.

Látka	Tenziometrie (mM)	ITC (mM)	HR-US	Fluorescenční spektroskopie (mM)
PS 20	0,019	–	–	0,042
PS 80	0,015	–	–	0,018
DG	0,596	–	–	0,531
SCO	1,181	0,237	–	0,042
CAPB	0,216	–	–	0,575

Z tabulky 9 vyplývá, že nižší hodnoty CMC byly získány měřením povrchového napětí. Fluorescenční spektroskopie poskytla oproti tenziometrii vyšší hodnoty kritických micelární koncentrací. Uvedené výsledky odpovídají principům těchto metod, které byly zmíněny výše.

Výjimku ve výsledcích představuje aniontový tenzid SCO, u kterého byla tenziometrií naměřena vyšší hodnota CMC v porovnání s hodnotou z fluorescenční spektroskopie. Z této skutečnosti vyplývá, že u této látky pravděpodobně dochází k tvorbě micel dříve, než její molekuly nasytí povrch kapaliny. Tomuto chování napovídá také naměřená křivka povrchového napětí (*obrázek 18*), která má velmi pozvolný pokles. Tento zajímavý jev by bylo dobré podrobněji prostudovat v další práci.

7 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce bylo stanovit kritickou micelární koncentraci tenzidů určených pro výrobu přírodní kosmetiky pomocí různých metod. Podle dokumentu CPK Standardy bylo vybráno celkem pět chemikálií. Tři látky byly zvoleny ze skupiny neiontových tenzidů, ze zástupců aniontových a amfoterních tenzidů byla zvolena vždy jedna povrchově aktivní látka. Konkrétně se jednalo o látky Polysorbát 20, Polysorbát 80, decyl glukosid, sulfátový ricinový olej a cocamidopropyl betain. Tyto látky byly zkoumány prostřednictvím kroužkové tenziometrie a izotermální titrační kalorimetrie, a dvěma druhy spektroskopie, tedy pomocí ultrazvukové spektroskopie s vysokým rozlišením a fluorescenční spektroskopie.

Všechny vybrané tenzidy přírodní kosmetiky byly podrobeny termogravimetrické analýze, která sloužila ke zjištění obsahu vody v chemikáliích. Výsledky z tohoto měření jsou sice v práci uvedeny, samotné množství vody ovšem nebylo při přípravě vzorků nebo vyhodnocení naměřených dat do výpočtů zahrnuto. Zpočátku bylo předpokládáno, že bude nutné naměřené hodnoty CMC přepočítat na obsah vody, který byl zjištěn pomocí TGA. Při hledání referenčních hodnot kritické micelární koncentrace vybraných látek bylo však zjištěno, že tyto referenční hodnoty odpovídají látkám, které měly podobný obsah vody jako chemikálie, se kterými se pracovalo v rámci této práce. Z tohoto důvodu nebyla výsledkům z TGA věnována větší pozornost.

Při stanovování kritické micelární koncentrace bylo k naměřeným hodnotám přistupováno z hlediska jejich vyhodnocení dvěma způsoby. Jedna hodnota CMC byla získána vyhodnocením jednotlivých měření, které byly následně zprůměrovány. V tomto případě byla vypočtena také nejistota měření. Alternativní variantou vyhodnocení bylo zprůměrování všech naměřených dat, a ze získaného průměru byla vypočtena druhá hodnota kritické micelární koncentrace, v tomto případě ovšem bez směrodatné odchylky. Oba způsoby vyhodnocení byly v práci porovnány.

U všech studovaných tenzidů byla prokázána povrchová aktivita, neboť během tenziometrie docházelo ke snižování povrchového napětí. Zároveň bylo zjištěno, že tenzidy s delším hydrofobním řetězcem snižují povrchové napětí méně než ty, které mají krátkou hydrofobní část. Kroužková tenziometrie představuje nenáročnou techniku, pomocí které lze spolehlivě stanovit CMC všech vybraných tenzidů. Fluorescenční spektroskopii byl studován vznik micel s využitím pyrenu jako fluorescenční sondy. Intenzita fluorescence poskytla informace nejen o kritické micelární koncentraci, ale také o šířce agregačního intervalu vybraných tenzidů. Studované tenzidy přírodní kosmetiky mají v porovnání s běžnými povrchově aktivními látkami široké agregační intervaly. Tenziometrií i fluorescenční spektroskopii bylo ověřeno, že tenzidy s delší hydrofobní částí mají nižší hodnoty CMC oproti povrchově aktivním látkám s kratším hydrofobním řetězcem. Ultrazvukovou spektroskopii s vysokým rozlišením se nepodařilo stanovit CMC u žádné povrchově aktivní látky přírodní kosmetiky. Stanovení kritické micelární koncentrace izotermální titrační kalorimetrií bylo úspěšné pouze v případě aniontového tenzidu SCO.

Vybraným tenzidům zatím nebylo ve výzkumné oblasti věnováno moc pozornosti. Vzhledem k výsledkům, které byly prezentovány v této práci lze konstatovat, že tyto povrchově aktivní látky přírodní kosmetiky vykazují velmi unikátní chování, které zatím nebylo popsáno. Navázání na tato zjištění by mohlo poskytnout podrobnější informace o chování a vlastnostech zmíněných tenzidů a rozvinout jejich možnosti použití.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *CPK Standardy: Certifikace přírodní kosmetiky a biokosmetiky*. KEZ o.p.s., 2022.
- [2] GUIN, Mridula, R. ROOPA, Preeti JAIN a Nakshatra SINGH. Heterocyclic Surfactants and Their Applications in Cosmetics. *ChemistrySelect (Weinheim)* [online]. 2022, **7**(8) [cit. 2023-04-06]. ISSN 2365-6549. Dostupné z: doi:10.1002/slct.202103989
- [3] FIUME, Monice, Wilma BERGFELD, Donald BELSITO et al. Safety Assessment of Sorbitan Esters as Used in Cosmetics. *International journal of toxicology* [online]. Los Angeles, CA: SAGE Publications, 2019, **38**(2), 60-80 [cit. 2023-11-17]. ISSN 1091-5818. Dostupné z: doi:10.1177/1091581819871877
- [4] *Polysorbate 20: Sorbitan monolaurát, ethoxylovaný* [online]. PCC Capital Group [cit. 2023-05-30]. Dostupné z: <https://www.products.pcc.eu/cs/inci-22/polysorbate-20/>
- [5] KHOSSRAVI, M., Y.-H. KAO, R.J. MRSNY a T.D. SWEENEY. Analysis methods of polysorbate 20: A new method to assess the stability of polysorbate 20 and established methods that may overlook degraded polysorbate 20. *Pharmaceutical research* [online]. NEW YORK: Springer Nature, 2002, **19**(5), 634-639 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0724-8741. Dostupné z: doi:10.1023/A:1015306112979
- [6] O'NEIL, Maryadele J., ed. *Merck Index*. 15th edition. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013. ISBN 9781849736701.
- [7] Sorbitan monooleate. In: *PubChem* [online]. National Center for Biotechnology Information, 2023 [cit. 2023-10-31]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sorbitan-Monooleate#section=MeSH-Pharmacological-Classification>
- [8] FIUME, Monice, Bart HELDRETH, Wilma BERGFELD et al. Safety Assessment of Decyl Glucoside and Other Alkyl Glucosides as Used in Cosmetics. *International journal of toxicology* [online]. Los Angeles, CA: SAGE Publications, 2013, **32**(5), 22-48 [cit. 2023-11-08]. ISSN 1091-5818. Dostupné z: doi:10.1177/1091581813497764
- [9] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [10] KREMERS, F. J. The sulfonation of castor oil with sulfur trioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1971, **48**(7), 314-317 [cit. 2023-10-21]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02890753
- [11] NAWABY, Arghavan, Peeter KRUUS a Ewa DABEK-ZLOTORZYNSKA. Determination of Anionic Surfactant Turkey Red Oil by Capillary Electrophoresis with Direct UV Detection. *Journal of high resolution chromatography* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1998, **21**(7), 401-406 [cit. 2023-10-21]. ISSN 0935-6304. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1521-4168(19980701)21:7401::AID-JHRC4013.0.CO;2-2
- [12] ŠMIDRKAL, Jan. *Tenzidy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2020. ISBN 978-80-7592-056-0.

- [13] JOHNSON, Dale H. The use of fatty acid derivatives in cosmetics and toiletries. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1978, **55**(4), 438-443 [cit. 2023-04-27]. ISSN 0003-021X. Dostupné z: doi:10.1007/BF02911909
- [14] KELLEPPAN, Veena, Calum BUTLER, Ashley WILLIAMS et al. Components of cocamidopropyl betaine: Surface activity and self-assembly of pure alkyl amidopropyl betaines. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* [online]. Elsevier B.V, 2023, **656**, 130435 [cit. 2023-10-21]. ISSN 0927-7757. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfa.2022.130435
- [15] BEZERRA, Káren, Raquel RUFINO, Juliana LUNA a Leonie SARUBBO. Saponins and microbial biosurfactants: Potential raw materials for the formulation of cosmetics. *Biotechnology progress* [online]. HOBOKEN: Wiley, 2018, **34**(6), 1482-1493 [cit. 2023-03-10]. ISSN 8756-7938. Dostupné z: doi:10.1002/btpr.2682
- [16] ESTEVES, Remelisa, Birce DIKICI, Matthew LEHMAN, Qayyum MAZUMDER a Nonso ONUKWUBA. Determination of Aqueous Surfactant Solution Surface Tensions with a Surface Tensiometer. *Beyond: Undergraduate Research Journal* [online]. Embry-Riddle Aeronautical University Office of Undergraduate Research, 2016, **1**(4) [cit. 2023-11-03].
- [17] VECINO, X., J. CRUZ, A. MOLDES a L. RODRIGUES. Biosurfactants in cosmetic formulations: trends and challenges. *Critical Reviews in Biotechnology* [online]. 2017, **37**(7), 911-923 [cit. 2023-03-06]. ISSN 0738-8551. Dostupné z: doi:10.1080/07388551.2016.1269053
- [18] WENNERSTRÖM, Håkan a Björn LINDMAN. Micelles. Physical chemistry of surfactant association. *Physics reports* [online]. Elsevier B.V, 1979, **52**(1), 1-86 [cit. 2023-11-24]. ISSN 0370-1573. Dostupné z: doi:10.1016/0370-1573(79)90087-5
- [19] CHAKRABORTY, Tanushree, Indranil CHAKRABORTY a Soumen GHOSH. The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium. *Arabian journal of chemistry* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2011, **4**(3), 265-270 [cit. 2023-03-25]. ISSN 1878-5352. Dostupné z: doi:10.1016/j.arabjc.2010.06.045
- [20] MOULIK, S. P. Micelles: Self-organized surfactant assemblies. *Current science (Bangalore)* [online]. BANGALORE: Current Science Association, 1996, **71**(5), 368-376 [cit. 2023-12-19]. ISSN 0011-3891. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/279896955_Micelles_Self-organized_surfactant_assemblies
- [21] SCHOLZ, Norman, Thomas BEHNKE a Ute RESCH-GENGER. Determination of the Critical Micelle Concentration of Neutral and Ionic Surfactants with Fluorometry, Conductometry, and Surface Tension—A Method Comparison. *Journal of fluorescence* [online]. New York: Springer US, 2018, **28**(1), 465-476 [cit. 2024-01-18]. ISSN 1053-0509. Dostupné z: doi:10.1007/s10895-018-2209-4
- [22] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 4. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002. ISBN 80-708-0475-0.
- [23] JALALI-HERAVI, Mehdi a Elahe KONOUZ. Use of Quantitative Structure-Property Relationships in Predicting the Krafft Point of Anionic Surfactants. *Internet Electronic Journal of Molecular Design* [online]. 2002, **1**(8), 410-417 [cit. 2023-04-06]. ISSN 1538-6414. Dostupné z: http://biochempress.com/Files/iejmd_2002_1_0410.pdf

- [24] PERINELLI, Diego, Marco CESPI, Nicola LORUSSO, Giovanni PALMIERI, Giulia BONACUCINA a Paolo BLASI. Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All?. *Langmuir* [online]. United States: American Chemical Society, 2020, **36**(21), 5745-5753 [cit. 2023-10-20]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.0c00420
- [25] SMITH, Oliver, Laura WATERS, William SMALL a Steve MELLOR. CMC determination using isothermal titration calorimetry for five industrially significant non-ionic surfactants. *Colloids and surfaces, B, Biointerfaces* [online]. Netherlands: Elsevier B.V, 2022, **211**, 112320-112320 [cit. 2023-03-27]. ISSN 0927-7765. Dostupné z: doi:10.1016/j.colsurfb.2022.112320
- [26] KROUSKÁ, Jitka. *Interakce hyaluronanu a povrchově aktivních látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2012. Disertační práce.
- [27] GROLIER, Jean-Pierre a José DEL RÍO. Isothermal titration calorimetry: A thermodynamic interpretation of measurements. *The Journal of chemical thermodynamics* [online]. LONDON: Elsevier Ltd, 2012, **55**, 193-202 [cit. 2023-11-02]. ISSN 0021-9614. Dostupné z: doi:10.1016/j.jct.2012.05.018
- [28] FREIRE, Ernesto, Obdulio MAYORGA a Martin STRAUME. Isothermal Titration Calorimetry. *Analytical chemistry (Washington)* [online]. American Chemical Society, 1990, **62**(18), 950-959 [cit. 2023-11-03]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac00217a715
- [29] GHAI, Rajesh, Robert FALCONER a Brett COLLINS. Applications of isothermal titration calorimetry in pure and applied research-survey of the literature from 2010. *Journal of molecular recognition* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012, **25**(1), 32-52 [cit. 2023-11-14]. ISSN 0952-3499. Dostupné z: doi:10.1002/jmr.1167
- [30] COREA, Mónica, Rogelio JIMÉNEZ-JUÁREZ, Gabriela MARTÍNEZ-MEJÍA, María MARTÍNEZ-ORTIZ a José DEL RÍO. A source of systematic errors in the determination of critical micelle concentration and micellization enthalpy by graphical methods in isothermal titration calorimetry. *Entropy (Basel, Switzerland)* [online]. Switzerland: MDPI AG, 2021, **23**(2), 1-23 [cit. 2023-11-17]. ISSN 1099-4300. Dostupné z: doi:10.3390/e23020236
- [31] NÚÑEZ, Sara, Jennifer VENHORST a Chris KRUSE. Target–drug interactions: first principles and their application to drug discovery. *Drug discovery today* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2012, **17**(1), 10-22 [cit. 2024-04-15]. ISSN 1359-6446. Dostupné z: doi:10.1016/j.drudis.2011.06.013
- [32] HOFER, Ctirad. Mikrokalorimetrie biologicky významných molekul. *Československý časopis pro fyziku*. 2006, **56**(5), 288-292. ISSN 0009-0700.
- [33] HICKEY, Sinead, M. LAWRENCE, Sue HAGAN a Vitaly BUCKIN. Analysis of the Phase Diagram and Microstructural Transitions in Phospholipid Microemulsion Systems Using High-Resolution Ultrasonic Spectroscopy. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2006, **22**(13), 5575-5583 [cit. 2023-11-11]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la052735t

- [34] SMYTH, Cormac, Breda O'DRISCOLL, Jayne LAWRENCE, Sinead HICKEY, Therese O'REAGAN a Vitaly BUCKIN. High-resolution ultrasonic spectroscopy: analysis of microemulsions. *Pharmaceutical technology Europe* [online]. Monmouth Junction: UBM LLC, 2004, **16**(6), 31 [cit. 2023-10-20]. ISSN 1753-7967. Dostupné z: <https://www.proquest.com/docview/211494591?pq-origsite=primo>
- [35] BUCKIN, Vitaly. High-resolution ultrasonic spectroscopy. *Journal of sensors and sensor systems* [online]. Gottingen: Copernicus GmbH, 2018, **7**(1), 207-217 [cit. 2023-10-12]. ISSN 2194-8771. Dostupné z: [doi:10.5194/jsss-7-207-2018](https://doi.org/10.5194/jsss-7-207-2018)
- [36] LIU, Jinru, Marcela ALEXANDER, Edita VERESPEJ a Milena CORREDIG. Real-Time Determination of Structural Changes of Sodium Caseinate-Stabilized Emulsions Containing Pectin Using High Resolution Ultrasonic Spectroscopy. *Food biophysics* [online]. Boston: Springer US, 2007, **2**(2-3), 67-75 [cit. 2023-11-11]. ISSN 1557-1858. Dostupné z: [doi:10.1007/s11483-007-9032-9](https://doi.org/10.1007/s11483-007-9032-9)
- [37] KARGEROVA, Andrea a Miloslav PEKAR. High-Resolution Ultrasonic Spectroscopy Study of Interactions between Hyaluronan and Cationic Surfactants. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2014, **30**(40), 11866-11872 [cit. 2023-11-02]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: [doi:10.1021/la501852a](https://doi.org/10.1021/la501852a)
- [38] BUCKIN, Va, Bi KANKIYA, Ap SARVAZYAN a H UEDAIRA. ACOUSTICAL INVESTIGATION OF POLY(DA).POLY(DT), POLY[D(A-T)].POLY[D(A-T)], POLY(A).POLY(U) AND DNA HYDRATION IN DILUTE AQUEOUS-SOLUTIONS. *Nucleic acids research* [online]. OXFORD: Oxford Univ Press, 1989, **17**(11), 4189-4203 [cit. 2024-01-25]. ISSN 0305-1048. Dostupné z: [doi:10.1093/nar/17.11.4189](https://doi.org/10.1093/nar/17.11.4189)
- [39] MERZEL, Franci a Jeremy SMITH. Is the First Hydration Shell of Lysozyme of Higher Density Than Bulk Water?. *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS* [online]. WASHINGTON: National Academy of Sciences, 2002, **99**(8), 5378-5383 [cit. 2024-01-22]. ISSN 0027-8424. Dostupné z: [doi:10.1073/pnas.082335099](https://doi.org/10.1073/pnas.082335099)
- [40] KUCERIK, Jiri, Daniela SMEJKALOVA, Hana CECHLOVSKA a Miloslav PEKAR. New insights into aggregation and conformational behaviour of humic substances: Application of high resolution ultrasonic spectroscopy. *Organic geochemistry* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2007, **38**(12), 2098-2110 [cit. 2023-11-02]. ISSN 0146-6380. Dostupné z: [doi:10.1016/j.orggeochem.2007.08.001](https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.08.001)
- [41] NIELSEN, S. Suzanne, ed. *Food Analysis*. Fifth edition. Netherlands: Springer Nature, 2017. ISBN 9783319457765. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-319-45776-5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5)
- [42] MABROUK, Mokhtar, Nouran HAMED a Fotouh MANSOUR. Spectroscopic methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants; a comprehensive review. *Applied spectroscopy reviews* [online]. Philadelphia: Taylor & Francis, 2023, **58**(3), 206-234 [cit. 2023-12-18]. ISSN 0570-4928. Dostupné z: [doi:10.1080/05704928.2021.1955702](https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1955702)
- [43] LAKOWICZ, Joseph R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. Netherlands: Springer Nature, 2007, 960 s. ISBN 9780387463124. Dostupné z: [doi:10.1007/978-0-387-46312-4](https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4)

- [44] CRONEY, John, David JAMESON a Robert LEARMONTH. Fluorescence spectroscopy in biochemistry: Teaching basic principles with visual demonstrations. *Biochemistry and molecular biology education* [online]. Wiley, 2001, **29**(2), 60-65 [cit. 2023-12-22]. ISSN 1470-8175. Dostupné z: doi:10.1016/S1470-8175(01)00019-4
- [45] NOOMNARM, Ulai a Robert CLEGG. Fluorescence lifetimes: fundamentals and interpretations. *Photosynthesis research* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, **101**(2-3), 181-194 [cit. 2024-01-17]. ISSN 0166-8595. Dostupné z: doi:10.1007/s11120-009-9457-8
- [46] KOGURE, Takako, Hiroyuki KAWANO, Yukiko ABE a Atsushi MIYAWAKI. Fluorescence imaging using a fluorescent protein with a large Stokes shift. *Methods (San Diego, Calif.)* [online]. SAN DIEGO: Elsevier Inc, 2008, **45**(3), 223-226 [cit. 2024-01-17]. ISSN 1046-2023. Dostupné z: doi:10.1016/j.ymeth.2008.06.009
- [47] MOHR, Andreas, Peter TALBIERSKY, Hans-gert KORTH, Reiner SUSTMANN, Roland BOESE, Dieter BLÄSER a Heinz REHAGE. A New Pyrene-Based Fluorescent Probe for the Determination of Critical Micelle Concentrations. *The journal of physical chemistry. B* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2007, **111**(45), 12985-12992 [cit. 2023-12-18]. ISSN 1520-6106. Dostupné z: doi:10.1021/jp0731497
- [48] WU, Riliga, Mingce TIAN, Chang SHU, Chengcheng ZHOU a Weijiang GUAN. Determination of the critical micelle concentration of surfactants using fluorescence strategies. *Soft matter* [online]. England: Royal Society of Chemistry, 2022, **18**(47), 892-893 [cit. 2023-12-16]. ISSN 1744-683X. Dostupné z: doi:10.1039/d2sm01320g
- [49] KLÁN, Petr. *Organická fotochemie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2001, 121 s. ISBN 80-210-2526-3.
- [50] CHU, Cathy, Brian SCHAEFER, Ross DEVOLDER a Hyunjoon KONG. Quantitative analysis of the cross-linked structure of microgels using fluorescent probes. *Polymer (Guilford)* [online]. OXFORD: Elsevier Ltd, 2009, **50**(22), 5288-5292 [cit. 2024-02-29]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2009.09.019
- [51] BURDÍKOVÁ, Jana, Filip MRAVEC a Miloslav PEKAŘ. The formation of mixed micelles of sugar surfactants and phospholipids and their interactions with hyaluronan. *Colloid and polymer science* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016, **294**(5), 823-831 [cit. 2024-02-18]. ISSN 0303-402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-016-3840-8
- [52] AGUIAR, J., P. CARPENA, J.A. MOLINA-BOLÍVAR a C. CARNERO RUIZ. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1: 3 ratio method. *Journal of colloid and interface science* [online]. SAN DIEGO: Elsevier Inc, 2003, **258**(1), 116-122 [cit. 2024-01-19]. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9797(02)00082-6
- [53] ORTIZ-TAFOYA, M.C. a Alberto TECANTE. Physicochemical characterization of sodium stearyl lactylate (SSL), polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Tween 20) and κ -carrageenan. *Data in brief* [online]. Netherlands: Elsevier Inc, 2018, **19**, 642-650 [cit. 2024-01-12]. ISSN 2352-3409. Dostupné z: doi:10.1016/j.dib.2018.05.064
- [54] SZYMCZYK, Katarzyna, Anna TARABA a Magdalena SZANIAWSKA. Interactions of Tween 20, 60 and 80 with dye molecules: Spectroscopic analysis. *Journal of molecular liquids* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2019, **290**, 111227 [cit. 2024-01-12]. ISSN 0167-7322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2019.111227

- [55] WAN, Lucy a Philip LEE. CMC of Polysorbates. *Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 1974, **63**(1), 136-137 [cit. 2024-01-12]. ISSN 00223549. Dostupné z: doi:10.1002/jps.2600630136
- [56] NAKAHARA, Yoshio, Toshiyuki KIDA, Yohji NAKATSUJI a Mitsuru AKASHI. New Fluorescence Method for the Determination of the Critical Micelle Concentration by Photosensitive Monoazacryptand Derivatives. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2005, **21**(15), 6688-6695 [cit. 2024-01-19]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la050206j
- [57] KALYANASUNDARAM, K a J. THOMAS. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *Journal of the American Chemical Society* [online]. American Chemical Society, 1977, **99**(7), 2039-2044 [cit. 2024-01-19]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00449a004
- [58] ANDREATTA, Gaëlle, Neil BOSTROM a Oliver MULLINS. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2005, **21**(7), 2728-2736 [cit. 2024-03-04]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la048640t
- [59] *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*. Washington: U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1971. ISBN NSRDS-NBS 36.
- [60] MERCK CHEMICALS. *Tween 80* [online]. In: . [cit. 2024-03-05]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/p1754>
- [61] KLAČIĆ, Tin, Adam JUGL, Miloslav PEKAŘ a Davor KOVAČEVIĆ. High-Resolution Ultrasonic Spectroscopy: Looking at the Interpolyelectrolyte Neutralization from a Different Perspective. *Macromolecules* [online]. American Chemical Society, 2023, **56**(4), 1434-1445 [cit. 2023-11-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.2c02349
- [62] GARIDEL, P. a A. HILDEBRAND. Thermodynamic properties of association colloids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. DORDRECHT: Springer Nature, 2005, **82**(2), 483-489 [cit. 2024-04-16]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-005-0921-1
- [63] VENEROVÁ, Tereza. *Interakce hyaluronanu a amfifilních molekul*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2013. Disertační práce.
- [64] GARIDEL, Patrick, Michaela BLECH, Julia BUSKE a Alfred BLUME. Surface Tension and Self-association Properties of Aqueous Polysorbate 20 HP and 80 HP Solutions: Insights into Protein Stabilisation Mechanisms. *Journal of pharmaceutical innovation* [online]. New York: Springer US, 2021, **16**(4), 726-734 [cit. 2024-03-28]. ISSN 1872-5120. Dostupné z: doi:10.1007/s12247-020-09488-4
- [65] DEYAB, M.A. Decyl glucoside as a corrosion inhibitor for magnesium–air battery. *Journal of power sources* [online]. AMSTERDAM: Elsevier B.V, 2016, **325**, 98-103 [cit. 2024-03-04]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.006

- [66] FARHADIAN, Abdolreza, Andrey STOPOREV, Mikhail VARFOLOMEEV et al. Sulfonated Castor Oil as an Efficient Biosurfactant for Improving Methane Storage in Clathrate Hydrates. *ACS sustainable chemistry & engineering* [online]. American Chemical Society, 2022, **10**(30), 9921-9932 [cit. 2023-10-17]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.2c02329
- [67] STASZAK, Katarzyna, Daria WIECZOREK a Katarzyna MICHOCKA. Effect of Sodium Chloride on the Surface and Wetting Properties of Aqueous Solutions of Cocamidopropyl Betaine. *Journal of surfactants and detergents* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, **18**(2), 321-328 [cit. 2024-03-04]. ISSN 1097-3958. Dostupné z: doi:10.1007/s11743-014-1644-8
- [68] MOROI, Yoshikiyo, Kinsi MOTOMURA a Ryohei MATUURA. The critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate-bivalent metal dodecyl sulfate mixtures in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science* [online]. Elsevier Inc, 1974, **46**(1), 111-117 [cit. 2024-04-09]. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9797(74)90030-7
- [69] WANGSAKAN, Apiradee, Pavinee CHINACHOTI a David MCCLEMENTS. Effect of Surfactant Type on Surfactant–Maltodextrin Interactions: Isothermal Titration Calorimetry, Surface Tensiometry, and Ultrasonic Velocimetry Study. *Langmuir* [online]. WASHINGTON: American Chemical Society, 2004, **20**(10), 3913-3919 [cit. 2024-04-16]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la0361619
- [70] MAHMOOD, May a Dhafer AL-KOOFEE. Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant. *GLOBAL JOURNAL OF SCIENCE FRONTIER RESEARCH CHEMISTRY* [online]. USA: Global Journals Inc., 2013, **13**(4) [cit. 2024-03-04]. ISSN 0975-5896. Dostupné z: https://globaljournals.org/GJSFR_Volume13/1-Effect-of-Temperature-Changes-on-Critical.pdf

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

KEZ o.p.s.	kontrola ekologického zemědělství
CPK	certifikovaná přírodní kosmetika
UV	ultrafialové záření
%	procenta
μM	mikromolární
CMC	kritická micelární koncentrace
mM	milimolární
SCO	sulfátový ricinový olej
% hm.	hmotnostní procenta
pH	potenciál vodíku
CAPB	cocamidopropyl betain
mmol/L	milimol na litr
ITC	izotermální titrační kalorimetrie
HR-US	ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením
ΔH	změna entalpie
K_D	disociační konstanta
N	počet vazebných míst nebo vazebná stechiometrie
ΔG	volná Gibbsova energie
R	univerzální plynová konstanta
$\ln K_D$	přirozený logaritmus disociační konstanty
$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	jednotka univerzální plynové konstanty
T	teplota v kelvinech
$-\text{T}\Delta\text{S}$	entropický příspěvek
$1/K_D$	směrnice sigmoidy v inflexním bodě
ΔS	změna entropie
kHz	kilohertz
MHz	megahertz
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
S_0	základní singletový stav
S_1	první excitovaný stav
S_2	druhý excitovaný stav
T_1	první tripletový stav
I_1	intenzita prvního píku

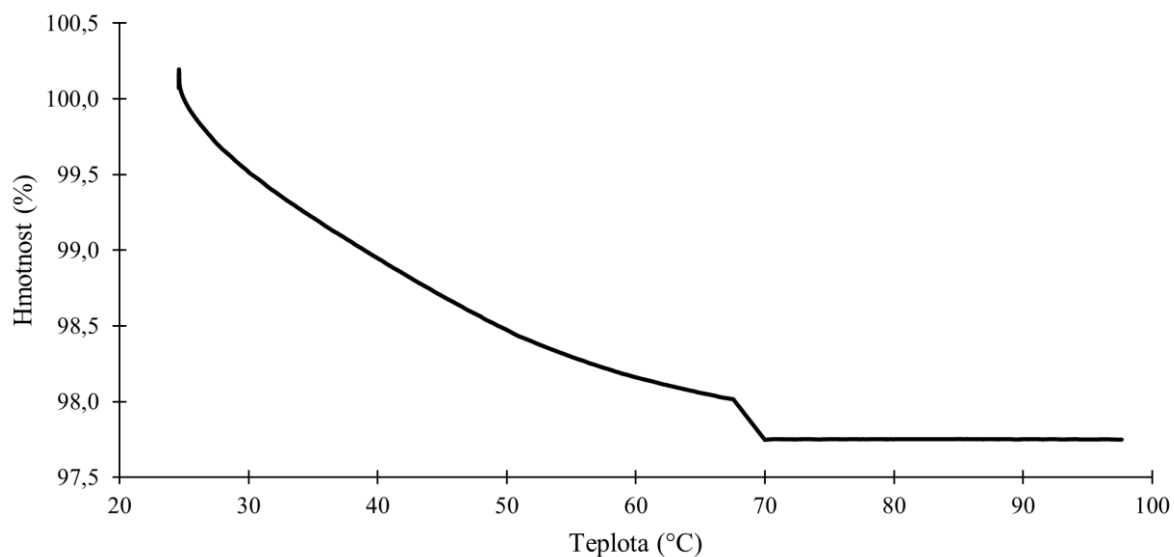
I ₃	intenzita třetího píku
I ₁ /I ₃	poměr intenzit prvního a třetího píku
nm	nanometr
EmPI	emisní polaritní index
ExPI	excitační polaritní index
x	koncentrace povrchově aktivní látky
A ₁	horní limita sigmoidy
A ₂	spodní limita sigmoidy
x ₀	inflexní bod sigmoidy
Δx	strmost klesání sigmoidy
x ₁	začátek agregačního intervalu
x ₂	konec agregačního intervalu
SDS	dodecylsírán sodný
NaDC	deoxycholát sodný
SDDS	N-lauroylsarcosin sodný
PEG8-S	polyethylenglykol (8) stearát
PEG8-L	polyethylenglykol (8) laurát
μL	mikrolitr
s	sekunda
m/s	metry za sekundu
M	molární
CTAB	cetyltrimethylamonium bromid
DPH	1,6-difenyl-1,3,5-hexatrien
THF	tetrahydrofuran
mL	mililitr
C ₁₆ TAB	hexadecyltrimethylamonium bromid
g/L	gram na litr
CAS	unikátní číselný identifikátor chemikálií, přidělován oddělením Chemical Abstracts Service
TGA	termogravimetrická analýza
g/cm ³	gram na centimetr krychlový
PS 20	Polysorbát 20
PS 80	Polysorbát 80
DG	decyl glukosid
Ex/Mo	poměr excimeru k monomeru

mN/m	milinewton na metr
ΔQ	změna tepla
kJ/mol	kilojoule na mol
1/m	jednotka ultrazvukového zeslabení
R^2	koeficient spolehlivosti proložení dat zvoleným modelem
mM^{-1}	jednotka směrnice křivky získaná z Boltzmannova proložení

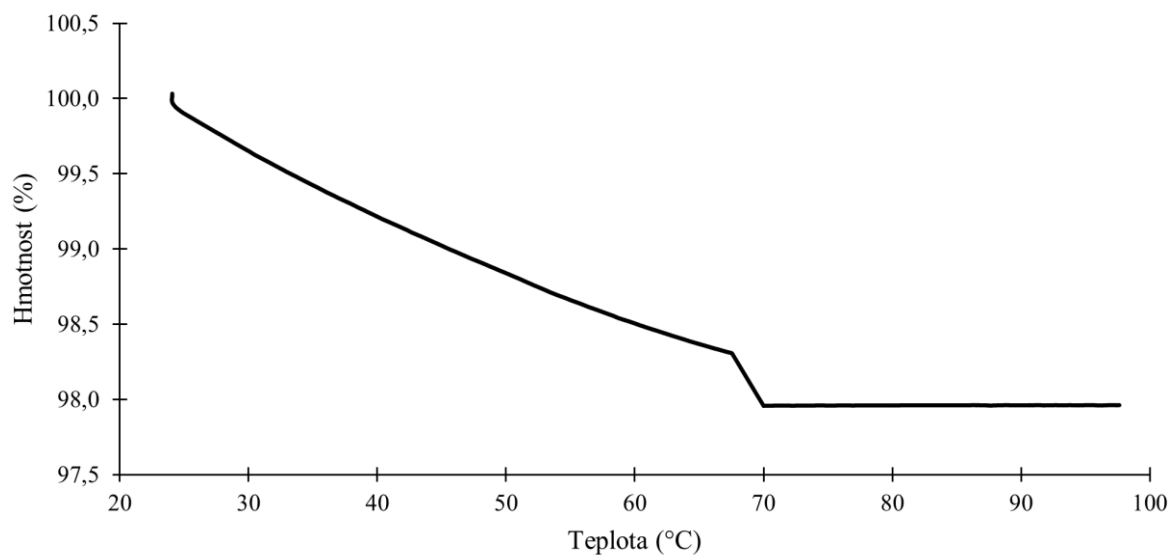
10 PŘÍLOHY

10.1 Termogravimetrie

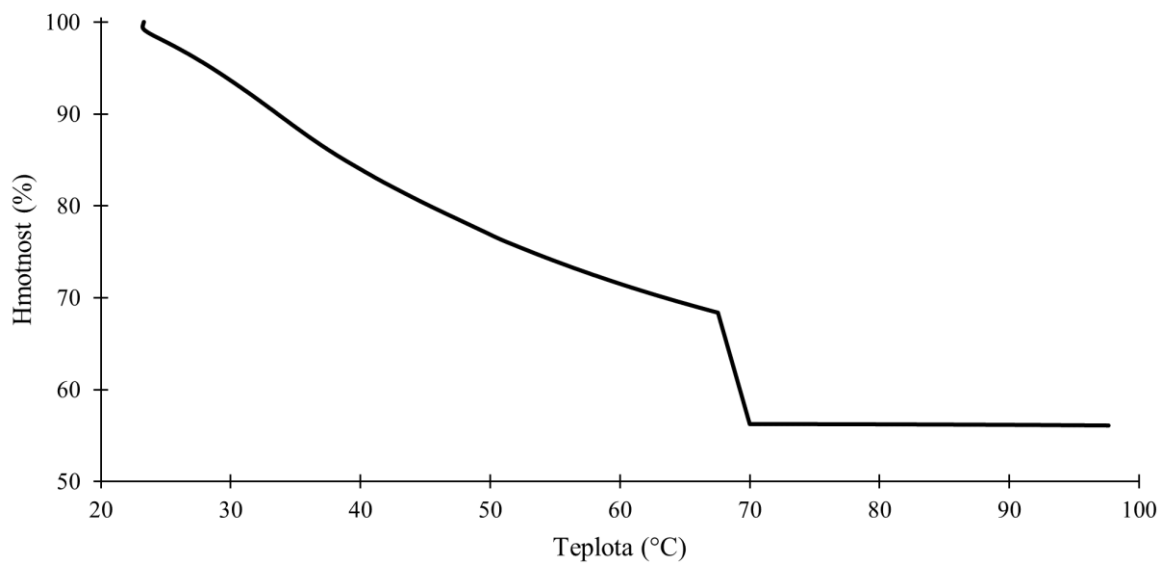
Ke zjištění obsahu vody ve studovaných chemikáliích byla využita termogravimetrická analýza. Studované látky byly zahřívány z laboratorní teploty na teplotu 70 °C. Při této teplotě byly látky udržovány po dobu 4 hodin. Následně došlo ke zvýšení teploty na přibližně 100 °C.



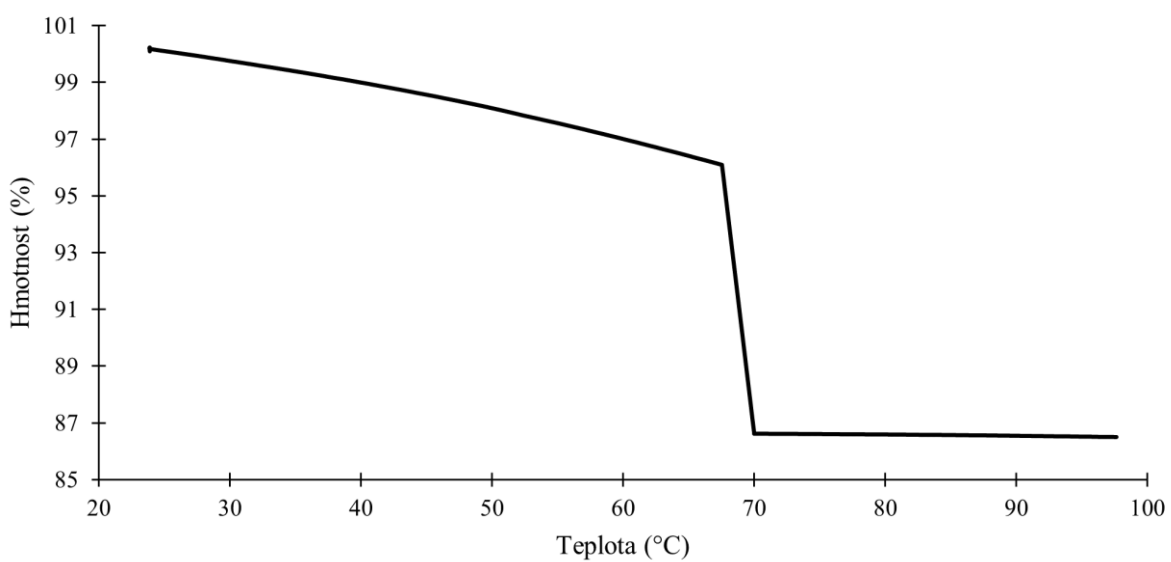
Obrázek P1: Výsledky termogravimetrické analýzy látky PS 20.



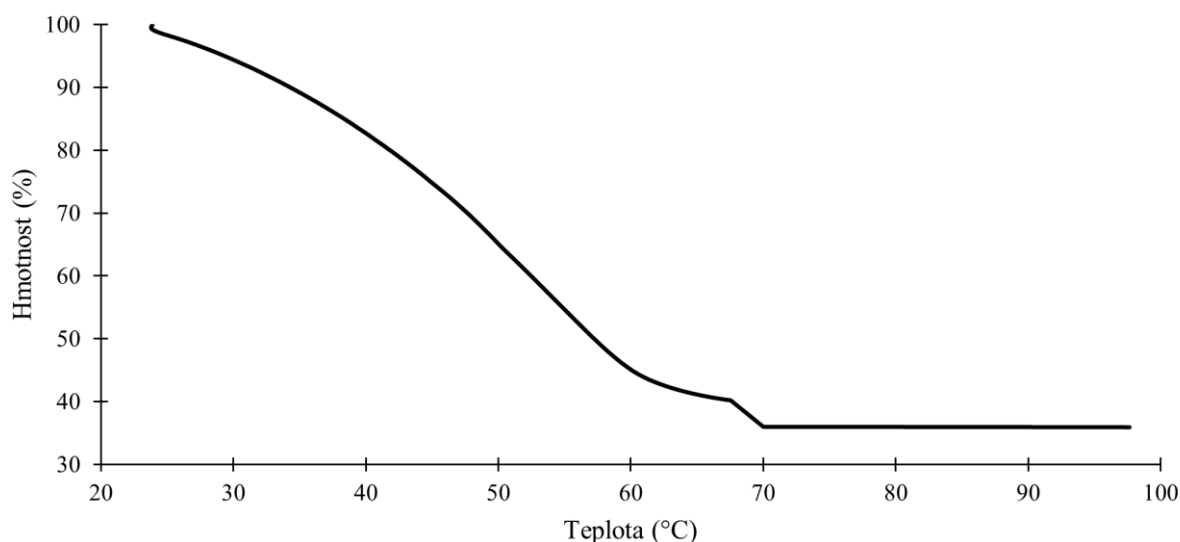
Obrázek P2: Termogravimetrická křivka PS 80.



Obrázek P3: Výsledky Termogravimetrie DG.



Obrázek P4: Výsledky termogravimetrické analýzy SCO.



Obrázek P5: Křivka z termogravimetrické analýzy látky CAPB.

Tabulka P1: Úbytek hmotnosti studovaných látek při TGA.

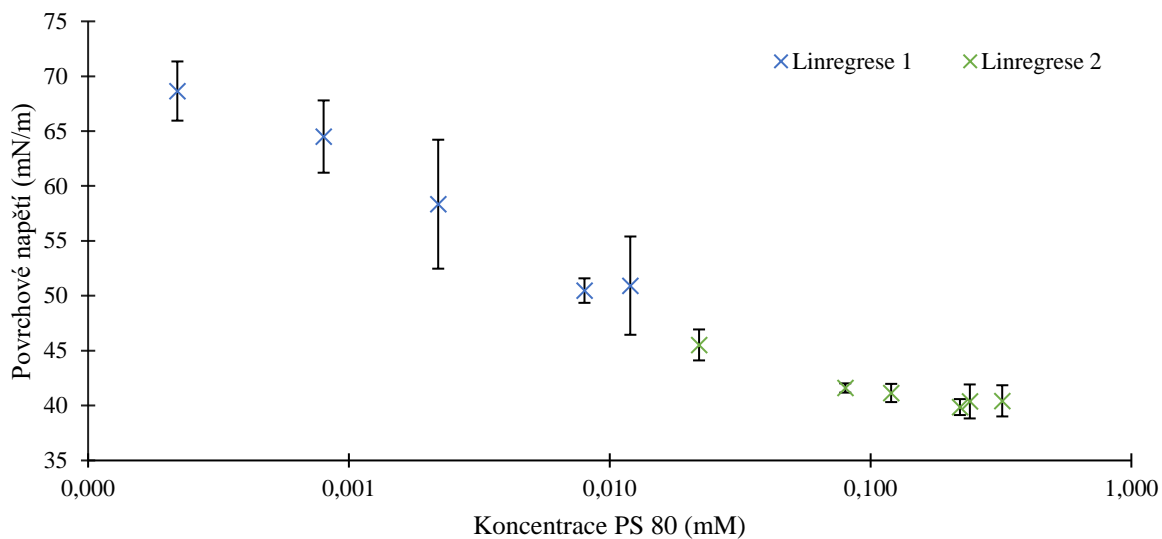
Látka	Úbytek hmotnosti (%)			Celkový úbytek hmotnosti (%)
	Zahřívání na 70 °C	Při 70 °C	Zvýšení na 100 °C	
PS 20	2,055	0,269	0,000	2,324
PS 80	1,707	0,349	0,000	2,056
DG	31,617	12,126	0,157	43,743
SCO	4,000	9,474	0,118	13,474
CAPB	59,799	4,210	0,064	64,009

Tabulka P1 zobrazuje hmotnostní úbytky v jednotlivých fázích termogravimetrické analýzy. Celkový úbytek hmotnosti odpovídá obsahu vody ve studovaných látkách. Celkový úbytek hmotnosti byl získán součtem úbytků během zahřívání na 70 °C a při udržování na této teplotě. Při zahřívání na teplotu 100 °C mohlo docházet k degradaci látek, proto nebyl tento úbytek do celkového úbytku hmotnosti započítán.

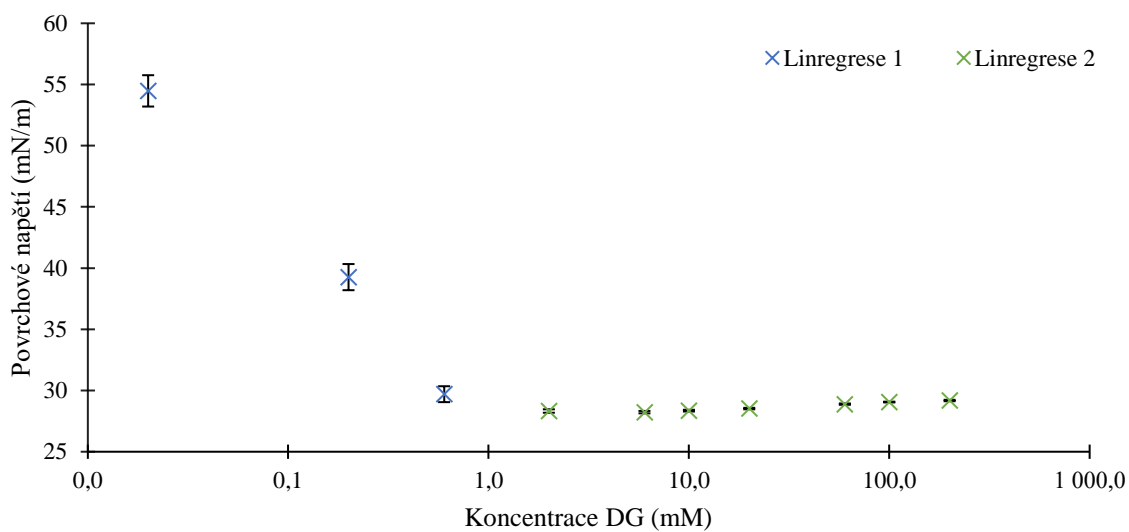
10.2 Tenziometrie

Tabulka P2: Rovnice lineárních regresí křivek, které byly získány zprůměrováním naměřených hodnot.

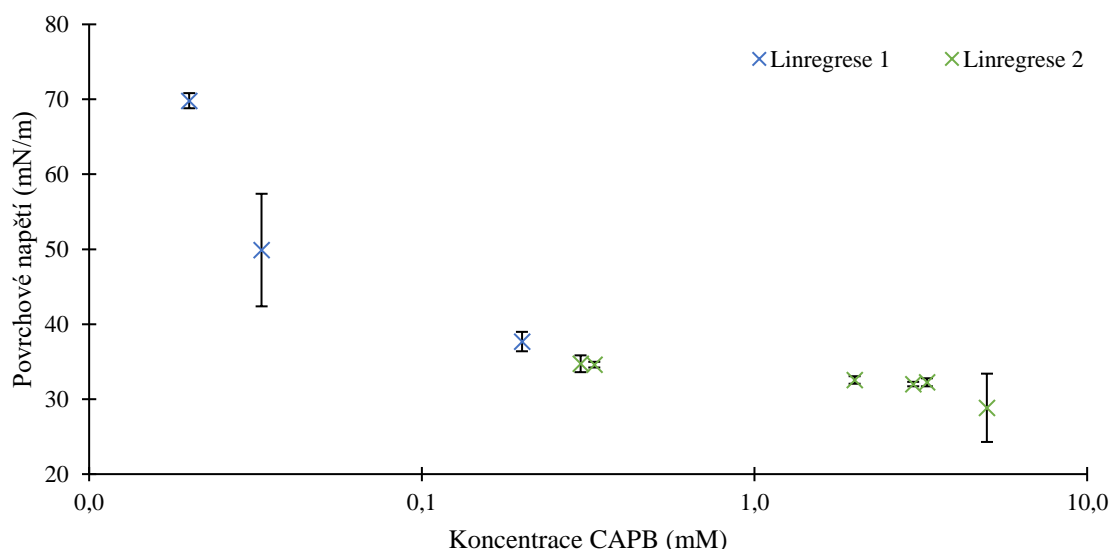
Látka	Linregrese 1	Linregrese 2
PS 20	$y = -1,017x + 59,497$	$y = -0,004x + 39,861$
PS 80	$y = -1,422x + 65,182$	$y = -0,015x + 43,922$
DG	$y = -39,591x + 51,969$	$y = 0,005x + 28,377$
SCO	$y = -14,636x + 51,091$	$y = -0,003x + 33,810$
CAPB	$y = -133,678x + 63,736$	$y = -1,138x + 35,140$



Obrázek P6: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci PS 80.



Obrázek P7: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci DG.



Obrázek P8: Graf závislosti povrchového napětí na koncentraci CAPB.

Tabulka P3: Rovnice lineárních regresí tří měření povrchového napětí PS 80 spolu s hodnotami CMC, které byly vypočteny z průsečíků těchto regresí.

Měření	Linregrese 1	Linregrese 2	CMC (μM)
1	$y = -1,445x + 62,247$	$y = -0,017x + 43,364$	13,211
2	$y = -1,405x + 67,908$	$y = -0,017x + 44,791$	16,651
3	$y = -1,413x + 65,390$	$y = -0,009x + 43,610$	15,513

Tabulka P4: Rovnice lineárních regresí tří měření povrchového napětí PS 20 spolu s hodnotami CMC, které byly vypočteny z průsečíků těchto regresí.

Měření	Linregrese 1	Linregrese 2	CMC (μM)
1	$y = -0,919x + 56,077$	$y = -0,004x + 39,787$	17,797
2	$y = -1,082x + 62,200$	$y = -0,004x + 40,272$	20,344
3	$y = -1,051x + 60,215$	$y = -0,004x + 39,525$	19,751

Tabulka P5: Rovnice lineárních regresí tří měření povrchového napětí DG spolu s hodnotami CMC, které byly vypočteny z průsečíků těchto regresí.

Měření	Linregrese 1	Linregrese 2	CMC (mM)
1	$y = -39,133x + 51,993$	$y = 0,005x + 28,316$	0,605
2	$y = -40,222x + 52,314$	$y = 0,004x + 28,482$	0,592
3	$y = -39,419x + 51,601$	$y = 0,006x + 28,334$	0,590

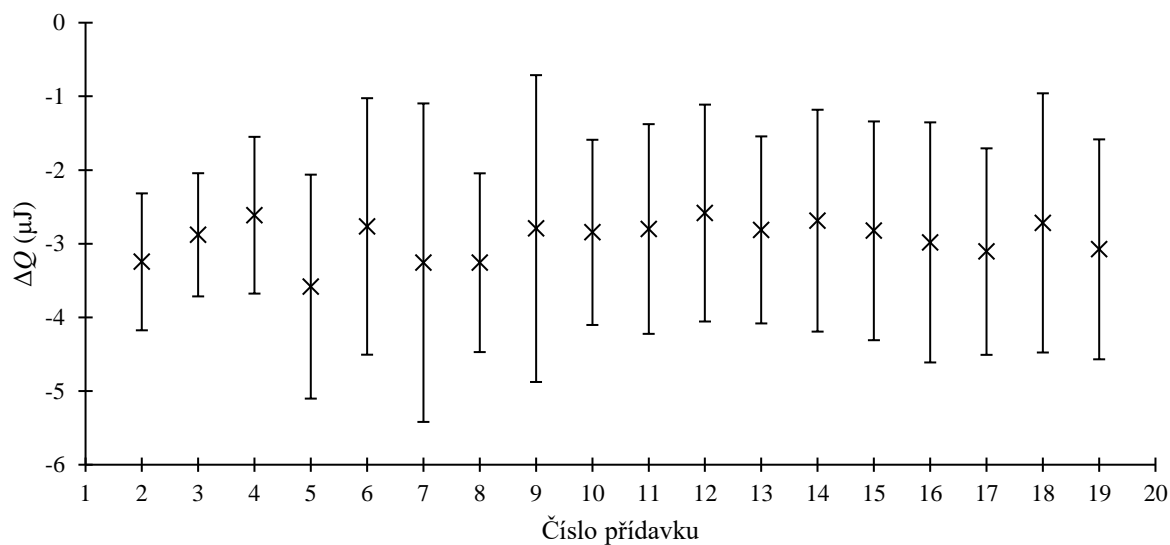
Tabulka P6: Rovnice lineárních regresí tří měření povrchového napětí SCO spolu s hodnotami CMC, které byly vypočteny z průsečíků těchto regresí.

Měření	Linregrese 1	Linregrese 2	CMC (mM)
1	$y = -13,032x + 49,507$	$y = -0,003x + 33,839$	1,202
2	$y = -14,589x + 51,897$	$y = -0,003x + 33,811$	1,240
3	$y = -16,286x + 51,870$	$y = -0,003x + 33,779$	1,111

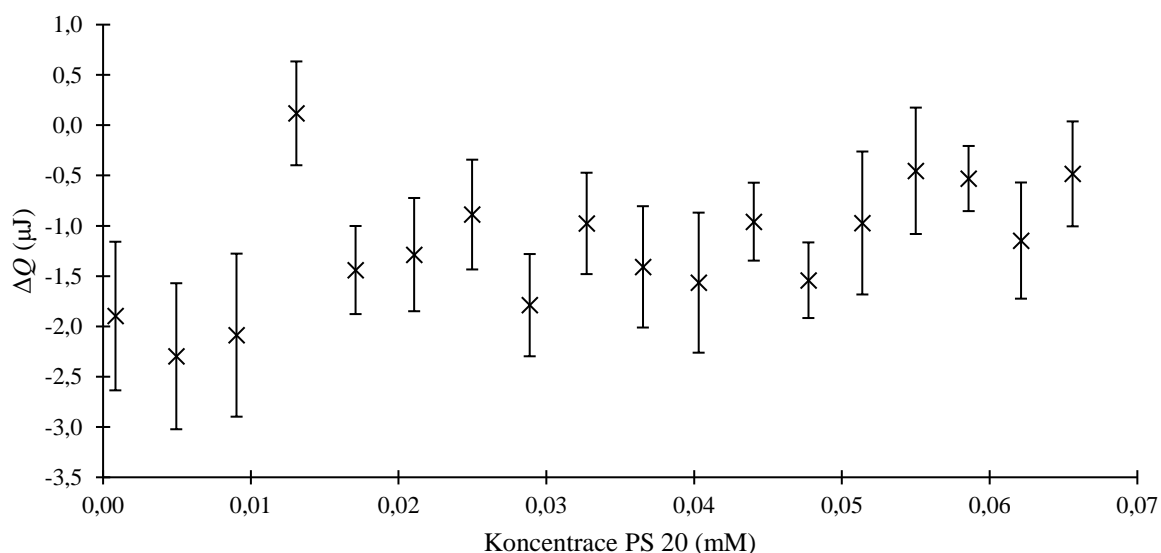
Tabulka P7: Rovnice lineárních regresí tří měření povrchového napětí CAPB spolu s hodnotami CMC, které byly vypočteny z průsečíků těchto regresí.

Měření	Linregrese 1	Linregrese 2	CMC (mM)
1	$y = -128,888x + 62,612$	$y = -0,660x + 34,658$	0,218
2	$y = -159,635x + 67,109$	$y = -1,881x + 35,637$	0,200
3	$y = -154,344x + 68,483$	$y = -0,873x + 35,125$	0,217

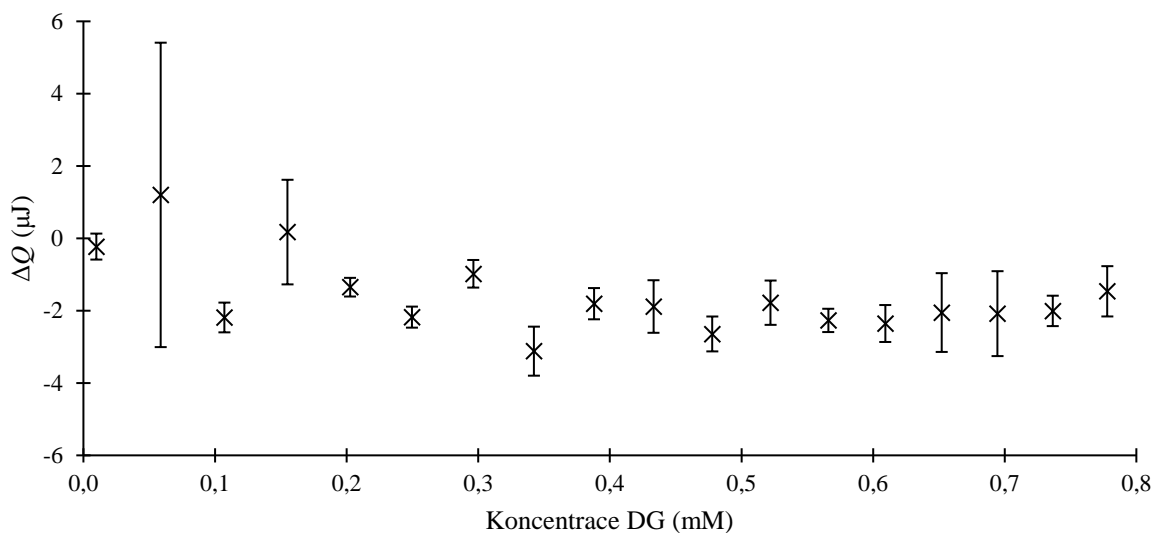
10.3 Izotermální titrační kalorimetrie



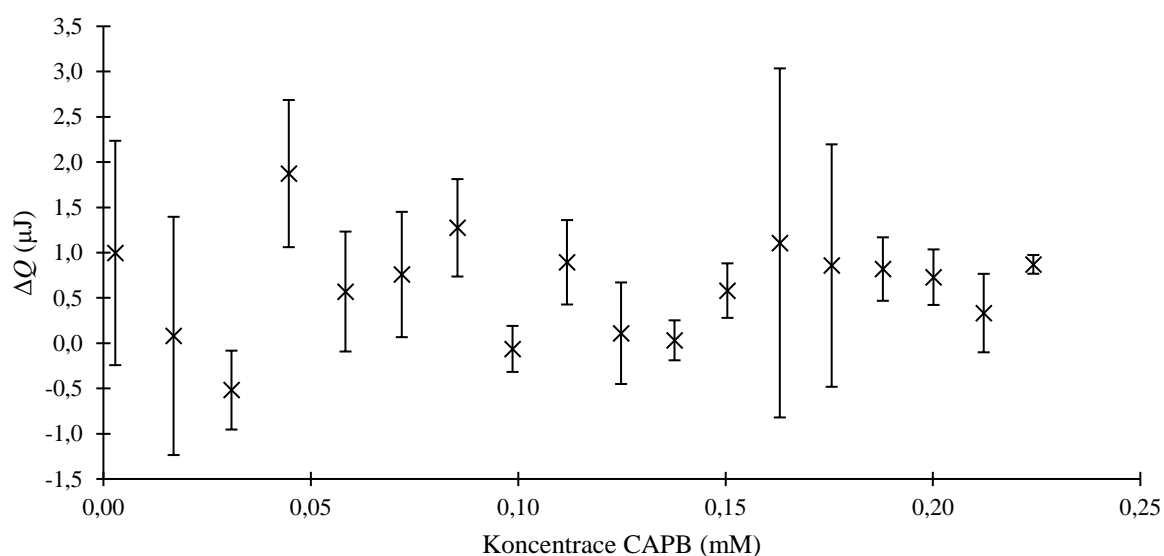
Obrázek P9: Graf závislosti tepla na množství přidavku vody do vody.



Obrázek P10: Výsledky kalorimetrického měření provedené pro látku PS 20, po odečtení slepé titrace vody do vody.



Obrázek P11: Graf závislosti změny tepla na koncentraci DG po odečtení ředícího tepla titrace vody do vody.

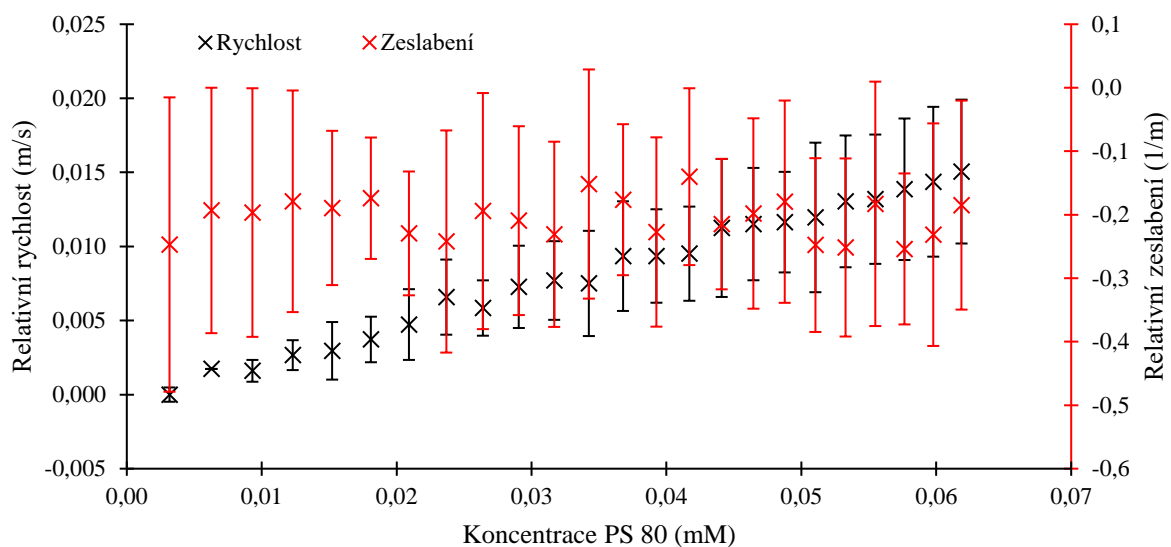


Obrázek P12: Graf závislosti změny tepla na koncentraci CAPB po odečtení tepla titrace vody do vody.

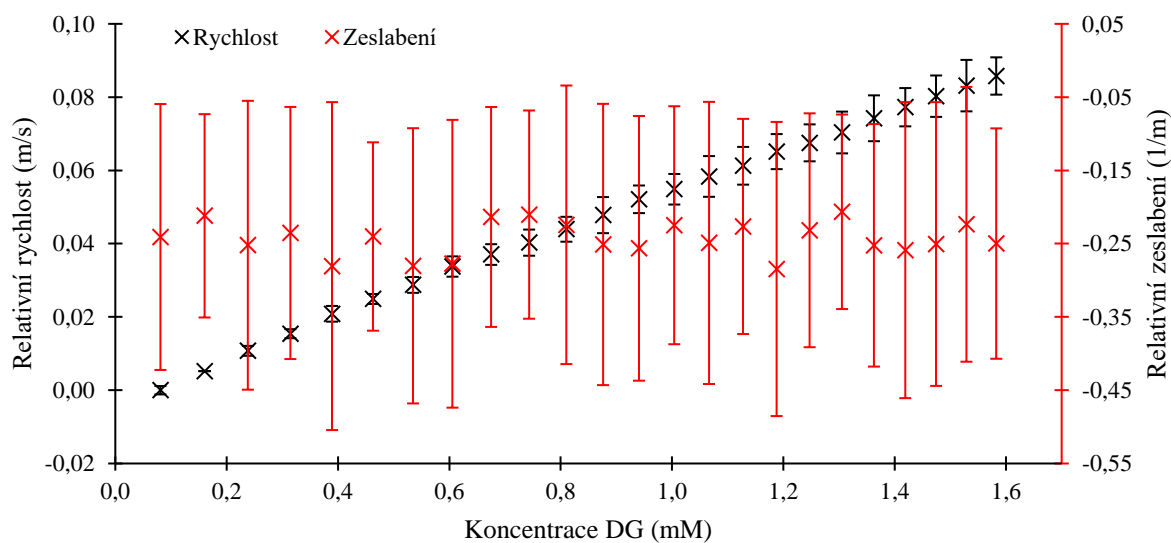
Tabulka P8: Parametry Boltzmannovy funkce pro výslednou křivku titrací SCO do vody.

Parametr	Hodnota
A_1 (μJ)	$-163,205 \pm 3,291$
A_2 (μJ)	$-14,694 \pm 0,729$
x_0 (mM)	$0,237 \pm 0,008$
Δx (mM^{-1})	$0,185 \pm 0,006$
R^2 (-)	0,999

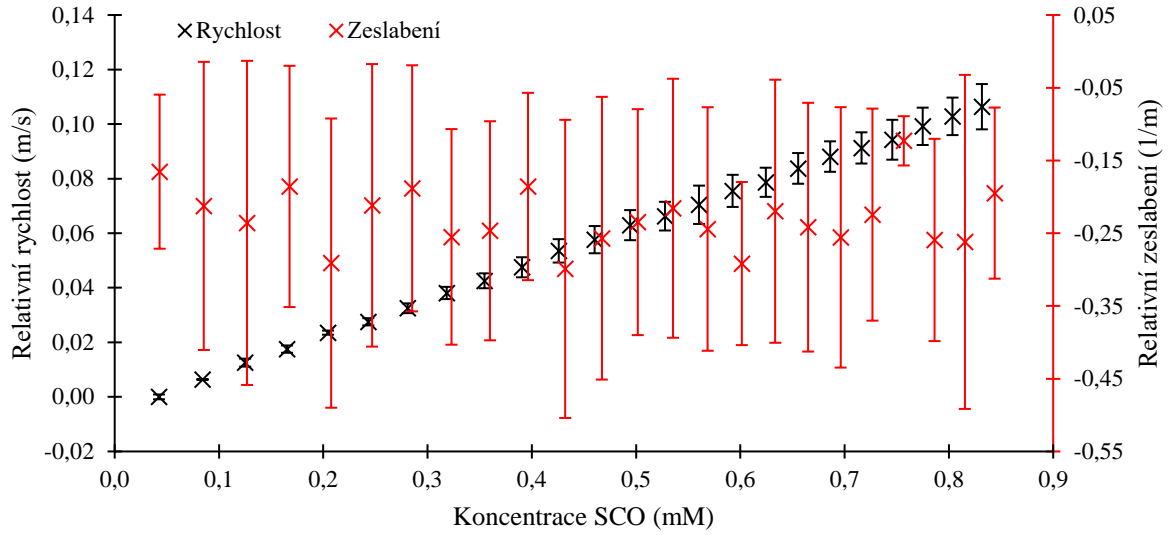
10.4 Ultrazvuková spektroskopie s vysokým rozlišením



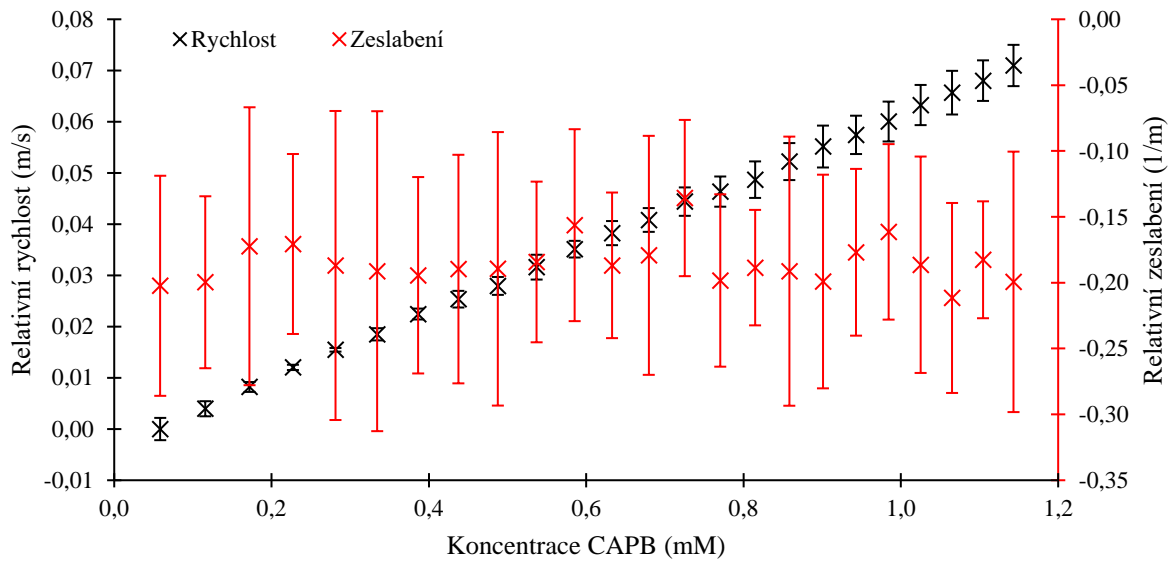
Obrázek P13: Závislost ultrazvukové rychlosti a zeslabení na koncentraci PS 80.



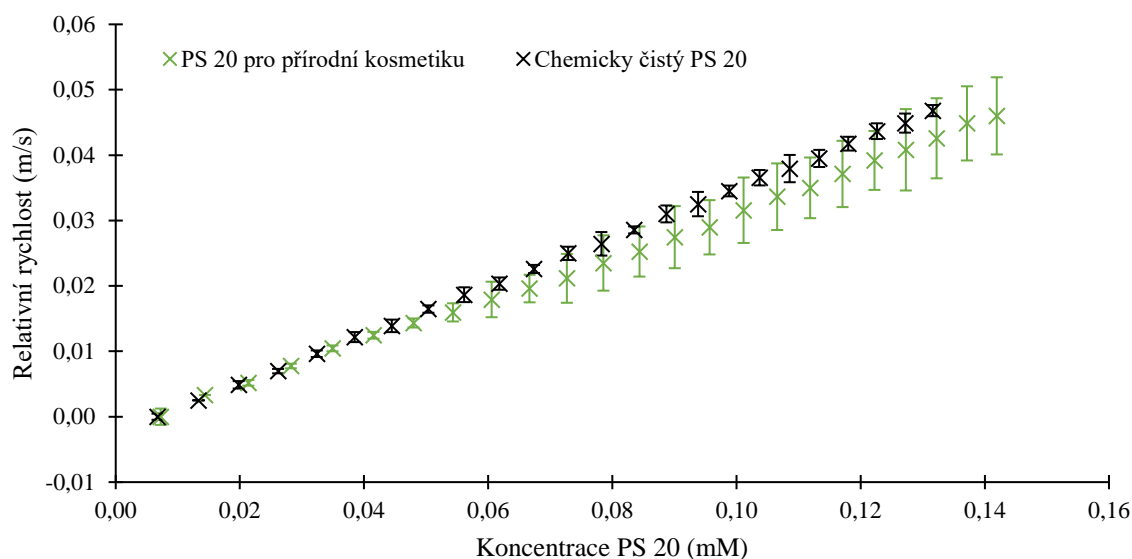
Obrázek P14: Výsledky měření ultrazvukové rychlosti a zeslabení pro DG.



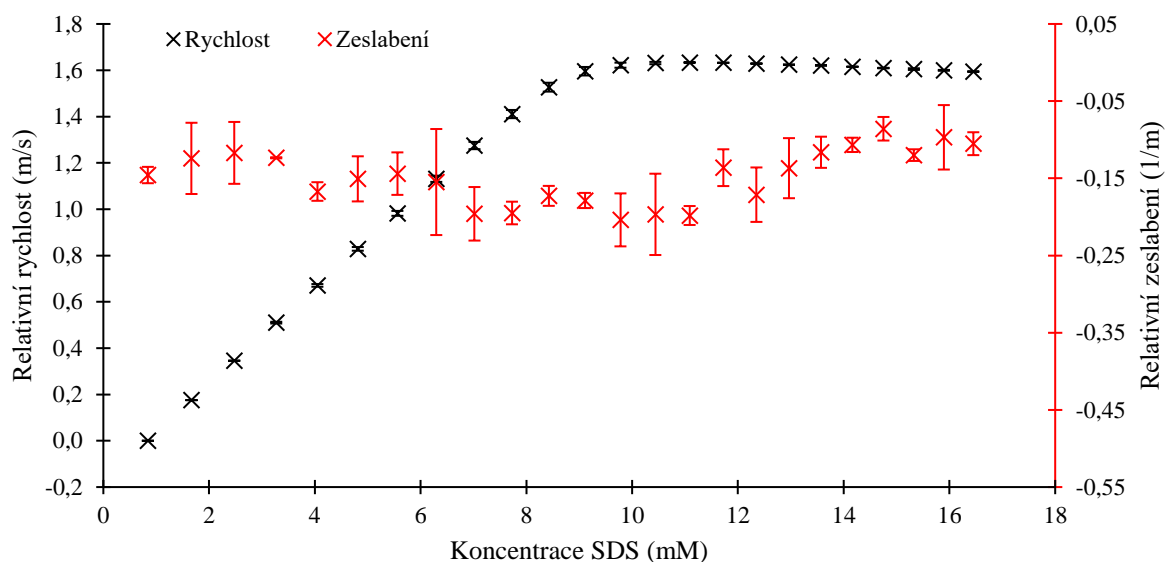
Obrázek P15: Graf závislosti ultrazvukové rychlosti a zeslabení na koncentraci SCO.



Obrázek P16: Graf závislosti ultrazvukové rychlosti a zeslabení na koncentraci CAPB.



Obrázek P17: Porovnání ultrazvukových rychlostí PS 20 pro přírodní kosmetiku a chemicky čistého PS 20.



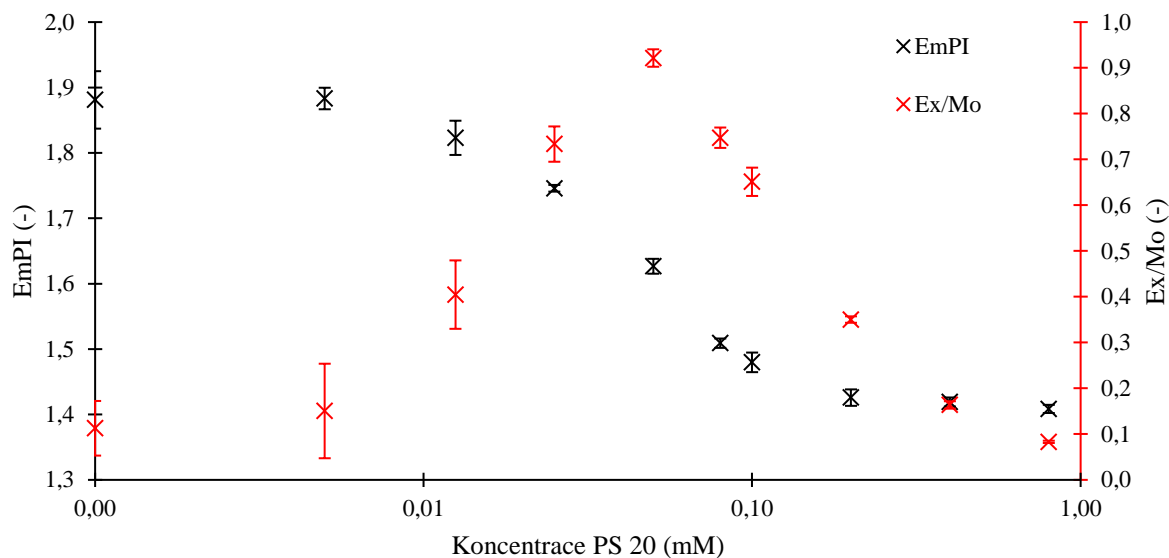
Obrázek P18: Záznam ultrazvukové rychlosti a zeslabení v závislosti na koncentraci SDS v roztoku.

10.5 Fluorescenční spektroskopie

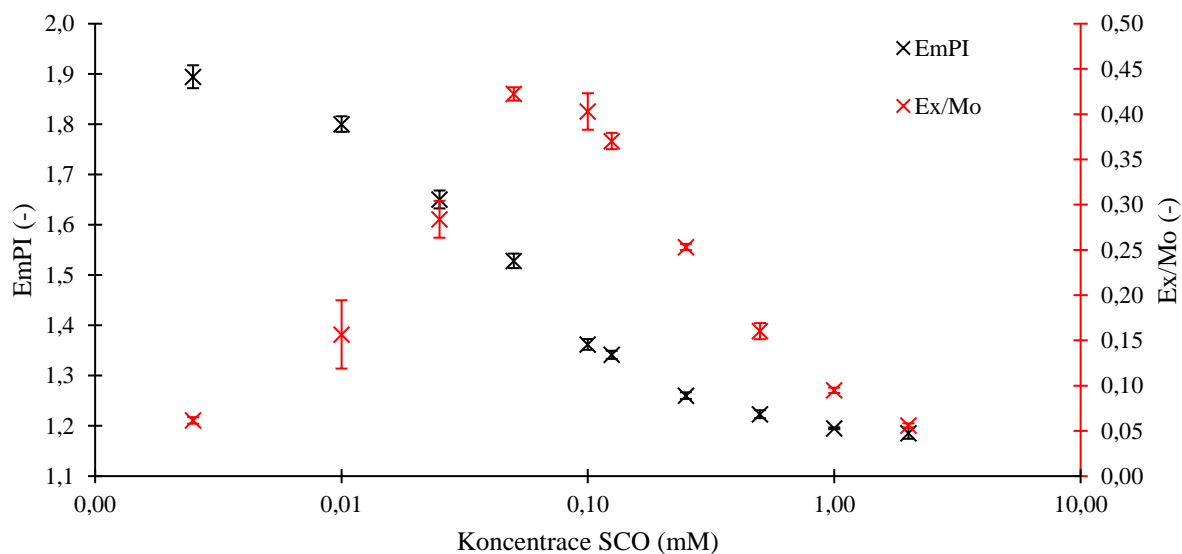
Tabulka P9: Parametry Boltzmannovy funkce vycházející z logaritmu koncentrace pro zkoumané látky získané z programu Origin 2019b.

Látka	A_1 (-)	A_2 (-)	x_0 (μM)	Δx (mM^{-1})	R^2 (-)
PS 20	$1,882 \pm 0,009$	$1,404 \pm 0,009$	$1,628 \pm 0,022$	$0,238 \pm 0,019$	0,998
PS 80	$2,021 \pm 0,013$	$1,392 \pm 0,015$	$1,254 \pm 0,023$	$0,253 \pm 0,023$	0,997
DG	$2,032 \pm 0,011$	$1,064 \pm 0,011$	$2,725 \pm 0,010$	$0,172 \pm 0,009$	0,999
SCO	$1,919 \pm 0,013$	$1,178 \pm 0,008$	$1,623 \pm 0,021$	$0,373 \pm 0,019$	0,999
CAPB	$2,052 \pm 0,020$	$1,272 \pm 0,022$	$2,760 \pm 0,026$	$0,188 \pm 0,025$	0,995

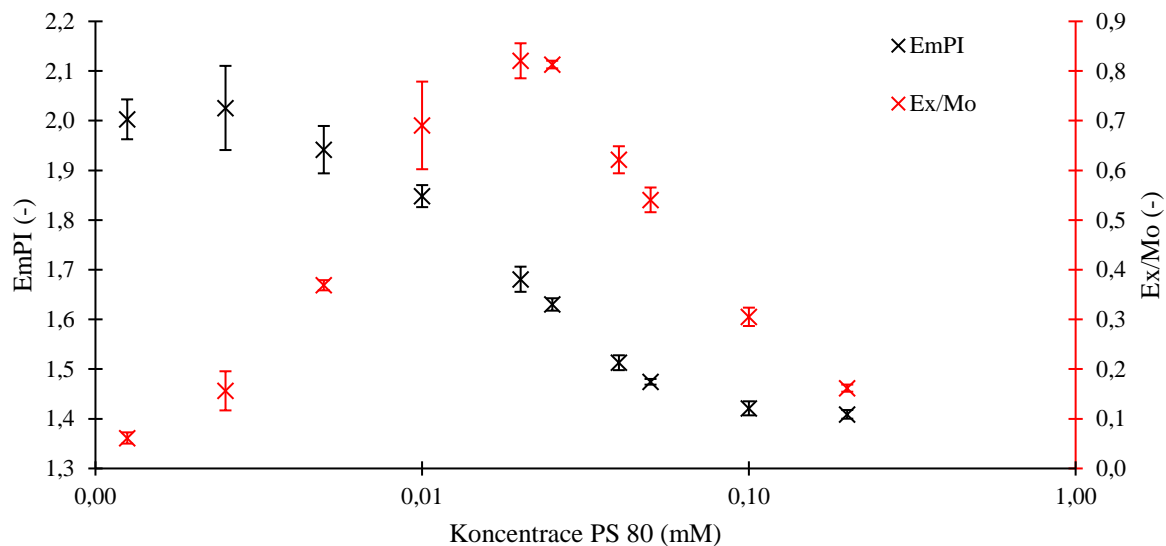
Tabulka P9 uvádí parametry Boltzmannovy funkce pro jednotlivé látky. Pro výpočet byly do softwaru Origin 2019b vloženy hodnoty na ose x jako logaritmus koncentrace. Proměnná x_0 udává hodnotu logaritmu kritické micelární koncentrace. Začátek a konec agregačního intervalu je označen A_1 , respektive A_2 , Δx udává strmost klesání sigmoidy. Hodnota R^2 představuje koeficient spolehlivosti proložení datové řady zvoleným modelem.



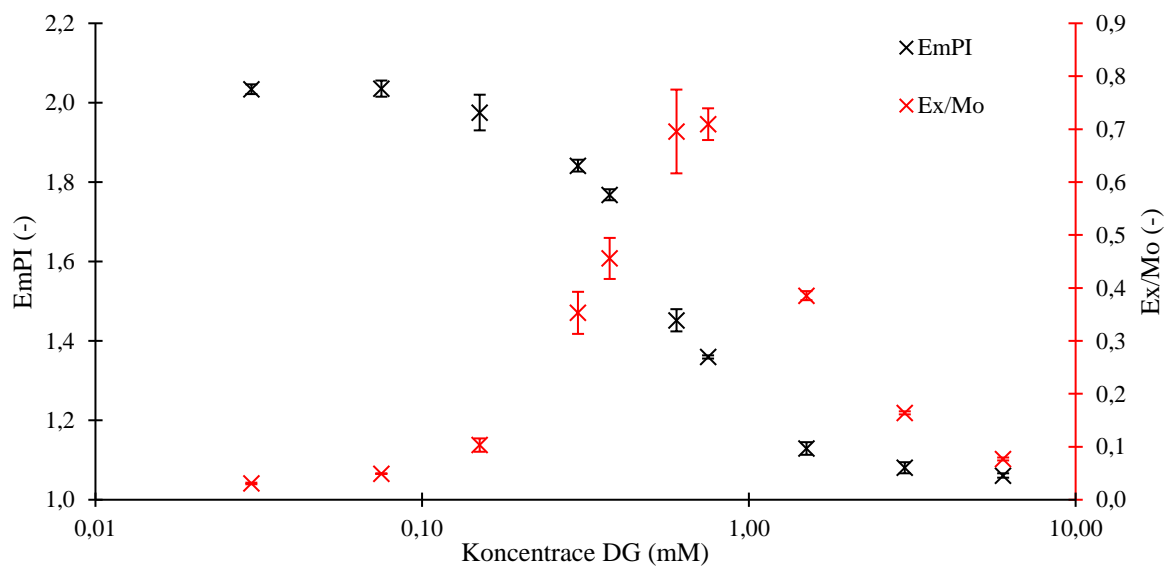
Obrázek P19: Graf závislosti emisního polaritního indexu a poměru excimeru k monomeru na koncentraci PS 20 v roztoku.



Obrázek P20: Graf závislosti EmPI a Ex/Mo na koncentraci SCO v roztoku.



Obrázek P21: Graf závislosti $EmPI$ a Ex/Mo na koncentraci PS 80 v roztoku.



Obrázek P22: Graf závislosti emisního polaritního indexu a Ex/Mo na koncentraci DG v roztoku.