

Oznaczanie zawartości surfaktantów anionowych metodą pomiaru indeksu błękitu metylenowego

dr inż. Andrzej Wasik, Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Gdańska

Wstęp

Detergenty to wszystkie środki wykazujące właściwości detergencyjne, czyli zdolność usuwania brudu z powierzchni ciał stałych i utrzymania go w postaci zdyspergowanej w kąpieli myjącej. Właściwości detergencyjne może wykazywać pojedyncza substancja, ale korzystniej jest stosować mieszaniny różnych związków chemicznych. Głównym składnikiem kompozycji detergentowych są związki powierzchniowo czynne, inaczej zwane *surfaktantami*, które dzięki temu, że posiadają w swych cząsteczkach grupy hydrofobowe i hydrofilowe, przejawiają tendencję do gromadzenia się na granicach faz, np. ciało stałe/woda. Dzięki ich właściwościom adsorpcyjnym możliwe staje się lepsze zwilżanie powierzchni oraz usuwanie i dyspergowanie cząstek brudu.

Składniki mieszanin detergentowych trafiają do ścieków i dalej do środowiska naturalnego, przede wszystkim wodnego, głównie po procesach prania i mycia, zarówno w gospodarstwach domowych, jak i w wielu dziedzinach przemysłu, gdzie procesy te są stosowane.

Szkodliwie oddziaływanie surfaktantów na środowisko naturalne, może przejawiać się na kilka sposobów.

Po pierwsze, surfaktanty są *toksyczne* w stosunku do zwierząt wodnych. Najwyższą toksyczność wykazują surfaktanty kationowe, jednakże związki te nie stwarzają większego zagrożenia ekologicznego, gdyż udział ich w globalnej masie produkowanych surfaktantów nie przekracza 7-10%, a po drugie, trafiając do ścieków tworzą kompleksy z anionowymi związkami powierzchniowo czynnymi, występującymi tam w znacznie większym stężeniu. Stwierdzono, że kompleksy takie wykazują toksyczność kilka do kilkudziesięciu razy mniejszą niż czyste związki kationowe, a oprócz tego gdy suma atomów węgla w kompleksie przekroczy 22, ulegają one wytrąceniu. Surfaktanty anionowe są około 3 razy mniej toksyczne od kationowych, jednakże ze względu na dużą skalę produkcji i wykorzystania, ich obecność w środowisku stanowi poważny problem.

Biologiczny efekt działania surfaktantów na ryby związany jest z ich właściwościami adsorpcyjnymi. Stwierdzono, że surfaktanty nie są wchłaniane przez przewód pokarmowy, ale ulegają silnej adsorpcji na skrzelach. Tworzący się na skrzelach kompleks surfaktantu z białkami najwyraźniej zakłóca funkcje oddechowe skrzeli, tym samym powodując deficyt tlenowy. Również badania przeprowadzone na szczurach wykazały związek toksyczności surfaktantów z ich aktywnością powierzchniową, o czym świadczą zmiany morfologiczne u badanych zwierząt, polegające głównie na uszkodzeniach ścian naczyń krwionośnych i innych komórek, co w konsekwencji wywołuje szereg objawów chorobowych. Uszkodzenia błon komórkowych spowodowane są między innymi wbudowywaniem się w te błony cząsteczek surfaktantów, a przez to zaburzony zostaje transport różnych składników przez te błony. W przypadku ludzi pracujących przez dłuższy czas przy produkcji detergentów stwierdzono zmiany w płucach, rozszerzenie naczyń krwionośnych, a także nasilającą się próchnicę zębów.

Kolejny aspekt szkodliwości surfaktantów wynika z ich właściwości fizykochemicznych, a mianowicie wskutek adsorpcji na powierzchni wody *utrudniają one przenikanie tlenu w głąb wód naturalnych*. Tym samym utrudniony jest rozwój organizmów żywych, a także samooczyszczanie się zbiorników wodnych w procesach biodegradacji. Poza tym podczas rozkładu biochemicznego samych surfaktantów zużywa się tlen, co pogłębia deficyt tlenowy wód.

Przy większej ilości surfaktantów występuje *pienienie się wody*, co zakłóca pracę różnego

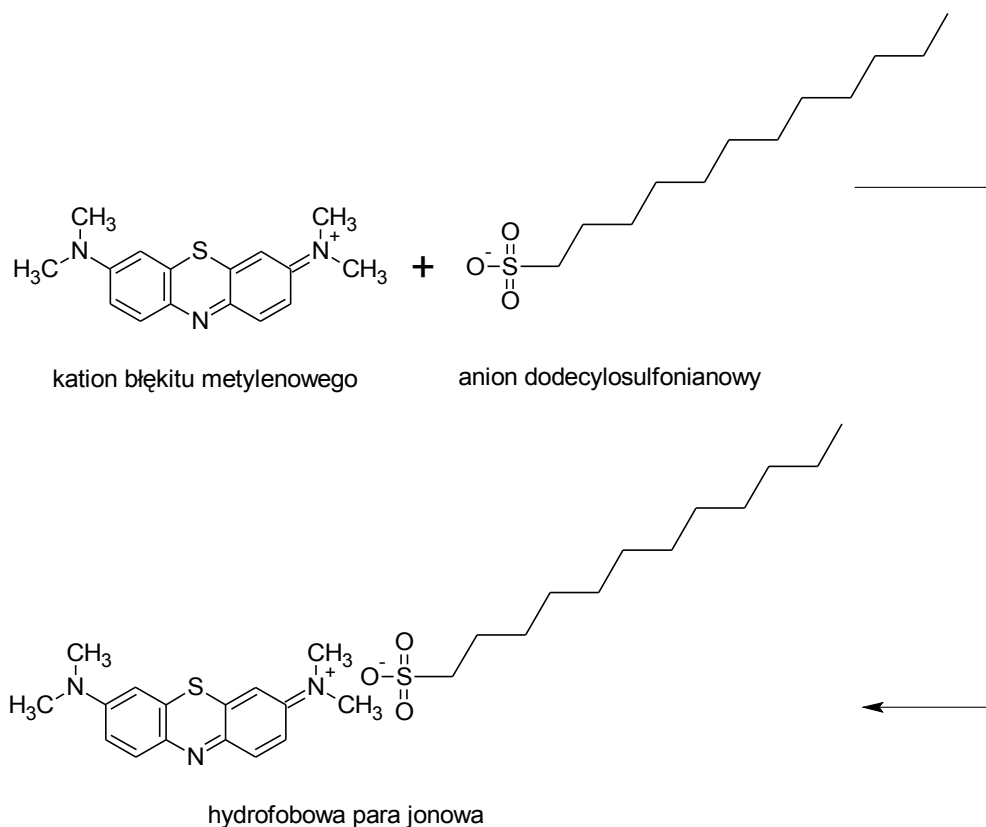
typu urządzeń, m.in. turbin i urządzeń napowietrzających w oczyszczalniach ścieków.

Dzięki swym zdolnościom emulgującym związki powierzchniowo czynne *ułatwiają* *przedstawianie się* do środowiska wodnego wielu substancji toksycznych, m.in. pestycydów czy węglowodorów. Te zazwyczaj bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie substancje, w formie zemulgowanej są znacznie łatwiej wchłanialne przez organizmy żywe, tak więc obecność surfaktantów wzmacnia ich toksyczne działanie.

Oznaczanie zawartości surfaktantów anionowych

Naturalne i syntetyczne anionowe substancje powierzchniowo czynne można oznaczać metodą wskaźnika ich sumarycznej zawartości, jako substancje aktywne wobec błękitu metylenowego (MBAS). Zmierzoną w ten sposób wielkość określa się jako indeks MBAS.

Oznaczenie polega na utworzeniu par jonowych pomiędzy kationem błękitu metylenowego i anionem środka powierzchniowo czynnego (rysunek 1). Takie pary jonowe, można ilościowo ekstrahować z roztworów wodnych, za pomocą chloroformu.



Rysunek 1: Schemat powstawania pary jonowej pomiędzy błękitem metylenowym i anionem dodecylosulfonianowym

Postępując zgodnie z poniższą instrukcją oznacza się przede wszystkim organiczne siarczany (VI) i sulfoniany, mogą jednak wystąpić pewne dodatnie i ujemne wpływy czynników przeszkadzających.

Zaniżone wartości MBAS można otrzymać w obecności substancji kationowych, takich jak czwartorzędowe związki amoniowe i białka, tworzących związki z anionowymi surfaktantami. Np. kationowe i anionowe surfaktanty obecne w próbce, mogą reagować ze sobą tworząc trwałe kompleksy nie reagujące z błękitem metylenowym.

Teoretycznie każdy związek zawierający pojedynczą, silną grupę anionową oraz część hydrofobową, może tworzyć ekstrahowalny związek o wiązaniu jonowym z kationem błękitu metylenowego. Organiczne siarczany (VI), sulfoniany, karboksylany, fenole i niektóre aniony nieorganiczne takie jak cyjaniany, azotany (V), tiocyjaniany i siarczki mogą być aktywne wobec błękitu metylenowego.

Jak jednak wykazano, pospolite składniki ścieków i odpływów nie wpływają istotnie na wynik oznaczenia. Nie można jednak wyeliminować wszystkich rzeczywistych substancji przeszkadzających w oznaczeniu dlatego bardziej poprawne (niż określenie surfaktanty anionowe) jest określenie wszystkiego co jest oznaczane jako indeks błękitu metylenowego MBAS.

Sposób wykonania

Zasada metody

Badaną próbkę wody alkalizuje się za pomocą roztworu buforowego a następnie ekstrahuje chloroformem w obecności błękitu metylenowego. Ekstrakt chloroformowy oddziela się od próbki i przemywa zakwaszonym roztworem błękitu metylenowego. Przemyty ekstrakt przenosi się do kolby miarowej a następnie mierzy jego absorbancję przy 650 nm. Indeks MBAS odczytuje się z krzywej wzorcowej.

Odczynniki i szkło

- chloroform
- obojętny roztwór błękitu metylenowego
- kwaśny roztwór błękitu metylenowego
- roztwór wzorcowy dodecylobenzenosulfonianu sodu (20 µg/ml)
- cylinder miarowy 250 ml, 2 szt.
- pipeta 5 ml, 2 szt.
- pipeta 10 ml, 1 szt.
- pipeta 25 ml, 1 szt.
- rozdzielacz 250 ml, 2 szt.
- pipety Pasteura z długą kapilarą, 8 szt.
- kolby miarowe 50 ml, 8 szt.
- lejek, 1 szt.
- sączi miękkie, 8 szt.
- spektrofotometr z kuwetami pomiarowymi o grubości 10 mm.

Sposób wykonania oznaczenia

W rozdzielaczu umieścić 100 ml próbki, dodać 5 ml obojętnego roztworu błękitu metylenowego, 10 ml buforu i 15 ml chloroformu. Wytrząsać łagodnie przez 1 minutę, po czym odstawić do rozdzielenia faz.

Możliwie jak najdokładniej przenieść warstwę chloroformową do drugiego rozdzielacza, zawierającego 110 ml wody i 5 ml kwaśnego roztworu błękitu metylenowego. Wytrząsać jak poprzednio.

Warstwę chloroformową przesączyć do kolby miarowej 50 ml przez miękki sączonek celulozowy.

Jeszcze dwukrotnie powtórzyć ekstrakcję próbki z pierwszego i drugiego rozdzielacza, używając za każdym razem 10 ml chloroformu.

Zebrany w kolbie, połączony ekstrakt, dopełnić do kreski chloroformem i dokładnie wymieszać.

Zmierzyć absorbancję ekstraktu przy 650 nm, używając kuwety wypełnionej czystym chloroformem jako próbki odniesienia. Z krzywej wzorcowej odczytać indeks MBAS odpowiadający stężeniu dodecylobenzenosulfonianu sodu wyrażonemu w $\mu\text{g/l}$.

Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do rozdzielacza dodać 0 (1, 2, 4, 6, 8) ml roztworu wzorcowego dodecylobenzenosulfonianu sodu ($20 \mu\text{g/ml}$). Dopełnić wodą do 100 ml, po czym postępować tak jak z próbką. Na podstawie pomiarów, sporządzić krzywą wzorcową w układzie stężenie wzorca – absorbancja.

Literatura

1. Norma PN-EN 903:2002, Jakość wody. Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS.
2. Krystyna Mędrzycka, Detergenty a środowisko naturalne, Pismo PG, 4/1995.