

**Materiały do ćwiczenia:  
„Oznaczanie wybranych związków  
powierzchniowo-czynnych  
w różnych elementach środowiska  
(wykorzystanie chromatografii jonowej)”**

Politechnika Gdańska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Analitycznej

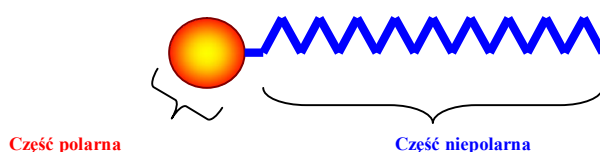
**Gdańsk, 2011**

## 1. Definicja

**Związki powierzchniowo-czynne (ZPC)**, inaczej określane jako **surfaktanty** (ang. *Surface Active Agents, SAA*) - to substancje o specyficznej budowie, których obecność prowadzi do spadku napięcia powierzchniowego i/lub międzyfazowego różnych mediów.

## 2. Budowa cząsteczki

Cząsteczki surfaktantów posiadają specyficzną budowę chemiczną (Rysunek 1). Wyróżnić można części o charakterze polarnym/hydrofilowym (reszta kwasowa lub zasadowa) oraz niepolarnym/hydrofobowym (proste, rozgałęzione lub aromatyczne węglowodory).



Rysunek 1. Schematyczne przedstawienie budowy związku powierzchniowo-czynnego

## 3. Klasyfikacja

Dokonując klasyfikacji surfaktantów można wziąć pod uwagę różne parametry:

- pochodzenie surowca do ich produkcji (ze źródeł nie- i odnawialnych);
- wpływ na środowisko (chemio-, bio-, trudno- i niedegradowalne);
- możliwe zakresy zastosowań (jako środki zwilżające, dyspergujące, pieniące, piorące, anty- i emulgatory, solubilizatory);
- budowa chemiczna (Tabela 1).

Budowa chemiczna stosowanych surfaktantów w dużym stopniu determinuje ich wpływ na poszczególne elementy środowiska nieożywionego i bioty, a także na konieczność wykorzystania różnych procedur analitycznych na poszczególnych etapach ich oznaczania w odpowiednich próbkach środowiska. Stąd najczęściej stosuje się klasyfikację substancji z grupy ZPC ze względu na budowę chemiczną.

Tabela 1. Klasyfikacja związków należących do grupy surfaktantów (ze względu na budowę chemiczną)

Typy surfaktantów		Nazwa grupy funkcyjnej	Wzór sumaryczny
JONOWE	Anionowe (anionowa część hydrofilowa)	karboksylowa	$C_nH_{2n+1}COO^-$
		siarczanowa	$C_nH_{2n+1}OSO_3^-$
		sulfonowa	$C_nH_{2n+1}SO_3^-$
		fosforanowa	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-$
	Kationowe (kationowa część hydrofilowa)	IV-rzędowa gr. amoniowa	$R_1R_2R_3R_4N^+$
		pirydyniowa	$[NC_5H_5]^+$
	Amfoteryczne (grupa hydrofilowa o charakterze zarówno anionowym i kationowym)	aminokarboksylowa	$RN^+-CH_2-CH_2-COO^-$
betainowa		$R-N^+(CH_3)_2-CH-COO^-$	
sulfobetainowa		$R-N^+(CH_3)_2-CH_2-SO_3^-$	
NIEJONOWE (niejonowa część hydrofilowa)	alkilofenolowa	$R-C_6H_4-OH$	
	alkilofenolowa polietoksylovana	$R-C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	

#### 4. Właściwości

Związki powierzchniowo-czynnych posiadają różnorodne właściwości wynikające z ich budowy chemicznej:

- zdolność do rozpuszczania się w mieszaninach cieczy o różnej polarności (umożliwienie rozpuszczania w wodnych roztworach substancji trudnorozpuszczalnych oraz tworzenia emulsji),
- zdolność do tworzenie struktur micellarnych (m. in. możliwość prania i mycia),
- zdolność do adsorpcji na powierzchni ciała stałego i absorpcji w cieczy (zwiększenie lub zmniejszenie zwilżania powierzchni ciał stałych przez ciecz),
- zróżnicowana toksyczność różnych grup surfaktantów, co umożliwia stosowanie preparatów o selektywnym działaniu (toksycznym jedynie wobec wybranych mikroorganizmów – grzybów,),
- podatność na degradację (chemo- i biodegradacja zmniejsza szkodliwość surfaktantów względem środowiska).

#### 5. Zastosowanie

Surfaktanty znalazły szerokie stosowanie zarówno w przemyśle jak i w gospodarstwach domowych (Tabela 2)

Tabela 2. Różne aspekty zastosowań surfaktantów

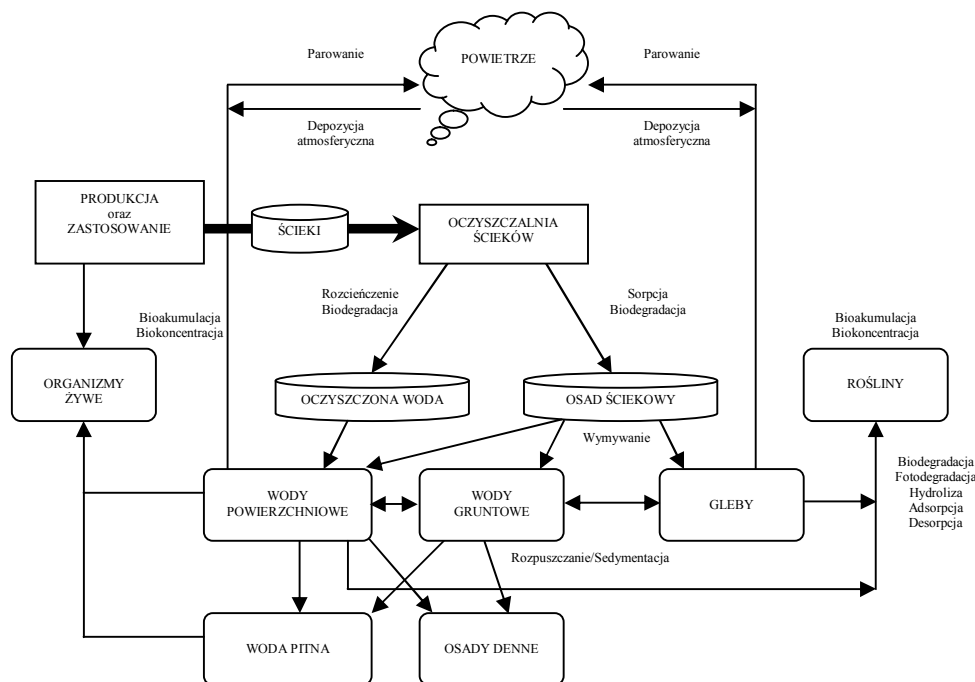
Obszar zastosowania surfaktantów	Zakres zastosowania surfaktantów
Chemia gospodarcza	→ Środki piorące, myjące, czyszczące, zmiękczające → Składniki zabezpieczające przed drobnoustrojami → Środki zagęszczające
Przemysł kosmetyczny	→ Emulgatory → Środki pianotwórcze → Środki dyspergujące → Zabezpieczenie preparatów przed drobnoustrojami
Przemysł spożywczy	→ Emulgatory → Środki pianotwórcze → Środki stabilizujące
Przemysł włókienniczy	→ Środki zwilżające, piorące → Środki dyspergujące i emulgujące → Środki pomocnicze przy farbowaniu tkanin
Przemysł naftowy, górniczy, metalurgiczny	→ Środki stosowane przy eksploatacji złóż naftowych → Środki deemulgujące przy odsalaniu ropy naftowej → Dodatki do produktów naftowych → Oczyszczanie powierzchni metalowych
Mikroelektronika	→ Materiały półprzewodnikowe → Wytwarzanie cząsteczek magnetycznych
Analiza chemiczna	→ Zateżnianie próbek środowiskowych
Inne	→ Składniki pestycydów – adiuwanty → Środki stosowane w produkcji farb, lakierów → Ochrona drewna przed drobnoustrojami

#### 6. Los środowiskowy

Stosowanie surfaktantów oraz ich niecałkowita biodegradacja wiąże się z wprowadzaniem zanieczyszczeń do różnych elementów środowiska (emisja). Emitowane związki chemiczne

ulegają w środowisku przemianom fizycznym i chemicznym (parowanie, adsorpcja, mokra depozycja, hydroliza, fotoliza, biodegradacja). Właściwości fizyko-chemiczne związków chemicznych należących do grupy surfaktantów powodują ich zwiększoną mobilności i swobodny obieg w środowisku (Rysunek 2).

Ponadto surfaktanty obecne w różnych składnikach środowiska przez lipofilowy (hydrofobowy) charakter łatwo ulegają akumulacji w organizmach żywych (biokoncentracja), co jest niezwykle groźnym zjawiskiem.



Rysunek 2. Schematyczny obieg surfaktantów w środowisku

## 7. ANALITYKA SURFAKTANTÓW W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

### 7.1. Problemy związane z oznaczaniem surfaktantów

Wykorzystywanie związków z grupy surfaktantów w bardzo szerokim zakresie życia codziennego i w przemyśle powoduje konieczność oceny, w jakim stopniu te substancje (bądź produkty ich degradacji) przenikają do różnych elementów środowiska. Zatem oznaczanie zawartości surfaktantów w próbkach środowiskowych jest bardzo istotnym zagadnieniem analitycznym. Wiąże się to z wieloma problemami, które obecnie są rozwiązywane z wykorzystywaniem różnych technik analitycznych (Tabela 3).

Tabela 3. Główne problemy i ich możliwości rozwiązania w analizach zawartości surfaktantów w próbkach środowiskowych

Główne problemy	Sposoby rozwiązania problemów (na etapie przygotowania próbek)
Złożony skład próbek	Stosowanie technik izolacji i/lub wzbogacania analitów pozwala na:
Niskie poziomy zawartości poszczególnych analitów	<ul style="list-style-type: none"> <li>– eliminację substancji przeszkadzających,</li> <li>– zwiększenie poziomu stężeń oznaczanych związków</li> </ul>
Zróżnicowana budowa chemiczna	Przygotowanie odpowiednich ekstraktów rozpuszczalnikowych pozwala na rozdzielenie analitów na poszczególne podgrupy
Amfifilowy charakter analitów	Dodanie wzorca wewnętrznego do próbek przed izolacją analitów pozwala ocenić straty oznaczanych związków po zastosowaniu określonej technik ekstrakcyjnych

## 7.2. Metodyki analityczne

Obecnie w badaniach ukierunkowanych na identyfikację i ilościowe oznaczanie surfaktantów w próbkach środowiskowych stosuje się różnorodne techniki analityczne (Tabela 4 ciemnym kolorem oznaczono informacje dotyczące zarówno próbek stałych jak i ciekłych).

Procedury analityczne służące do oznaczania związków powierzchniowo-czynnych w próbkach środowiskowych można podzielić na dwie grupy:

grupa 1: oznaczanie sumarycznej zawartości surfaktantów z danej grupy (kationowe, anionowe, niejonowe);

grupa 2: oznaczanie pojedynczych wybranych analitów należących do różnych klas związków chemicznych.

**Tabela 4. Techniki analityczne stosowane w oznaczaniu związków powierzchniowo-czynnych w próbkach środowiskowych**

Typ próbki	Przykład próbki	Techniki stosowana do oznaczania surfaktantów na etapie:			Oznaczone surfaktanty			
		pobierania i przygotowania próbek	izolacji i/lub wzbogacania	oznaczania ilościowego i jakościowego	K	A	N	
Próbki ciekłe	*opady i osady atmosferyczne *wody powierzchniowe *wody gruntowe *ścieki	*dodanie biocydu (np. 1 % formaldehyd) *przechowywania w obniżonej temperaturze i bez dostępu światła	*ekstrakcja ciecz – ciecz *ekstrakcja do fazy stałej *mikroekstrakcja do fazy stałej	spektrofotometria	√	√	√	1 grupa
				miareczkowanie potencjometryczne	√	√	-	
				elektroforeza kapilarna	-	√	-	
				tensammetria	-	√	√	
				chromatografia gazowa	-	√	√	
Próbki stałe	*gleba *osady denne *osady ściekowe	*suszenie *przechowywania w obniżonej temperaturze i bez dostępu światła	*ekstrakcja ciała stałe – ciecz *ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta * przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika *ekstrakcja za pomocą płynu w stanie nadkrytycznym *ekstrakcja do fazy stałej (do oczyszczania ekstraktów)	wysokosprawna chromatografia cieczowa	√	√	√	2 grupa

**K – kationowe surfaktanty, A – anionowe surfaktanty, N – niejonowe surfaktanty**

## 7.3. Informacja o zawartości surfaktantów w próbkach środowiskowych

W literaturze dostępne są informacje potwierdzające obecności różnego typu surfaktantów w próbkach środowiskowych (Tabela 5).

Tabela 5. Poziomy zawartości surfaktantów w próbkach środowiskowych

Typ próbki	Poziomy zawartości surfaktantów		
	Anionowe	Kationowe	Niejonowe
Gleba	100 – 15000 µg/kg	-	37 – 500 µg/kg
Osady denne lub ściekowe	43 – 1938 µg/kg	3,6 – 5370 mg/kg	114 – 2700 µg/kg
Opady atmosferyczne	0,06 – 950 ng/l	-	0,028 – 0,95 µg/l
Wody powierzchniowe	13 – 700 µg/l	1600 - 3500 µg/l	0,028 – 125 µg/l
Wody gruntowe	7 – 15 µg/l	500 – 1300 µg/l	-
Ścieki	70 µg/l	3000 – 5000 µg/l	0,03 – 117 µg/l

## 8. Zakres materiału na ćwiczenia

1. Definicja i klasyfikacje technik chromatografii.
2. Definicja i klasyfikacje technik chromatografii jonowej (IC) ze względu na zastosowanie określonego mechanizmu wymiany.
3. Elementy układu chromatograficznego IC (nazwy poszczególnych elementów i określenie ich roli).
4. Zalety i wady chromatografii jonowej.
5. Definicja pojęcia: surfaktanty/związki powierzchniowo-czynne.
6. Budowa cząsteczki, klasyfikacja, właściwości i zastosowanie związków z grupy ZPC.
7. Obieg surfaktantów w środowisku.
8. Problemy związane z oznaczaniem surfaktantów i sposoby ich rozwiązywania.
9. Metodyki analityczne stosowane do oznaczania związków powierzchniowo-czynnych w próbkach środowiskowych (znajomość rodzajów technik przygotowania próbek oraz ilościowego i jakościowego oznaczania analitów).

## 9. Literatura

1. M. Chen, Z. Wang, H. Wang, G. Zhang, F. Tao, *Chin. Sci. Bull.*, **52**, 1451, 2007
2. T. Hargreaves: *Chemical Formulation – An Overview of Surfactant Based Chemical Preparations Used in Everyday Life*, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2003.
3. M. S. Holt, *Food Chem. Toxicol.*, **38**, S21, 2000.
4. S.A. Ostroumov, *Biological Effects of Surfactants*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2005.
5. U. Merretting-Bruns, E. Jelen, *Materials*, **2**, 181, 2009
6. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, John Wiley & Sons, New Jersey 2005.
7. L.M.L. Nollet, *Chromatographic Analysis of the Environment*; CRC Press/Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2005.
8. E. Olkowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, *Wiad. Chem.*, **64**, 809, 2010.
9. M.J. Rosen, M. Dahanayake, *Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice*, AOCS: Champaign, 2000.
10. G.G. Ying, *Environ. Inter.*, **32**, 417, 2006.
11. R. Zieliński, *Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich zastosowań*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań 2000.