

# Zastosowanie spektroskopii NMR do identyfikacji i ilościowych oznaczeń wybranych środków powierzchniowo czynnych

Leszek Siergiejczyk\*

Za pomocą spektroskopii NMR zbadano sześć (3 anionowe i 3 niejonowe) spośród najpowszechniej stosowanych surfaktantów. Wyznaczono zakresy przesunięć chemicznych charakterystyczne dla poszczególnych substancji. Wyznaczono krzywe wzorcowe pozwalające selektywnie oznaczać zawartość anionowych surfaktantów w zakresie stężeń od 0,1-20 g m<sup>-3</sup>. Skuteczność metody oznaczania ilościowego zweryfikowano badając sporządzone mieszaniny surfaktantów oraz środowiskowe próbki wody.

## 1. Wprowadzenie

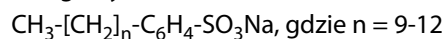
Substancje powierzchniowo czynne (SPC), zwane też surfaktantami albo tenzydami, odznaczają się dobrymi właściwościami myjącymi, piorącymi, emulgującymi, zwilżającymi, dyspergującymi, pianotwórczymi, solubilizującymi, a niektóre z nich wykazują także aktywność przeciwdrobnoustrojową. Dlatego też SPC znajdują szerokie zastosowanie w szeregu dziedzinach: chemii gospodarczej, drukarstwie, kosmetyce, farmacji, medycynie, ochronie roślin i zootechnice [1]. Jednakże, pomimo ich wielkiej przydatności, stanowią realne zagrożenie dla środowiska naturalnego, a przez ich powszechne zastosowania w przemyśle stanowią obecnie poważny problem ekologiczny. Obecność SPC w rzekach w większych ilościach (1-3 g·m<sup>-3</sup>) wpływa negatywnie na właściwości samooczyszczania się wód naturalnych oraz utrudnia procesy oczyszczania wody do picia [2]. Ponadto znacząco ułatwiają rozpuszczanie w wodzie toksycznych substancji trudno lub zupełnie w niej nierozpuszczalnych [3]. Ulegają kumulacji w narządach wewnętrznych człowieka i zwierząt, zmieniając strukturę białek. Mogą powodować alergie i zmiany na skórze. Przeprowadzony test toksyczności na królikach pozwolił uszeregować SPC wg następującego schematu: kationowe > anionowe = amfoteryczne > niejonowe [4]. Stąd też istotną sprawą jest skuteczne monitorowanie zawartości i rodzaju SPC w wodach naturalnych i użytkowych. W klasycznych metodach oznaczania zawartości SPC w wodzie uzyskuje się ich sumaryczną ilość [5]. Biorąc pod uwagę dynamiczny rozwój spektroskopowych metod analizy, wydaje się być wielce obiecujące wykorzystanie ich do selektywnego wykrywania i oznaczania poszczególnych grup, a nawet pojedynczych substancji powierzchniowo czynnych [6].

## 2. Część eksperymentalna

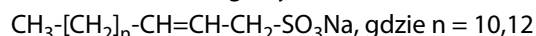
Do badań wykorzystano SPC w postaci próbek produktów handlowych dostarczonych przez producenta – PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym:

### I. Anionowe

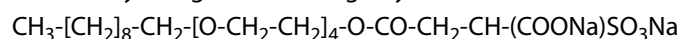
a) ABSNa; 50,4% wodny roztwór alkilobenzenosulfonianów sodu o wzorze ogólnym



b) Rosulfan AOS; 38,3% wodny roztwór soli sodowych sulfonowanych  $\alpha$ -olefin o wzorze ogólnym

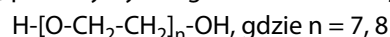


c) Sulfobursztynian L3/40; 40% wodny roztwór soli sodowej monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylowanego alkoholu laurylowego o wzorze ogólnym

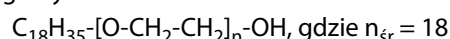


### II. Niejonowe

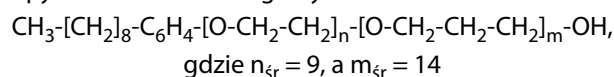
a) Polikol 400; polioksyetylenoglikole o wzorze ogólnym



b) Rokanol O18; etery polioksyetylenowe alkoholu oleilowego o wzorze ogólnym



c) Rokafenol N8P14; etery nonylofenylopolioksyetylenopolioksypropylenowe o wzorze ogólnym



Naważki anionowych SPC o masie od 15,8 mg do 281 mg były rozpuszczane w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór zadawano



Tabela 1. Zakresy przesunięć chemicznych w skali  $\delta$  wraz z przypisanymi im fragmentami struktury cząsteczek SPC

SPC	Zakresy przesunięć chemicznych i odpowiadającymi im fragmenty struktury
ABSNa	2,3-2,7 CH <sub>2</sub> benzytowe; 7,2-7,8 CH aromatyczne
Rosulfan AOS	2,0-2,2 CH <sub>2</sub> allilowe; 2,8-3,1 CH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H; 5,3-5,8 i 6,2-6,6 CH olefinowe
Sulfobursztynian L3/40	2,7-3,1 CH <sub>2</sub> -CO; 3,4-3,5 R-CH <sub>2</sub> -O; 3,5-3,7 O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O; 3,9-4,1 CH(COOH)SO <sub>3</sub> H
Polikol 400	3,5-3,55 O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O
Rokanol O18	3,55-3,6 O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O; 5,25-5,3 CH olefinowe
Rokafenol N8P14	3,6-3,65 O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O; 6,75-6,85 i 7,1-7,25 CH aromatyczne

5 cm<sup>3</sup> 10% kwasu solnego i ekstrahowano 3 razy po 100 cm<sup>3</sup> chloroformu. Połączone ekstrakty suszono bezwodnym chlorkiem wapnia, a następnie rozpuszczalnik odparowywano. Pozostałość rozpuszczano w 0,5 cm<sup>3</sup> mieszaniny

CD<sub>3</sub>OD:CDCl<sub>3</sub> = 1:1 i wykonywano standardowe widmo <sup>1</sup>H NMR za pomocą spektrometru NMR Bruker Avance II (400 MHz). Niejonowe SPC w ilości ok. 20 mg bezpośrednio (bez żadnej wstępnej obróbki) rozpuszczano w 0,5 cm<sup>3</sup> mieszaniny CD<sub>3</sub>OD : CDCl<sub>3</sub> = 1:1 i wykonywano widma <sup>1</sup>H NMR. Do oznaczeń ilościowych jako wzorzec wewnętrzny wykorzystywano pole powierzchni sygnału niecałkowicie zdeuterowanego metanolu tzn. CD<sub>2</sub>HOD (przesunięcie chemiczne  $\delta$  = 3,31 ppm), zaś krzywe wzorcowe sporządzono przy użyciu roztworów anionowych SPC o stężeniach w zakresie od 0,1-20 g m<sup>-3</sup>.

### 3. Wyniki

Uzyskane widma <sup>1</sup>H NMR przeanalizowano pod kątem możliwości selektywnej identyfikacji i ilościowego oznaczania badanych SPC. Wyniki tej analizy przedstawione są w tabeli 1, w której wykazano tylko charakterystyczne dla danej substancji zakresy przesunięć chemicznych oraz odpowiadające im fragmenty struktury.

Przedstawione w tabeli 1 charakterystyczne zakresy przesunięć były wykorzystane do oznaczeń ilościowych. Aby uzyskać maksymalną selektywność tych oznaczeń zastosowano takie zakresy przesunięć chemicznych, dla których istniało najmniejsze

**FILTRACJA**  
Sączki jakościowe i ilościowe  
Filtry z mikrowłókien szklanych  
Gilzy celulozowe i szklane  
Filtry dyskowe i kapsułowe

**MIKROFILTRACJA**  
Filtry strzykawkowe  
Fiolki filtracyjne 0,2 i 0,45 mm  
Membrany filtracyjne

**CHROMATOGRAFIA**  
Bibuly chromatograficzne  
Płytki do TLC  
Kolumny do HPLC

**Whatman**

AUTORYZOWANY DYSTRYBUTOR  
**LABO PLUS**  
ul. Obornicka 5, 02-948 Warszawa  
tel. 0-22 6467727, fax 0-22 6467717  
[www.laboplus.pl](http://www.laboplus.pl)

prawdopodobieństwo nałożenia się sygnałów pochodzących z innych SPC. Ponadto w celu uzyskania maksymalnej czułości metody starano się wytypować możliwie najintensywniejszy sygnał. I tak, w przypadku ABSNa, posłużono się sygnałem protonów aromatycznych leżącym w przedziale 7,72-7,78 ppm, w przypadku Rosulfanu AOS wykorzystano sygnały protonów olefinowych leżących w zakresie 6,2-6,6 ppm, zaś w przypadku Sulfobursztynianu L3/40 użyto sygnał protonów  $\text{CH}_2\text{-CO}$  występujących w zakresie 2,7-3,1 ppm. Na podstawie wyników pomiarów względnego pola powierzchni (odnoszonego do pola powierzchni  $\text{CD}_2\text{HOD}$ , którego zawartość wynosiła 0,1% obj.) w roztworach anionowych SPC o różnych stężeniach wyznaczono krzywe kalibracyjne.

Wyliczone metodą najmniejszych kwadratów równania liniowe krzywych wzorcowych:

a) ABSNa:	$C = 22,452 S$	$r = 0,9991$
b) Rosulfan AOS:	$C = 113,6 S$	$r = 0,9985$
c) Sulfobursztynian L3/40:	$C = 14,565 S$	$r = 0,9998$

gdzie: C – stężenie SPC w  $\text{g/m}^3$ ,

S – względne pole powierzchni,

r – współczynnik korelacji.

Natomiast w przypadku surfaktantów niejonowych, z uwagi na to, że w ich widmach dominują sygnały protonów eterowych w zakresie 3,5-3,7 ppm, ich selektywne oznaczanie jest w znacznym stopniu utrudnione. Niemniej jednak wyznaczono krzywe wzorcowe dla tych substancji, wykorzystując różnice w przesunięciach chemicznych grup eterowych (Polikol 400: 3,5-3,55 ppm, Rokanol O18: 3,55-3,6 ppm), zaś w Rokafenolu N8P14 posłużono się zakresem aromatycznym (6,75-6,85 ppm). Z drugiej strony należy zwrócić uwagę, że niejonowe SPC są mniej szkodliwe i przez to monitorowanie ich zawartości nie jest tak istotnym zagadnieniem jak to ma miejsce w przypadku anionowych SPC. Jednakże w sytuacji wystąpienia większych ilości tych SPC możliwe jest wykorzystanie do oznaczeń ilościowych mniej intensywnych, ale za to bardziej charakterystycznych sygnałów NMR.

Wyznaczone równania liniowe krzywych wzorcowych niejonowych SPC:

d) Polikol 400:	$C = 4,3225 S$	$r = 0,9910$
e) Rokanol O18:	$C = 22,299 S$	$r = 0,9988$
f) Rokafenol N8P14:	$C = 29,747 S$	$r = 0,9991$

gdzie: C – stężenie SPC w  $\text{g/m}^3$ ,

S – względne pole powierzchni,

r – współczynnik korelacji.

Skuteczność opisanej metodyki zweryfikowano oznaczając zawartość poszczególnych SPC w mieszaninach sporządzonych z ok. 2-5 mg każdej z sześciu badanych substancji. Uzyskano wartości maksymalnie różniące się o 5% od teoretycznie wyliczonych. Należy jeszcze tutaj wziąć pod uwagę efektywność proce-

dury ekstrakcji, która dla stężeń z zakresu obejmującego krzywą wzorcową wynosiła od 95% do 99%. Natomiast efektywność ta drastycznie spada (poniżej 40%) wraz ze wzrostem stężenia, szczególnie dla stężeń powyżej  $50 \text{ g m}^{-3}$ . Przede wszystkim jest to spowodowane silnym pienieniem się roztworu oraz tworzeniem trudno rozwarstwiającej się emulsji chloroformu w wodzie. Na szczęście tak duże stężenia SPC w próbkach środowiskowych zdarzają się wyjątkowo rzadko. Dodatkowym potwierdzeniem skuteczności prezentowanej metody było uzyskanie bardzo dobrej zgodności z ilościowymi oznaczeniami sumarycznej zawartości SPC w tych samych próbkach środowiskowych wody, dla których przeprowadzono także oznaczenia klasycznymi metodami [7]. Natomiast niewątpliwą zaletą nowej metody jest uzyskanie dokładniejszej informacji o składzie badanych próbek, dzięki możliwości selektywnej identyfikacji występujących w nich substancji.

#### 4. Wnioski

Spektroskopia NMR jest użyteczną metodą analityczną, którą można wykorzystać do monitorowania zanieczyszczenia wód naturalnych i użytkowych przez substancje powierzchniowo czynne, w szczególności w odniesieniu do anionowych SPC. Należy przy tym podkreślić, że każdy z trzech badanych anionowych SPC posiada charakterystyczny region w widmie NMR, który może być wykorzystany do jego identyfikacji i ilościowego oznaczania. Natomiast w przypadku niejonowych SPC, chociaż ich selektywne oznaczanie jest utrudnione, to jednak możliwe, szczególnie w sytuacji zwiększonej ich zawartości w wodzie.

#### Literatura

1. E. Białowąs, W. Hreczuk, J. Szymanowski, *Przemysł Chemiczny*, 80 (2001) 449.
2. J. Kaleta, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 8 (2005) 99.
3. M. Scott, M. Jones, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1508 (2000) 235.
4. R. Grant, C. Yao, D. Gaboldon, D. Acosta, *Toxicology*, 76 (1992) 153.
5. PN-EN 903, Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego (MBAS); PN-ISO 7875-2, Oznaczanie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa
6. T. Schmitt, *Analysis of Surfactants*, CRC Press, New York, 2001.
7. A. Siemieniuk, *Ocena wpływu wybranych anionowych środków powierzchniowo czynnych na efektywność oczyszczania ścieków miejskich biologicznymi metodami tlenowymi*, Rozprawa doktorska, Politechnika Białostocka, 2003

\*Leszek Siergiejski, *Uniwersytet w Białymstoku, Instytut Chemii, Białystok*.

*Temat był zaprezentowany w postaci referatu na Ogólnopolskim sympozjum „Nauka i przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” UMCS, Lublin 2009 r.*