

Julia HERNET¹, Magda CZYŻEWSKA², Sebastian KILIMNIK³

ZASTOSOWANIE SPEKTOMETRII UV-Vis DO OZNACZANIA SURFAKTANTÓW ANIONOWYCH

Streszczenie: W dzisiejszych czasach dążenia do życia bardziej ekologicznego bardzo ważnym aspektem jest kontrolowanie szkodliwego wpływu związków chemicznych na nasz ekosystem. Surfaktanty to grupa związków, która jest stosowana bardzo powszechnie w wielu gałęziach przemysłu, dziedzinach życia codziennego, a także w badaniach laboratoryjnych. Mają jednak negatywny wpływ na środowisko naturalne, dlatego nadal trwają badania nad tymi związkami. W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące zastosowania metod spektroskopii do oznaczania surfaktantów anionowych, wykorzystywanych zarówno w przemyśle maszynowym, samochodowym i elektronicznym, jak i przy produkcji artykułów spożywczych, kosmetycznych i włókienniczych.

Słowa kluczowe: surfaktanty, surfaktanty anionowe, spektrofotometria UV-Vis

1. WPROWADZENIE

Surfaktanty to powszechnie stosowana grupa związków chemicznych, przydatnych w bardzo wielu dziedzinach życia. Można je znaleźć w składzie produktów zaliczanych do chemii gospodarczej (głównie w środkach czystości), kosmetykach czy produktach spożywczych, są także stosowane w procesach wytwarzania i eksploatacji maszyn i pojazdów. Ze względu na szkodliwy wpływ surfaktantów na środowisko przyrodnicze oraz zdrowie człowieka bardzo ważnym zagadnieniem jest kontrola ich stężeń w roztworach technologicznych oraz produktach handlowych. Rutynowa kontrola środków powierzchniowo czynnych wymaga niezawodnej metody, szczególnie do oznaczania anionowego środka powierzchniowo czynnego w zakresie stężeń kilku gramów na decymetr sześcienny [$\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]. Do ilościowego oznaczania surfaktantów stosuje się różne metody analityczne. Wśród nich znajdują się metody spektrofotometryczne w zakresie UV-Vis, które pozwalają na oznaczenie niewielkiej ilości substancji w roztworze analitu, a przy tym są nieskomplikowane i stosunkowo tanie. Ze względu na te cechy metody spektrofotometrii UV-Vis są powszechnie stosowane w laboratoriach do analizy ilościowej.

2. CHARAKTERYSTYKA SURFAKTANTÓW

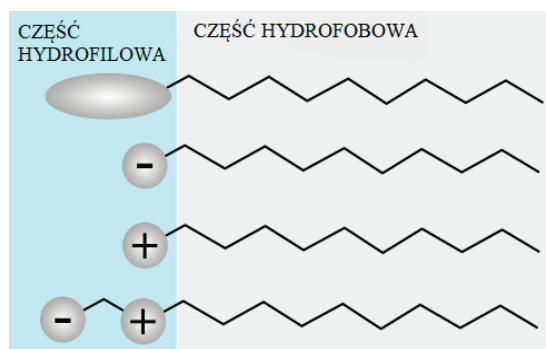
Surfaktant to słowo pochodzące od angielskiego określenia *surface active agent*, oznaczające związek powierzchniowo czynny. Jak przedstawiono na rysunku 1, czą-

¹ mgr inż. Julia HERNET, UTP Bydgoszcz, e-mail: julia.hernet@gmail.com

² inż. Magda CZYŻEWSKA, UTP Bydgoszcz, e-mail: magda.czyzewska@hotmail.com

³ mgr inż. Sebastian KILIMNIK, UTP Bydgoszcz, e-mail: sebastian.kilimnik@gmail.com

cząsteczka surfaktantu składa się z dwóch części o przeciwstawnych właściwościach: hydrofilowej – głowa cząsteczki oraz hydrofobowej – ogon cząsteczki [8].



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu (opracowanie własne)

Fig. 1. Diagram of surfactant molecule structure (own study)

Taki typ budowy cząsteczki nazywa się amfifilowym. W przypadku surfaktantów jednoczesne występowanie części hydrofobowej i hydrofilowej umożliwia się ich gromadzenie na granicy faz substancji niemieszających się [6]. Grupa hydrofilowa wykazuje powinowactwo do wody oraz cieczy polarnych, co pozwala na rozpuszczanie związków w tych cieczach. Natomiast grupa hydrofobowa nadaje duże powinowactwo do cieczy polarnych [8]. Można zatem stwierdzić, że surfaktanty dzięki charakterystycznej budowie cząsteczki wykazują aktywność powierzchniową, tzn. mają zdolność znacznego obniżania napięcia powierzchniowego i międzyfazowego oraz tworzenia trwałej błonki adsorpcyjnej.

3. SURFAKTANTY ANIONOWE

Surfaktanty anionowe to substancje powierzchniowo czynne, których charakterystyczną cechą jest bezpośrednie połączenie anionu z łańcuchem hydrofobowym. Częścią uzupełniającą jest przeciwjon – kation, dzięki któremu zostaje zachowana eklektyczna neutralność [7]. Surfaktanty anionowe mają kwasowy charakter, co powoduje, że łatwo tworzą sole [4]. Anionowe środki powierzchniowo czynne odpowiadają za około 50% wykorzystania środków powierzchniowo czynnych w Europie i około 60% w Stanach Zjednoczonych. Większość z nich ma wysoką zdolność pienienia, ale jest wrażliwa na twardą wodę i dlatego wymaga dodawania złożonych jonów wapnia i magnezu (tzn. wypełniaczy detergentowych). Są one bardziej skuteczne niż inne środki powierzchniowo czynne, szczególnie w usuwaniu cząstek stałych z naturalnych tkanin [7].

4. ZASTOSOWANIE SURFAKTANTÓW

Surfaktanty dzięki swoim właściwościom znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach:

- mechanice – proces wytwarzania i eksploatacji maszyn i pojazdów; środki pianotwórcze oraz detergenty wykorzystywane w produktach kosmetycznych i środ-

kach czyszczących do pojazdów; środki stosowane w procesie formulacji do natryskowego czyszczenia metali; środki emulgujące wykorzystywane do produkcji farb i olejów – stosowane w przemyśle maszynowym i samochodowym,

- przemyśle spożywczym – środki pianotwórcze i stabilizujące oraz emulgatory,
- kosmetologii – składniki kosmetyków, głównie stosowanych do pielęgnacji włosów, emulgatory, środki pianotwórcze,
- chemii gospodarczej – środki piorące, myjące, czyszczące, zmiękczające, czynniki zabezpieczające przed drobnoustrojami,
- elektronice – materiały półprzewodnikowe,
- włókiennictwie – głównie stosowane w procesie wytwarzania tkanin oraz ich farbowania, jako środki zwilżające, piorące, dyspergujące,
- wytwarzaniu materiałów mezoporowatych i półprzewodnikowych [11].

5. SZKODLIWOŚĆ SURFAKTANTÓW

Surfaktanty stosuje się podczas codziennych czynności domowych, takich jak pranie czy sprzątanie. Niestety mają one negatywny wpływ na środowisko naturalne. Toksyczne jony z surfaktantów kationowych szkodliwie oddziałują na zwierzęta wodne, zakłócając podstawowe funkcje oddechowe skrzel. Obserwuje się także wpływ surfaktantów na wody powierzchniowe. Spowodowane jest to adsorpcją, która utrudnia wnikanie tlenu w głąb wód naturalnych, co powoduje obniżony rozwój organizmów, a także negatywnie oddziałuje na samooczyszczanie się zbiorników. Emulgacja detergentów powoduje wnikanie toksycznych związków, które są nierozpuszczalne w środowisku wodnym. Oprócz tego surfaktanty w postaci zemulgowanej są zdecydowanie łatwiej wchłaniane przez organizmy wodne [2]. Z powodu tak wielu negatywnych oddziaływań surfaktantów na środowisko przyrodnicze uważa się, że będą one zastępowane biosurfaktantami [6]. Można je podzielić na niskocząsteczkowe, tj. glikolipidy i lipopetydy oraz wielkocząsteczkowe takie jak cykliczne peptydy czy kompleksy biopolimerowych lipoprotein. Niskocząsteczkowe biopolimery obniżają napięcie powierzchniowe na granicy faz, natomiast wielkocząsteczkowe wyróżniają się dużo lepszymi właściwościami emulgującymi [4].

6. METODY OZNACZANIA SURFAKTANTÓW

Do oznaczania surfaktantów stosuje się szereg instrumentalnych metod chemii analitycznej. Najczęściej stosowanymi metodami w ilościowym oznaczaniu surfaktantów anionowych i kationowych są:

- metody miareczkowe,
- metody spektroskopowe,
- konduktometria,
- potencjometria,
- polarografia i voltamperometria,
- metody tensometryczne,
- metody chromatograficzne [8].

Powszechnie stosuje się wiele metod analizy surfaktantów. W zależności od rodzaju surfaktantu dobiera się odpowiednią metodę oznaczenia jego stężenia. Wśród nich wyróżnia się:

- metody miareczkowe – miareczkowanie mocną zasadą lub mocnym kwasem, miareczkowanie pH-metryczne,
- konduktometria – wykorzystuje przewodność elektrolitów,
- wysokosprawna chromatografia cieczowa – wyższy koszt badań, potrzeba specjalnie wyszkolonego personelu,
- chromatografia gazowa – wykorzystanie fazy ruchomej (np. helu) i fazy stacjonarnej (tj. adsorbentu) umożliwia określenie składu substancji,
- spektrofotometria – najbardziej powszechna metoda ze względu na niski koszt badań i odczynników; opiera się na promieniowaniu elektromagnetycznym i jego oddziaływaniu na badaną próbkę [1, 10].

7. PODSTAWY METOD SPEKTROSKOPOWYCH

Podstawą spektroskopii jest oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego na próbkę w określonych jego zakresach. Metoda pozwala na oznaczenie nawet bardzo małej ilości związków. Metody spektroskopowe opierają się na podstawowych prawach absorpcji [1]:

- I prawo absorpcji

Wiązka promieniowania monochromatycznego po przejściu przez jednorodny ośrodek absorbujący o grubości b ulega osłabieniu, co można wyrazić równaniem:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = ab \quad (1)$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- I_0 – natężenie promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek,
- I – natężenie promieniowania po przejściu przez jednorodny ośrodek,
- a – współczynnik absorpcji,
- b – grubość jednorodnego ośrodka.

Pierwsze prawo absorpcji definiuje absorbancję, czyli zdolność do pochłaniania promieniowania przez próbkę [1].

- II prawo absorpcji – prawo Lamberta Beera

Absorbancję można wyrazić w postaci iloczynu stężenia roztworu, przez który przechodzi promieniowanie i grubości warstwy absorbującej:

$$A = kcl \quad (2)$$

gdzie:

- A – absorbancja,
- k – stała proporcjonalności – współczynnik absorpcji,
- c – stężenie roztworu,
- l – grubość warstwy absorbującej.

- III prawo absorpcji

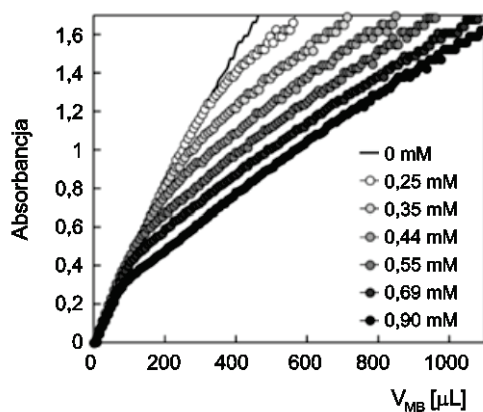
Absorbancja jest wielkością addytywną, czyli sumą absorbancji poszczególnych składników roztworu:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (3)$$

Podstawą oznaczeń ilościowych metodą spektroskopii jest krzywa wzorcowa w postaci zależności absorbancji od stężenia próbki. W celu jej wyznaczenia przygotowuje się roztwory wzorcowe o różnych stężeniach, które następnie mierzy się pod względem natężenia promieniowania przechodzącego przez próbkę [1, 3].

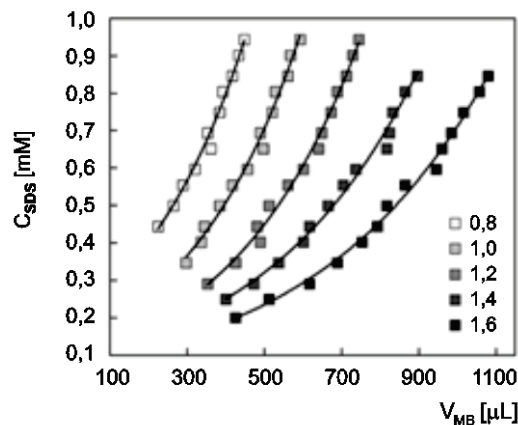
8. METODYKA I WYNIKI PRZYKŁADOWYCH BADAŃ

Najczęściej stosowaną metodą oznaczania stężenia anionowego surfaktantów jest MBAS, czyli metoda indeksu błękitu metylenowego (BM). Jest bardzo pracochłonna oraz toksyczna dla środowiska (wymaga użycia chloroformu lub dichlorometanu), dlatego ciągle poszukuje się metod znacznie prostszych i bezpieczniejszych. Jedną z metod dużo szybszych niż MBAS jest metoda miareczkowa, czyli ilościowe oznaczanie środków powierzchniowo czynnych za pomocą barwnika tiazynowego. Polega to na miareczkowaniu roztworu analitu standaryzowanym roztworem barwnika przy jednoczesnym pomiarze absorbancji [9]. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki badań miareczkowania roztworów surfaktantu anionowego o różnych stężeniach roztworem błękitu metylenowego.



Rys. 2. Krzywe miareczkowania roztworów surfaktantu anionowego o różnych stężeniach roztworem błękitu metylenowego [9]

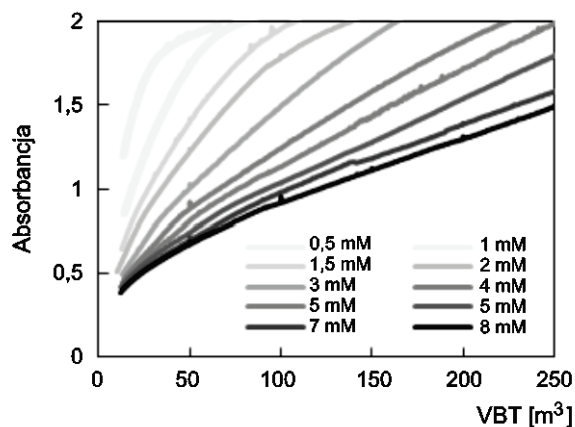
Fig. 2. Titration curves of anionic surfactant solutions at various concentrations with methylene blue solution [9]



Rys. 3. Krzywe kalibracyjne do oznaczania stężeń surfaktantu anionowego, wyznaczone dla zadanych wartości absorbancji na podstawie wyników miareczkowania wzorców o różnych stężeniach [9]

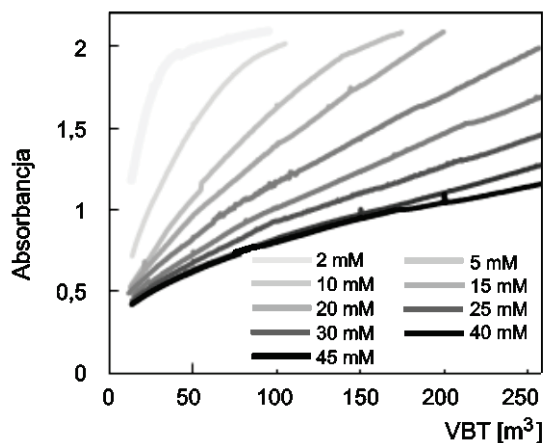
Fig. 3. Calibration curves for determining the concentration of anionic surfactant, determined for the given absorbance values on the basis of titration results of standards with different concentrations [9]

Wyznaczone krzywe wzorcowe wykorzystuje się do ilościowego oznaczenia surfaktantu. W tym celu wykonuje się powolne miareczkowanie roztworu roztworem barwnika. Przykładowo do oznaczenia dodecylosiarczanu sodu miareczkuje się błękitem toluidynowym do momentu osiągnięcia zdefiniowanej wartości absorbancji. Poniżej przedstawiono przykładowe zestawy krzywych wzorcowych, które w kolejnych etapach badań poddano dalszej analizie (rys. 4–6).



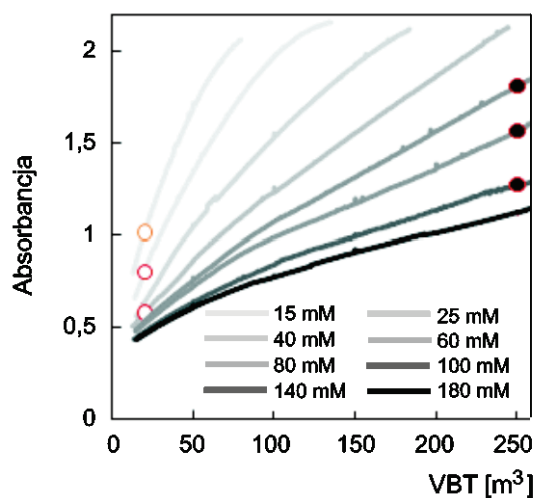
Rys. 4. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (opracowanie własne)

Fig. 4. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) (own study)



Rys. 5. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS (mM \equiv mmol·dm⁻³) (opracowanie własne)

Fig. 5. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions (mM \equiv mmol·dm⁻³) (own study)



Rys. 6. Zestaw krzywych miareczkowania; w legendzie podano stężenia roztworów SDS (mM \equiv mmol·dm⁻³) (opracowanie własne)

Fig. 6. A set of titration curves; the legend gives concentrations of SDS solutions (mM \equiv mmol·dm⁻³) (own study)

Przedstawione na rysunkach 2–6 krzywe miareczkowania różnią się kształtem w zależności od stężenia analitu. W obszarze małych stężeń SDS punkt przegięcia znajduje się pomiędzy odcinkami wypukłym i wklęsłym. Wraz ze wzrostem stężeń SDS krzywe miareczkowania w całym zakresie są krzywymi wypukłymi. Na wszystkich przedstawionych powyżej wykresach można zaob-

serwować, że wraz ze wzrostem objętości błękitu toluidynowego następuje wzrost absorbancji. Jednocześnie im większe stężenie środka powierzchniowo czynnego, tym większy jest kąt nachylenia krzywych miareczkowania. Na podstawie krzywych miareczkowania można prowadzić dalszą analizę i w następnym etapie wykreślić krzywe stężenia analitu w zależności od objętości titranta.

9. PODSUMOWANIE

Surfaktanty to znacząco rozbudowana grupa związków chemicznych stosowanych w różnych gałęziach przemysłu oraz życiu codziennym. Ze względu na ich negatywny wpływ na środowisko naturalne substancje te muszą być poddawane badaniom laboratoryjnym. W celu znalezienia bezpiecznej, szybkiej i skutecznej metody analizy środków powierzchniowo czynnych trzeba dokładnie poznać charakterystykę tych związków, a także metod ich oznaczania. Standardowa metoda ilościowego oznaczania surfaktantów jest co prawda pracochłonna, pozwala jednak na większy zakres stężeń krzywych kalibracyjnych. Omówiona w artykule metoda spektrofotometryczna umożliwia oznaczenie niewielkiej ilości badanej substancji w roztworze analitu, a przy tym jest nieskomplikowana i stosunkowo tania.

LITERATURA

- [1] HERNET J.: Ilościowe oznaczanie dodecylosiarczanu sodu zmodyfikowaną metodą miareczkowania fotometrycznego. Praca magisterska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy Bydgoszcz, 2019.
- [2] JAKUBOWSKA A.: Surfaktanty – ich zastosowanie i tworzenie układów micelarnych. Wiadomości Chemiczne 66, 2012.
- [3] KOZAK L., NIEDZIELSKI P.: Podstawy teoretyczne absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Wydział Chemii, Zakład Analizy Wody i Gruntów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza Poznań, 2008.
- [4] MICHOCKA K.: Otrzymywanie i właściwości użytkowe nowych surfaktantów z grupowaniem cukrowym. Praca doktorska, Wydział Towaroznawstwa, Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej, Uniwersytet Ekonomiczny Poznań, 2012.
- [5] OLKOWSKA E.: Materiały do ćwiczeń – Oznaczanie wybranych związków powierzchniowo- czynnych w różnych elementach środowiska (wykorzystanie chromatografii jonowej). Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Gdańska Gdańsk, 2011.
- [6] PASZKIEWICZ K., DŁUGOŃSKI J.: Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby. Katedra Mikrobiologii Przemysłowej I Biotechnologii, Instytut Mikrobiologii i Immunologii, Uniwersytet Łódzki Łódź, 2007.
- [7] SCHMIDT T.M.: Analysis of Surfactants. New York, 2001.
- [8] ZIELIŃSKI R.: Surfaktanty Budowa, właściwości zastosowania. Wydawnictwo UE w Poznaniu Poznań, 2013.
- [9] ZIÓLKOWSKA D., LAMKIEWICZ J., SHYICHUK A.: Determination of Sodium Dodecyl Sulphate by Means of Photometric Titration with o-Toluidine Blue Dye. Journal of Surfactants and Detergents, 2018.
- [10] ŻUKOWSKA B.: Oznaczanie ilościowe pozostałości niejonowych surfaktantów z powierzchni zbiorników i w wodach odpadowych po ostatnim płukaniu urządzeń. Świat przemysłu farmaceutycznego 3, 2012.
- [11] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3423265#section=Solubility>.

APPLICATION OF UV-Vis SPECTROMETRY FOR DETERMINATION OF ANIONAL SURFACTANTS

Summary: Nowadays striving for a greener life is a very important aspect of controlling the harmful effects of chemical compounds on our ecosystem. Surfactants are a group of compounds that is widely used in many areas of daily life and laboratory tests. In contrast to their wide spectrum of applications, their negative impact on the environment stands, which is why research on these compounds is still ongoing. The article presents issues related to the use of spectroscopy methods for the determination of anionic surfactants, which are widely used both in the machinery, automotive and electronics industries, as well as in the production of food, cosmetics and textile.

Key words: surfactants, anionic surfactants, UV-Vis spectrophometry

Lista recenzentów prac opublikowanych w numerach 13(7)/2019 oraz 14(7)/2019
Reviewers list publication published in issues 13(7)/2019 oraz 14(7)/2019

prof. dr hab. inż. Andrzej Bochat	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
prof. dr hab. inż. Dariusz Boroński	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Janusz Danek, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Piotr Domanowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Grzegorz Golański, prof. uczelni	Politechnika Częstochowska
dr inż. Jerzy Kaszkowiak	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Adam Lipski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Zdzisław Ławrynowicz, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Marek Macko, prof. uczelni	Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
dr hab. inż. Maciej Matuszewski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Klaudiusz Migawa, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Janusz Musiał, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Łukasz Muślewski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Łukasz Pejkowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Dariusz Skibicki, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Andrzej Skibicki	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Michał Stopel	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Mariusz Sulewski	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Grzegorz Szala, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Mirosław Szubartowski	Karor – spółka jawna
dr inż. Daniel Perczyński	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr inż. Robert Polasik	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
dr hab. inż. Marcin Zastempowski, prof. uczelni	Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy