

Politechnika Poznańska

ZENON ŁUKASZEWSKI*

*Problemy i specyfika oznaczania surfaktantów w wodach
powierzchniowych*

Determination of surfactants in surface water. Critical review

WSTĘP

Syntetyczne substancje powierzchniowo czynne (zwane krócej surfaktantami, detergentami lub tenzydami) tworzą największy strumień węgla organicznego kierowany do wód powierzchniowych [1]. Dlatego ich stężenie w wodach powierzchniowych jest istotną miarą antropopresji na środowisko wodne.

Stężenie surfaktantów w wodach powierzchniowych, podobnie jak większości polutantów, w głównej mierze zależy od poziomu ich produkcji, stopnia oczyszczania w oczyszczalniach ścieków, zasobności w wodę środowiska naturalnego (warunkującego rozcieńczenie ścieków) oraz biodegradacji w środowisku wodnym. Proporcje produkcji poszczególnych typów i grup surfaktantów umożliwiają oszacowanie spodziewanej ich proporcji w wodach powierzchniowych. Światowe zużycie surfaktantów w r. 1993 było szacowane na 4,5mln ton [2], z czego około 2mln ton przypadało na kraje Europy Zachodniej [3], gdzie w latach 1992–1995 nastąpiła stabilizacja ogólnego poziomu produkcji. Aktualne proporcje produkcji poszczególnych typów surfaktantów kształtują się następująco [4]: anionowe surfaktanty – 59%, niejonowe surfaktanty – 33%, katio-

* Instytut Chemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, 60-965 Poznań, ul. Piotrowo 3.

nowe surfaktanty – 7% i amfoteryczne surfaktanty – 1%. Są to proporcje zbliżone do publikowanych przez Nolla danych dotyczących produkcji surfaktantów w RFN w roku 1989 [5] (odpowiednio 51%, 37%, 10% i 2%). Godny podkreślenia jest znaczący poziom zużycia w Europie Zachodniej trudnorozkładalnych oksyetylenowanych alkilofenoli [3], których produkcja w RFN została nieomal zaniechana już w roku 1989 [5]. Z analizy proporcji produkcji poszczególnych typów surfaktantów można wysnuć, że anionowe i niejonowe surfaktanty pojawiają się w ściekach w proporcji zbliżonej do 2:1, kationowe surfaktanty – w ilości zbliżonej do 10% ogólnego strumienia surfaktantów w ściekach, podczas gdy amfoteryczne surfaktanty – w znikomej.

Nie ma wiarygodnych źródeł dotyczących aktualnego zużycia i produkcji poszczególnych typów surfaktantów w Polsce. Z badań dotyczących składu 12 proszków do prania najlepiej sprzedających się na polskim rynku można wnioskować, że anionowe i niejonowe surfaktanty stosuje się w proporcji zbliżonej do 3:1 [6].

Wnioski dotyczące proporcji poszczególnych typów surfaktantów w ściekach nie mogą być bez zmian przeniesione na oczekiwania dotyczące proporcji poszczególnych typów surfaktantów w wodach powierzchniowych. Każdy z tych typów surfaktantów zachowuje się inaczej w procesach oczyszczania ścieków i biodegradacji. Anionowe i kationowe surfaktanty tworzą pary jonowe, co po przekroczeniu określonego stężenia prowadzi do wytrącania osadu. Z tego powodu stężenie kationowych surfaktantów (KS) w ściekach i wodach powierzchniowych zdominowanych przez anionowe surfaktanty (AS) jest znikomą małą [7,8]. W rzekach RFN oznaczono KS na poziomie $4\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, podczas gdy w rzekach USA, Wielkiej Brytanii i Francji nie stwierdzono ich obecności przekraczającej tę wartość stężenia. Z tego powodu na ogół nie monitoruje się stężenia KS w wodach powierzchniowych, poprzestając na monitoringu AS i niejonowych surfaktantów (NS) lub najczęściej tylko AS. Podatność biodegradacyjna poszczególnych typów surfaktantów maleje w szeregu:

anionowe surfaktanty > niejonowe surfaktanty >> kationowe surfaktanty.

Łatwiejsza biodegradacja AS powoduje, że w wodach powierzchniowych stężenie NS jest większe, niż wynikałoby to z proporcji w poziomie produkcji.

Kontrola analityczna AS i KS jest znacznie łatwiejsza niż NS, dlatego w tym artykule metody oznaczania oraz trudności związane z oznaczaniem NS zostały omówione szerzej niż pozostałych typów surfaktantów.

ANIONOWE SURFAKTANTY

Anionowe surfaktanty, typ surfaktantów przeważający pod względem skali produkcji, dominują także w wodach powierzchniowych [9,10]. Liniowe alkilobenzenosulfoniany (LAS) są obecnie dominującą grupą surfaktantów tego typu pod względem produkcji w skali światowej, jednak obecnie znaczący i rosnący jest udział alkilosiarczanów oraz siarczanów oksyetylenowanych alkoholi [3].

Kontrola analityczna AS w wodach powierzchniowych wymaga stosowania innych metod niż ich oznaczanie w produktach handlowych, do czego stosuje się najczęściej metodę miareczkowania dwufazowego [11]. Do oznaczania AS w próbkach istotnych (reprezentatywnych) dla środowiska wodnego, tj. w wodach powierzchniowych, surowych i oczyszczonych ściekach oraz w próbach z testów biodegradacyjnych, powszechnie stosuje się kolorymetryczną metodę błękitu metylenowego (MBAS) [12, 12a]. Polega ona na ekstrakcji chloroformem par jonowych utworzonych przez AS i kationowy błękit metylenowy. Określenie stężenia następuje w oparciu o pomiar absorbancji warstwy chloroformowej ($\lambda = 650\text{nm}$). Granica oznaczalności wynosi około $20\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [13]. Metoda ta jest zalecana przez Polskie Normy [14], normy innych krajów europejskich, m.in. niemieckie [15] oraz amerykańskie [15a]. W przypadku, gdy stężenie w wodzie powierzchniowej utrzymuje się poniżej granicy oznaczalności zwykłej procedury ekstrakcyjnej, zaleca się stosowanie wstępnego zateżenia AS przez „wypienianie” (*gas-stripping*) do warstwy octanu etylu w strumieniu azotu z próbki zawierającej wysokie stężenie chlorku sodowego [16].

Pomimo powszechnego stosowania metoda MBAS nie zadowala analityków zajmujących się analizą surfaktantów. Jedną z jej wad są trudności w zautomatyzowaniu metody. Trudności te częściowo pokonała firma Tekator, opracowując wersję oznaczania kolorymetrycznego realizowaną w układzie wstrzykowo-przepływowym. Podejmowane są próby zastąpienia metody MBAS przez inne metody spektrofotometryczne [17–21]. Jednak najwięcej prób opracowania alternatywnej możliwości oznaczania AS wiąże się z elektrodami jonoselektywnymi [22–39]. Badania te nie przekroczyły dotychczas fazy badań modelowych i nie są powszechnie stosowane do oznaczania AS w próbkach środowiska wodnego.

Metoda MBAS umożliwia oznaczanie sumarycznego stężenia AS. Jednak uważa się, że również wiele substancji naturalnych, nie będących AS, jest oznaczana tą metodą [9,40–45]. Uważa się to za największą wadę tejże metody. Przekonanie, według którego metoda MBAS, obejmując szereg substancji nie

będących syntetycznymi AS, prowadzi do znacznie zawyżonych wyników, w istocie nie jest dobrze udowodnione. Głównym argumentem potwierdzającym tę tezę są wyniki specyficznego oznaczania alkilobenzenosulfonianów w próbkach środowiska wodnego [9,41,43]. Ta klasa surfaktantów zdominowała przez dłuższy czas produkcję AS w takim stopniu, że można było założyć, że generalnie są one liniowymi alkilobenzenosulfonianami (LAS), w tym głównie liniowym dodecylobenzenosulfonianem sodowym [5]. Analitycy podjęli imponujący wysiłek, aby opracować specyficzne metody oznaczania LAS. Zostanie to omówione w dalszej części niniejszego artykułu. Jednak opracowane metody zastosowane do oznaczania LAS w naturalnym środowisku wodnym doprowadziły do ujawnienia zaskakującej różnicy między wynikami oznaczania metodą MBAS a uzyskanymi metodami specyficznego oznaczania LAS. Wykonane w roku 1979 bardzo szczegółowe badania rzek dorzecza Renu [9] doprowadziły do wniosku, że LAS stanowi 43–70 % wyniku otrzymanego metodą MBAS w górnym biegu rzeki, stopniowo obniżając się w miarę przesuwania się w dół do zaledwie 15% w pobliżu granicy holenderskiej. Pomiary wykonane w Wielkiej Brytanii [41] wykazały, że LAS stanowią około 30% wyniku uzyskanego metodą MBAS. Taką samą wartość określili *Matthijs i De Henau* dla wybranych rzek w Europie Zachodniej [43]. Pozostałe 70% wyniku metody MBAS przypisuje się istnieniu tzw. pseudosurfaktantów, które mają stanowić naturalne tło wód powierzchniowych związane z ich biologiczną aktywnością. Założenie, że wynik oznaczania LAS reprezentuje całość AS nie jest obecnie spełnione, w ostatnich latach nastąpił bowiem silny wzrost produkcji siarczanów oksyetylenowanych alkoholi i alkilosiarczanów. Nadal jednak LAS stanowi ponad 50% AS w surowych ściekach [41a]. Pomimo dużych wysiłków nie nastąpiło rozwikłanie problemu tzw. pseudosurfaktantów. Doszło jednak do silnego wzrostu zapotrzebowania na specyficzne metody oznaczania, umożliwiające oznaczanie ilościowe tylko stężenia określonej klasy AS lub nawet indywidualnych substancji.

Istnienie tzw. pseudosurfaktantów spowodowało imponujący rozwój metod oznaczania LAS, trwający nadal. Wszystkie procedury analityczne oznaczania LAS łączą się ze stosunkowo rozbudowanymi schematami rozdziału. Ważnym etapem rozdziału, stosowanym dotychczas we wszystkich procedurach, jest hydrolityczny rozkład alkilosiarczanów w środowisku kwaśnym [43–50], w kilku przypadkach poprzedzony wstępną prekoncentracją surfaktantów przez adsorpcję na węglu aktywnym. Uważa się, że podczas hydrolitycznego rozkładu, który jest dokonywany przez wprowadzenie stężonego kwasu solnego i długotrwałe gotowanie, następuje rozkład nieokreślonych bliżej naturalnych zwią-

ków organicznych, reagujących z MBAS, podobnie jak syntetyczne AS [52]. Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym jako końcowego etapu oznaczania okazało się możliwe po dokonaniu desulfonacji LAS w środowisku kwasu fosforowego [50–52]. Uwolniona mieszanina alkilobenzenów, wydzielona ekstrakcyjnie (heptan lub pentan) z mieszaniny reakcyjnej, jest już stosunkowo łatwo rozdzielana i rejestrowana przez chromatograf gazowy. Nowsze schematy rozdziału poprzedzające oznaczanie metodą chromatografii gazowej przewidują wstępną prekoncentrację LAS na kolumnie wypełnionej Amberlitem XAD 2 oraz oddzielenie AS od innych związków na anionicie, poprzedzające desulfonację i pomiar chromatograficzny [53].

Częściej niż chromatografię gazową stosuje się obecnie wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) [43,54–60], wykazującą znacznie lepszą granicę oznaczalności ($10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) [13]. Jednak i w takim przypadku konieczne jest stosowanie rozbudowanego schematu rozdziału, poprzedzającego wykonanie chromatogramu. Nieomal wszystkie stosowane obecnie schematy rozdziału związane z HPLC zawierają etap wymiany jonowej na anionicie [13,43, 61–64], poprzedzony prokoncentracją LAS przez ekstrakcję do fazy stałej na kolumnie wypełnionej odwróconą fazą C 18 [62,65] lub C 8 [63], a nawet przez zwykłe odparowanie [13,43]. W przypadku oznaczania LAS w wodzie morskiej zastosowano wypienianie do octanu etylu [63]. Prawie wszystkie schematy rozdziału zawierają etap dalszego „doczyszczania” próbki przez kolejną ekstrakcję do fazy stałej (odwrócona faza C 18 lub C 8). Detekcja poszczególnych związków składających się na LAS jest możliwa dzięki obecności pierścienia fenyłowego w ich cząsteczkach. Stosuje się detektor fluorescencyjny (290nm przy wzbudzeniu przy 230nm) [13,43].

Zapotrzebowanie na opracowanie specyficznych metod oznaczania poszczególnych klas AS zostało zaspokojone tylko częściowo. Pojawiło się wiele metod oznaczania LAS w elementach środowiska wodnego. Jednak nadal nie uzyskano zadowalających wyników dotyczących alkilosiarczanów, alkilosulfonianów oraz siarczanów oksyetylenowanych alkoholi (tj. głównych obok LAS klas AS). Wspomnieć należy o opracowanej przez Neubeckera [66] metodzie specyficznego oznaczania siarczanów oksyetylenowanych alkoholi metodą chromatografii gazowej, jednak ta metoda nie zyskała powszechnego uznania.

Pomimo zastrzeżeń związanych z problemem tzw. pseudosurfaktantów metoda MBAS była i jest nadal głównym instrumentem monitoringu AS w wodach powierzchniowych. Umożliwiła ona zarejestrowanie długookresowych zmian w poziomie AS w wodach powierzchniowych, a zwłaszcza dobroczynnych skutków zaniechania produkcji źle degradującego się rozgałęzionego TBS

i zastąpienia go dobrze degradującym się liniowym alkilobenzenosulfonianem sodowym. Zmiany te zostały doskonale udokumentowane w pracy F i s c h e r a [9] dotyczącej surfaktantów w rzekach dorzecza Renu (Neckar, Men, Ruhr i Ren). Widoczny jest spadek stężenia AS z poziomu 400–600 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do poziomu 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ po roku 1964 (tj. po zaniechaniu produkcji TBS w RFN). Brak dalszego obniżenia poziomu stężenia AS oznaczanego metodą MBAS spowodował postawienie hipotezy, według której taki poziom miał być naturalnym tłem wody rzecznej [9,42]. Inną prawidłowością wynikającą z monitoringu AS metodą MBAS jest zależność poziomu stężenia AS od temperatury wody; im niższa temperatura wody, tym wyższe stężenie AS [42]. Wiąże się to z osłabieniem biodegradacji surfaktantów w niższych temperaturach.

Nie ma niestety syntetycznych opracowań dotyczących AS w wodach powierzchniowych Polski, pomimo prowadzonego rozbudowanego monitoringu. Z analizy opublikowanych własnych badań wstępnych [10] dotyczących stężenia AS w rzece Warcie w Poznaniu w okresie 1989–1996 wynikają następujące wnioski: 1) urynkowanie produkcji środków piorących spowodowało silny spadek stężenia AS w wodach powierzchniowych, obserwowany przez ponad 2 lata (1990–1992); 2) obserwuje się znaczne różnice sezonowe, tj. znacznie wyższe stężenie AS w sezonie zimowym (średnio 250 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) niż w sezonie letnim (średnio 160 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Wody jezior – w odróżnieniu od rzek – są rzadko badane pod względem stężenia surfaktantów. Poddane badaniom w sezonie letnim siedem przepływowych jezior tworzących Rynnę Strugi Gołaniczkiej (okolice Wągrowca) wykazuje duże zróżnicowanie stężenia AS w przedziale 50–250 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ przy średniej zbliżonej do 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [67].

Próby oznaczania AS w wodzie morskiej są nieliczne i dotyczą ostatnich 10 lat. W odróżnieniu od rzek oznacza się tylko LAS, wykorzystując niską granicę oznaczalności HPLC, połączonej z rozbudowanym schematem rozdziału. W wodzie Zatoki Tokijskiej stwierdzono od 0,8 do 30 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ LAS [55]. W Morzu Północnym u wybrzeża Holandii w wodzie zatoki tworzącej ujście rzeki Scheldt oznaczono od 0,5 do 9,4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ LAS, jednak w oddaleniu od brzegu – poniżej 0,4 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, tj. poniżej granicy oznaczalności metody [63].

KATIONOWE SURFAKTANTY

Kationowe surfaktanty (KS) znajdują zastosowanie głównie jako zmiękczacze i środki antystatyczne. Najwięcej produkuje się czwartorzędowych soli amoniowych o składzie $\text{R}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}$, gdzie R reprezentuje grupę rodników

alkilowych pochodzących od oleju tallowego, produktu odpadowego w przerobie drewna. W znacznie mniejszej skali produkuje się sole pirydyniowe [13]. Aczkolwiek skala produkcji KS jest mała w porównaniu z AS i NS, odgrywają one istotną rolę w środowisku wodnym. Są one bakteriostatykami i dlatego ich obecność w wodach powierzchniowych zakłóca przebiegające tam procesy biologiczne. Ponadto KS tworzą z AS pary jonowe i dlatego głównie przechodzą do osadów dennych.

Większość stosowanych metod analitycznych oznaczania KS jest oparta na tworzeniu barwnych par jonowych KS z anionami. Kontrola analityczna w procesach produkcyjnych i w wyrobach gotowych opiera się na stosowaniu miareczkowania dwufazowego [11]. Alternatywne rozwiązania wiążą się z potencjometrycznym miareczkowaniem z zastosowaniem elektrod jonowo-selektywnych [26–30]. W elementach środowiska wodnego kontrola sumarycznego stężenia KS jest prowadzona metodą błękitu disulfinowego [68–73]. Pary jonowe KS z barwnikiem błękitem disulfinowym, będącym AS, są ekstrahowane chloroformem. Pod tym względem opisywana tu metoda przypomina metodę MBAS. Niskie stężenia KS w próbkach powodują, że niezbędne jest stosowanie rozbudowanego schematu prekoncentracji i separacji próbki, poprzedzającego końcową część metody błękitu disulfinowego [69–72]. Prekoncentracja jest dokonywana przez wypienianie metodą Wickbolda [69] lub częściej przez zwykłe odparowanie [70–72]. Na ogół do próbki wprowadza się nadmiar AS (najczęściej LAS), który w dalszych etapach procedury jest usuwany na anionicie.

Obok błękitu disulfinowego stosowano inne aniony tworzące pary jonowe z KS, takie jak pikryniany [74] lub kompleks rodankowy kobaltu(II) [75]. Poza sumarycznym stężeniem KS rozwijane są metody oznaczania poszczególnych KS, szczególnie najczęściej stosowanego surfaktantu typu $R_2(CH_3)_2N^+Cl$. W przeszłości do tego celu najczęściej stosowano chromatografię cienkowarstwową [76–79]. Nowsze prace wykorzystują metodę HPLC, połączoną z zastosowaniem rozbudowanych schematów rozdziału [80–83].

Stężenie KS w wodach powierzchniowych jest wyjątkowo niskie. Jak wspomniano wyżej, utrzymuje się ono poniżej $4\mu g \cdot l^{-1}$ lub ledwie przekracza tę wartość [7,8].

NIEJONOWE SURFAKTANTY

Pod względem skali produkcji niejonowe surfaktanty (NS) znacznie ustępują AS, stanowiąc około połowy produkcji AS [4,5]. Z drugiej strony jest to

typ surfaktantów o bardzo dużej liczbie indywidualnych związków chemicznych (około tysiąca). Zdecydowaną większość NS stanowią etoksylaty uzyskane przez poddanie substratu zawierającego ugrupowanie hydrofobowe (alkohol tłuszczowy, kwas tłuszczowy, amina tłuszczowa, alkilofenol) działaniu tlenu etylenu. Dołączony łańcuch oksyetylenowy stanowi hydrofilową część molekuly. Przez sterowanie stopniem oksyetylenowania można uzyskać surfaktanty o różnej proporcji części hydrofobowej i hydrofilowej molekuly (wyrażonej przez HLB), a tym samym o szerokiej gamie własności użytkowych. W procesie oksyetylenowania tworzy się polidispersyjna mieszanina. Zatem każdy techniczny etoksylat jest w istocie mieszaniną kilkudziesięciu indywidualnych związków.

Część NS stosunkowo łatwo ulega biodegradacji (np. oksyetylenowane alkohole), inne natomiast rozkładają się trudno (oksyetylenowane alkilofenole, oksyetylenowane aminy, kopolimery blokowe oksyetylenowo-oksypropylenowe). Nawet jednak dobrze degradujące się oksyetylenowane alkohole ulegają temu procesowi wolniej niż popularnie stosowane AS [84].

Kontrola analityczna NS jest znacznie trudniejsza niż AS lub KS [40]. Charakterystyka NS jako produktów jest na ogół dokonywana metodami chromatografii gazowej (np. rozkład mas cząsteczkowych), a w oznaczaniu NS w różnych kompozycjach piorąco-myjących stosuje się metody ekstrakcyjno-grawimetryczne (np. przez ekstrakcję NS chloroformem i ważenie pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika) [85]. Metody oznaczania NS w elementach środowiska wodnego (ścieki, wody powierzchniowe) charakteryzuje duży stopień złożoności.

W Europie do rutynowej kontroli elementów środowiska wodnego zaleca się stosowanie metody BiAS [86–87]. Nazwa metody pochodzi od skrótu *bismuth active substances*. Metoda BiAS jest też znana pod nazwami metody Wickbolda oraz metody oznaczania NS z zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa. Jest ona zalecana przez Polskie Normy [88]. Selektywną dla etoksylatów operacją analityczną jest wytrącenie czerwonego osadu z jodkowym kompleksem bizmutu(III) (odczynnik Dragendorffa) w obecności jonów baru(II). Tworzący się związek kompleksowy baru(II) z łańcuchem oksyetylenowym tworzy parę jonową z anionowym kompleksem jodkowym bizmutu(III). Pierwsze próby wykorzystania tej reakcji do ilościowego oznaczania etoksylatów podjął B ü r g e r [89]. Określał on stężenie NS według wysokości słupka osadu nagromadzonego w specjalnych probówkach z kapilarami w dnie. Jednak dopiero W i c k b o l d [86] opracował wersję metody, która jest stosowana do chwili obecnej. Schemat rozdziału wersji Wickbolda zawiera operację wypie-

niania mającą na celu prekoncentrację i oddzielenie NS od przeszkadzających składników matrycy wodnej. Stężenie NS jest określone pośrednio przez pomiar ilości bizmutu(III) w wytrąconym osadzie. Wypienianie (*gas-stripping*) w istocie jest techniką ekstrakcyjną przystosowaną do pracy z dużymi objętościami fazy wodnej. W specjalnej kolumnie z piankowym dnem umieszcza się badaną próbkę wody lub ścieków i octan etylu. Wickbold zaleca filtrację próbki wody lub ścieków przed wypienianiem. Do fazy wodnej dodaje się chlorek sodowy (wysalanie) i wodorowęglan sodowy (ustawienie *pH*). Od dołu kolumny przepuszczany jest strumień azotu. Według Wickbolda wypienianie powinno być przeprowadzone dwukrotnie. Wytrącenie osadu zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa następuje po odparowaniu octanu etylu i rozpuszczeniu pozostałości. Wickbold zaleca oznaczanie bizmutu(III) w wytrąconym osadzie metodą miareczkowania potencjometrycznego. Późniejsze modyfikacje metody zalecają oznaczanie bizmutu(III) w formie kompleksu z EDTA metodą spektrofotometrii w ultrafiolecie [87]. W a t e r s i inni [87] wprowadzili kilka modyfikacji metody BiAS. Uznali oni, że: 1) pełniejszą informację dostarcza wypienianie niefiltrowanej próbki wody; 2) dwukrotne wypienianie jest niewystarczające; w związku z tym zalecili stosowanie czterokrotnego wypieniania i kolumny jonitowej. W istocie różnica między sposobem traktowania próbki przez Wickbolda [86] oraz W a t e r s a i innych [87] sprowadza się do uwzględnienia NS zaadsorbowanych na zawieszanie próbki wody [90] i żaden z nich nie jest bardziej prawidłowy od drugiego, są bowiem w efekcie tylko różnymi charakterystykami próbki wody.

Metoda BiAS jest określana jako metoda oznaczania sumarycznego stężenia NS. Jednak oznaczane są tylko etoksylaty zawierające 5–30 grup oksyetylenowych. Jest oczywiste, że NS nie zawierające łańcucha oksyetylenowego (alkiloamidy, alkilopoliglikozydy) nie ulegają wytrąceniu z odczynnikiem Dragendorffa. Nie są również oznaczane etoksylaty o krótkich (1–4 grup oksyetylenowych) i bardzo długich (więcej niż 30 grup oksyetylenowych) łańcuchach oksyetylenowych. Ostatnie ograniczenie wynika z tego, że nie ulegają one ekstrakcji octanem etylu. Metoda BiAS jest zalecana dla oznaczania NS w przedziale stężeń odpowiadających zawartości 100–1000 μg NS w próbce. Zakres ten pozwala na stosunkowo wygodne oznaczania NS w surowych i oczyszczonych ściekach oraz w badaniach związanych z testami biodegradacyjnymi. Jeśli jednak zawartość NS w analizowanej próbce obniża się do wartości zbliżonych do 100 μg , to metoda BiAS zawodzi. Potwierdzają to wykonane przez laboratoria Niemiec, Wielkiej Brytanii i Belgii [91] wyniki badań międzylaboratoryjnych, które dla próbek ścieków wypadły zadowalająco (poziom 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), natomiast

dla oczyszczonych ścieków wypadły źle. Na przykład w jednej z próbek określono stężenie NS na 70–390 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

W stosunkowo czystych rzekach stężenie NS utrzymuje się poniżej 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Dlatego jest niezbędne stosowanie dużych objętości próbek wody poddanej wypienianiu. To z kolei pociąga za sobą dalsze trudności wykonawcze, w tym przede wszystkim zwiększenie objętości stosowanego octanu etylu (do 800ml), który w następnym etapie musi być odparowany. Inną wadą metody BiAS jest duże zróżnicowanie krzywych kalibracyjnych poszczególnych NS. Sumaryczne stężenie NS musi być bowiem określone w oparciu o jeden wybrany standardowy surfaktant. Kreuje to możliwość popełnienia dużych błędów, jeśli zostanie użyty niewłaściwy surfaktant standardowy. Z drugiej strony nie ma żadnych przesłanek, które umożliwiłyby dokonanie racjonalnego wyboru standardu.

Metoda CTAS, stosowana w USA, jest uważana za ekwiwalentną metodzie BiAS. Nazwa metody pochodzi od sformułowania *cobalt thiocyanate active substances*. Jest to metoda ekstrakcyjno-spektrofotometryczna. Etoksylaty zawierające więcej niż 5 grup oksyetylenowych tworzą takie barwne połączenie z anionowym kompleksem rodankowym kobaltu(II), które jest ekstrahowane dichlorometanem. Mierzy się absorbancję tego ekstraktu, na podstawie czego określa się stężenie NS. Końcowa operacja ekstrakcji jest poprzedzona złożonym schematem rozdziału [92], mającym na celu wyeliminowanie interferencji. Ostatnie wydanie norm amerykańskich zaleca stosowanie schematu separacji poprzedzającego oznaczanie metodą CTAS, podobnego do tego, jaki jest stosowany w metodzie BiAS (tj. wypieniania do octanu etylu i oczyszczania na kolumnie jonitowej) [15a]. Spektrum etoksylatów oznaczanych metodą CTAS jest takie samo, jak metody BiAS, granica oznaczalności jest określana na 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [13], natomiast metoda CTAS wykazuje wrażliwość na wybór standardu większą niż metoda BiAS [93].

Konkurencyjną metodę ekstrakcyjno-spektrofotometryczną opracowali F a r e t t o i inni [94]. Etoksylaty tworzą z jonami potasu (I) kompleks, który łączy się w parę jonową z anionem pikrynianowym. W tej formie etoksylaty są ekstrahowane do dichlorometanu. Absorbancja fazy organicznej mierzona przy $\lambda = 378\text{nm}$ jest podstawą wyznaczenia stężenia NS. Ciekawą metodę opracowali C h l e b i c k i i G a n c a r z [95,96]. Etoksylaty są wytrącane kwasem fosfomolibdenowym w obecności jonów baru(II), a molibden, pochodzący z nieprzereagowanego kwasu fosfomolibdenowego, oznaczany w przesączu metodą spektrometrii absorpcji atomowej, umożliwia określenie stężenia NS. Wstępne przygotowanie próbek jest dokonywane przez wypienianie do octanu etylu

według Wickbolda. Podobną wersję strąceniową zastosowali Winkler i Buhl [97,98]. Osad tworzący się w wyniku reakcji etoksylatów, kwasu fosforomolibdenowego i jonów baru(II) był poddawany analizie na zawartość molibdenu. Zastosowano trzy alternatywne metody: rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną, spektrometrię absorpcji atomowej i polarografię, wykazując ich równoważność. W odróżnieniu od innych metod, stosujących wypienianie do usuwania interferencji matrycy wodnej, autorzy zastosowali odbiałczanie próbek wody. Godny podkreślenia jest stosunkowo zwarty pęk krzywych kalibracyjnych poszczególnych surfaktantów, co prowadzi do mniejszych błędów związanych z wyborem standardu.

W ostatnim dziesięcioleciu określonego znaczenia w oznaczaniu NS w elementach środowiska wodnego nabrały metody tensammetryczne. Najbardziej rozpowszechnioną tensammetryczną techniką pomiarową jest woltamperometria zmiennoprądowa sinusoidalna. Jednak pierwsza tensammetryczna metoda oznaczania NS obok AS, uwzględniająca realia matrycy wodnej, była oparta o technikę polarografii Kalouska [99]. Wcześniejsze prace stosujące tensammetrię do oznaczania surfaktantów nie brały pod uwagę złożoności matrycy wodnej i dlatego nie wyszły poza fazę badań modelowych. Połączenie pomiaru tensammetrycznego z uprzednim zateżaniem surfaktanta na wiszącej ręcioviej elektrodzie kroplowej (tensammetria z adsorpcyjnym zateżaniem) stanowiło znaczący etap podnoszący konkurencyjność tensammetrii. Przez prekoncentrację można oznaczać stężenia surfaktantów o dwa rzędy niższe niż w klasycznej wersji, stosującej kapiącą elektrodę ręciovą [100–105]. Równie ważna jest możliwość różnicowania adsorpcji poszczególnych surfaktantów przez zmiany potencjału zateżania. Główną wadą tensammetrii z adsorpcyjnym zateżaniem (AdST) jest złożone zachowanie się mieszanin surfaktantów, co wyklucza jej bezpośrednie stosowanie do oznaczania surfaktantów w elementach środowiska wodnego [106–108]. AdST okazała się jednak bardzo przydatna w badaniach modelowych, w których dominuje jeden wprowadzony surfaktant. Stosując AdST i modelowy Triton X-100 wykazano źródła błędów procedury BiAS [109], co umożliwiło jej dalszą skuteczną modyfikację. Wykazano silną adsorpcję NS na różnych materiałach [110,111]. AdST okazała się doskonałym uzupełnieniem innych metod w badaniach biodegradacji NS [112].

Bardziej użyteczna do oznaczania NS w elementach środowiska wodnego okazała się pośrednia metoda tensammetryczna ITM (od *indirect tensammetric method*) łącząca prosty schemat wydzielenia NS z matrycy wodnej z techniką pośredniego pomiaru tensammetrycznego ITT (od *indirect tensammetric technique*). Sygnałem analitycznym w ITT jest obniżenie piku tensammetrycznego

substancji monitorującej, którą na ogół jest octan etylu [113]. Obniżenie to następuje na skutek konkurencyjnej adsorpcji NS wypierających octan etylu z powierzchni kropli rtęci. Własności adsorpcyjne octanu etylu powodują, że nie jest on wypierany przez większość AS. Dlatego pomiar w ITT jest mało wrażliwy na obecność AS [114]. Mieszaniny NS tworzą sygnały analityczne w przybliżeniu addytywne [115]. Metoda analityczna oparta na stosowaniu ITT polega na ekstrakcji NS octanem etylu z przefiltrowanej próbki wody lub ścieków. ITM zastosowano do oznaczania NS w próbkach wody rzecznej, wody jezior, ścieków oraz w testach biodegradacyjnych. Od roku 1990 jest prowadzony monitoring NS w rzece Warcie w Poznaniu [10]. Sześćioletnie doświadczenia wskazują, że ta metoda może być stosowana do rutynowej kontroli [116]. Oznaczanie metodą ITM – w odróżnieniu od klasycznej metody BiAS – obejmuje etoksylaty zawierające 1–30 grup oksyetylenowych, a także wszystkie substancje ulegające ekstrakcji octanem etylu (np. wolne alkohole tłuszczowe) [113]. Jednak w żadnej z analiz NS w próbkach wody rzecznej i ściekach prowadzonych równoległe metodą ITM i klasyczną metodą BiAS nie ujawniły się istotne różnice [116]. Granica oznaczalności metody ITM wynosi $1,5\mu\text{g}$, tj. jest ona blisko dwa rzędy wielkości lepsza niż klasycznej metody BiAS. Znacznie lepsza granica oznaczalności metody ITM umożliwiła ograniczenie objętości próbki wody rzecznej do 100–200 ml, a octanu etylu niezbędnego do ekstrakcji NS do 20–40 ml. Poprawia to zdecydowanie parametry wykonawcze metody. Konkurencyjność metody ujawnia się zwłaszcza w odniesieniu do próbek wody o niskim stężeniu NS (np. stosunkowo czystych wód rzecznych). Metoda ITM charakteryzuje się rozrzutem kątów nachylenia krzywych kalibracyjnych poszczególnych NS znacznie mniejszym niż metody CTAS i klasyczna BiAS. Dlatego ITM jest znacznie mniej wrażliwa na wybór standardu i lepiej nadaje się do oznaczania mieszanin NS o nieznanym składzie [117]. Wadą ITM jest jej wrażliwość na chlorofil, dlatego próbki wody muszą być filtrowane przed dokonaniem ekstrakcji.

Lepszą selektywnością od metody ITM charakteryzuje się metoda łącząca schemat rozdzielnicy metody BiAS i pośrednią metodą tensammetryczną (BiAS-ITM) [118,119]. Wcześniej, stosując AdST, wykryto operacje procedury BiAS będące przyczyną strat NS [109]. Okazało się, że przemywanie osadu lodowatym kwasem octowym, niezbędne w celu usunięcia nadmiaru odczynnika strącającego z osadu i filtra, powoduje straty NS (kilkadziesiąt μg). Straty te nie mają decydującego znaczenia, gdy oznaczane są próbki zawierające kilkaset μg , natomiast w przypadku ok. $100\mu\text{g}$ NS w próbce takie straty dyskwalifikują opisywaną tu metodę. W zaproponowanej zmodyfikowanej wersji metody BiAS

osad nie jest przemywany, gdyż zamiast bizmutu (III) oznacza się NS, stosując ITM. Nadmiar bizmutu (III), pochodzący z nieodmytego odczynnika strącającego, nie ma wpływu na wynik. Metoda BiAS-ITM okazała się doskonałą metodą referencyjną do ITM, a ponadto umożliwiła rozwiązanie wielu zadań analitycznych niemożliwych do wykonania metodą ITM. Opracowano dwie metody oznaczania NS zaadsorbowanych na zawiesinach wody rzecznej [120], co ma duże znaczenie w zbilansowaniu strumienia NS unoszonego przez rzekę. Tym samym zamknięto spór, toczony przez zwolenników punktu widzenia Wickbolta (lepiej jest oznaczać NS w wodzie filtrowanej) i Watersa (lepiej oznaczać NS w wodzie niefiltrowanej). Stosując nieco zmodyfikowaną wersję metody BiAS-ITM oznaczono NS w obecności ropopochodnych [121]. Ropopochodne zaadsorbowane na osadzie są przemywane *i*-oktanem, który nie powoduje znacznych strat NS. Zastosowanie BiAS-ITM umożliwiło oznaczenie resztkowego stężenia NS testowanego na podatność biodegradacyjną w warunkach testu dynamicznego prowadzonego aparatem przepływowym (OECD Confirmatory Test) [122]. Zadanie to okazało się trudne, gdyż resztkowe stężenie badanego surfaktanta okazało się bardzo niskie, a głównym interferentem był wolny alkohol tłuszczowy, metabolit biodegradacji surfaktanta.

Do metod oznaczania sumarycznego stężenia NS można także zaliczyć metodę opartą na stosowaniu chromatografii gazowej po dokonaniu rozszczepienia wiązania eterowego bromowodorem [123–127]. Sygnał analityczny tworzy powstający dibromoetan. Obecnie stosuje się opracowany przez Wee [128] schemat wstępnej separacji i rozdziału, polegający na wypienianiu etoksylationów do octanu etylu (lub alternatywnie ekstrakcji NS chloroformem), a następnie oczyszczeniu na kolumnie jonitowej i kolumnie z żelom krzemionkowym. Ocenia się, że ta metoda charakteryzuje się granicą oznaczalności $10\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [13].

Obok metod oznaczania sumarycznego stężenia NS opracowano metody specyficzne, umożliwiające oznaczanie poszczególnych grup NS lub nawet poszczególnych związków. Zapotrzebowanie na takie metody wzrosło w związku z odkryciem, że niektóre klasy NS z trudnością ulegają biodegradacji. Najwięcej prac ukierunkowano na oznaczanie oksyetylenowanych alkilofenoli, co było spowodowane dwoma przyczynami: złą biodegradacją tych NS oraz zadowalającą detekcją spektrofotometryczną, wynikającą z obecności pierścienia fenyloвого w molekułach tych surfaktantów. W istocie oksyetylenowane alkilofenole są jedyną grupą NS, w przypadku której można zastosować detekcję w ultrafioletcie lub fluorescencyjną. A h e l i g e r [129] opracowali sposób specyficznego oznaczania oksyetylenowanych alkilofenoli polegający na ich wstępnej

prekoncentracji przez wypienianie metodą Wickbolda [86]. Po oczyszczeniu na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu oksyetylenowane alkilofenole są rozseparowywane i oznaczane metodą HPLC z detekcją w ultrafiolecie. Autorzy wykazali użyteczność metody do zaawansowanych badań środowiska wodnego [130,131]. Zamiana detekcji w spektrofotometrycznej w ultrafiolecie na fluorescencyjną znacznie poprawia granicę oznaczalności [132–135]. K u b e c k i i N a y l o r [135] zastosowali inny schemat separacji oznaczanych oksyetylenowanych alkilofenoli, polegający na wprowadzeniu kolumny jonowymiennej z mieszanym złożem, a następnie ekstrakcji do fazy stałej (C 18). Oznaczane związki, wymyte gorącym metanolem, są kierowane na kolumnę chromatografu jako roztwór w mieszaninie dichlorometanu i heksanu.

Sukces specyficznego oznaczania oksyetylenowanych alkilofenoli był bodźcem do prób specyficznego oznaczania oksyetylenowanych alkoholi, które są obecnie dominującą grupą NS. A l l e n i L i n d e r [136] uzyskali możliwość detekcji oksyetylenowanych alkoholi w ultrafiolecie po ich derywatywacji izocyjanianem fenylu, tj. przez wprowadzenie pierścienia fenylowego do molekuł oksyetylenowanych alkoholi. Wstępna separacja oksyetylenowanych alkoholi (łącznie z innymi NS) może być dokonana albo przez wypienianie do octanu etylu, a następnie oczyszczanie na kolumnie jonitowej i kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu, albo alternatywnie przez adsorpcję na żywicy Amberlit XAD-2, a następnie ekstrakcję octanem etylu i oczyszczanie na kolumnie jonitowej [13,137]. Rozdział dokonany na kolumnie do HPLC z normalną fazą (μ Bond-apak NH₂) prowadzi do rozdziału mieszaniny oksyetylenowanych alkoholi według długości łańcuchów oksyetylenowych, podczas gdy rozdział na kolumnie z odwróconą fazą (μ Bond-apak C 18) – do rozdziału według długości łańcucha alkilowego [92]. Zaproponowany sposób obliczenia wyników wymaga założenia średniej długości łańcucha oksyetylenowego.

Wyniki oznaczania oksyetylenowanych alkoholi uzyskane metodą HPLC z derywatywacją izocyjanianem fenylu są znacznie niższe od uzyskanych metodą CTAS [138] lub klasyczną BiAS [91] w równoległych eksperymentach. Uwzględniając dominujący udział tej klasy NS w łącznej produkcji tego typu związków uważa się, że metody CTAS i BiAS (uważane za równoważne) prowadzą do otrzymania znacznie zawyżonych wyników. Podkreślane jest to szczególnie przez chemików zatrudnianych przez producentów surfaktantów. Inni chemicy [131] wskazują, że to raczej metoda HPLC połączona z derywatywacją etoksylatów izocyjanianem fenylu zawodzi w przypadku złożonych matryc wodnych. Wyniki uzyskane z zastosowaniem tensammetrycznych metod ITM i BiAS-ITM prowadzą do otrzymania wyników zbliżonych do uzyskanych me-

rodami CTAS [139] i klasyczną BiAS [116]. Wydaje się zatem, że metoda HPLC połączona z derywatyzacją izocyjanianem fenylu jest raczej błędna.

W procesie kontroli rozkładu NS w wodach powierzchniowych istotne znaczenie ma oznaczanie metabolitów ich biodegradacji. Ważnymi metabolitami biodegradacji oksyetylenowanych alkilofenoli są ich etoksamery zawierające bardzo krótki łańcuch oksyetylenowy oraz wolny alkilofenol. Związki te, w małych ilościach, mogą występować w wyjściowych oksyetylenowanych alkilofenolach, jednak głównie tworzą się w wyniku takiej biodegradacji, która polega na skracaniu łańcucha oksyetylenowego [40]. Metoda oznaczania oksyetylenowanych alkilofenoli zawierających jedną lub dwie grupy oksyetylenowe oraz wolnych alkilofenoli została opracowana przez A h e l a i G i g e r a [140] i sprawdzona w odniesieniu do środowiska wodnego [1,130,131]. Separacja oznaczanych związków polega na ich destylacji z parą wodną połączoną z ekstrakcją cykloheksanem. Z 2 litrów próbki wody zostają one przeniesione do 2ml roztworu w rozpuszczalniku organicznym. Końcowa faza oznaczania jest wykonywana z zastosowaniem HPLC na kolumnie Lichrosorb-NH₂ i spektrofotometrycznego detektora pracującego w ultrafiolecie ($\lambda = 277\text{nm}$).

Innym istotnym metabolitem etoksylatów są poliglikole etylenowe (PEG), powstające w wyniku enzymatycznego rozszczepienia etoksylatów na PEG oraz pozostałość po hydrolizie, np. alkohol tłuszczowy [40]. Ostatnio zostały opracowane dwie tensammetryczne metody oznaczania PEG. Pierwsza z nich polega na zastosowaniu ITM [141]. Z próbki wody przez ekstrakcję octanem etylu usuwa się NS, które przeszkadzają w oznaczaniu. Następnie z oczyszczonej próbki chloroformem ekstrahuje się PEG. Po odparowaniu rozpuszczalnika PEG są oznaczane techniką ITT. Metoda pozwala na oznaczanie sumarycznego stężenia wszystkich PEG oraz glikolu etylenowego. Inna metoda (BiAS-ITM) [142] polega na ekstrakcyjnym wydzieleniu PEG chloroformem w sposób identyczny do opisanego wyżej. Następnie PEG są wytrącane zmodyfikowanym odczynnikiem Dragendorffa. W wytrąconym osadzie, po jego rozpuszczeniu, PEG są oznaczane przy zastosowaniu ITT. Metodą BiAS-ITM oznacza się, w odróżnieniu od metody ITM, PEG o długości łańcucha oksyetylenowego większej od 4 jednostek. Ewentualna różnica wyników obu metod wskazuje na obecność frakcji PEG o bardzo krótkich łańcuchach, jakie mogą tworzyć się w wyniku biodegradacji.

Danych dotyczących stężenia NS w wodach powierzchniowych jest znacznie mniej niż dotyczących AS. Obszerne i dobrze opracowane dane dotyczące rzek dorzecza Renu za okres 1972–1979 opublikował F i s c h e r [9]. Wynika z nich systematyczny wzrost stężenia NS w czasie, jednak rzadko i tylko nie-

znacznie przekraczający $100\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, a najczęściej oscylujący w przedziale 20–60 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Fischer podkreślił systematyczny wzrost proporcji stężeń NS do AS, która zbliżyła się, a nawet przekroczyła wartość 1:1 (Neckar, Ruhr). Nie zostały dotąd opublikowane nowe dane dotyczące tego dorzecza. Znacznie wyższe stężenia, sięgające nawet $7,8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ odnotował Zoller [143] w rzekach północnego Izraela. Tak wysokie stężenia wynikają z przewagi oksyetylenowanych alkilofenoli w masie produkcji NS w tym kraju.

Nie były dotychczas publikowane syntetyczne dane dotyczące NS w rzekach Polski. Monitoring NS w rzece Warcie w Poznaniu prowadzony w okresie 1990–1996 [10] wskazuje na stężenia wahające się w przedziale 20–60 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, z wyraźną tendencją wzrostową w ostatnich latach oraz z wyraźnym zróżnicowaniem sezonowym (w sezonie zimowym wyniki są wyższe). W górnym biegu Warty odnotowano znacznie wyższe stężenia NS przekraczające $200\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [98,116]. Wyrwkowe wyniki wskazują na umiarkowane stężenia NS w dopływach Warty (Prosna – $89\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [116] i Wełna – $58\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [67]). Rzeki Górnego Śląska – w odróżnieniu od stosunkowo czystych rzek Wielkopolski – wykazują stężenia NS bardziej charakterystyczne dla surowych ścieków niż wód powierzchniowych [98]. $1,8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ odnotowano na Odrze w Raciborzu, $1,3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ – na rzece Białej, $0,8\text{--}1,0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ na Przemszy w Sosnowcu oraz $0,65\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ na Rawie w Katowicach. Jako wysokie można także określić stężenia Wisły w Krakowie. W kilku pomiarach stwierdzono wyniki w przedziale 135–285 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [116, 144].

Jeśli chodzi o jeziora w Polsce, to dotąd opublikowano badania dotyczące tylko 7 jezior Rynny Strugi Gołanieckiej, gdzie stwierdzono stężenia NS w przedziale 20–45 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [67]. Nie ma niestety wiarygodnych danych dotyczących wód morskich.

PROBLEMY OZNACZANIA SURFAKTANTÓW ZWIĄZANE Z ICH AKTYWNOŚCIĄ POWIERZCHNIOWĄ

Silna adsorpcja surfaktantów wszystkich typów na granicach faz powoduje pojawienie się problemów analitycznych specyficznych dla surfaktantów. Zjawisko to wpływa na sposób pobierania próbek, stosowane naczynia, prowadzone operacje rozdziału i może się stać przyczyną błędów całkowicie wypaczających wynik. W wodach powierzchniowych część surfaktantów zatacza się na granicy woda-powietrze. Dlatego pobieranie próbek z zacerpnięciem powierzchniowego filmu wody prowadzi do otrzymania wyników znacznie wyższych niż w próbkach pobranych z masy wody. Zalecane jest pobieranie próbek

z głębokości 1m. Surfaktanty z pobranej próbki adsorbują się na ściankach naczyń używanych do poboru i przechowywania, naczyń laboratoryjnych, sączków, naczynek pomiarowych [110,117]. Znaczenie strat adsorpcyjnych jest tym większe, im niższe jest oznaczane stężenie surfaktantów. W przypadku stosunkowo stężonych próbek znikomo mała część surfaktanta zawartego w próbce wysyca adsorpcyjnie naczynia używane w oznaczaniu, nie powodując istotnych błędów. W przypadku niskich stężeń prawie cały surfaktant zawarty w próbce może być zgubiony w wyniku strat adsorpcyjnych. Pojemnik polietylenowy, używany do przechowywania próbek, adsorbuje ze 100 μ g próbki Tritonu X-100 ponad 50%, podczas gdy szklany około 30% [117]. Ze względu na adsorpcyjną „pamięć” wężyków teflonowych stosowanych w analizie wstrzykowo-przepływowej oznaczanie surfaktantów jest utrudnione [111]. Podatność na biodegradację większości surfaktantów powoduje, że próbki wód powierzchniowych powinny być starannie konserwowane [145].

PODZIĘKOWANIE

Praca została wykonana przy wsparciu finansowym Komitetu Badań Naukowych w ramach środków na działalność statutową Wydziału Technologii Chemicznej P.P. (DS-31-495/96)

LITERATURA

- [1] Brunner P.H., Capri S., Marcomini A., Giger W., *Water Res.*, 22, 1465 (1988).
- [2] Fabry B., Nickel D., *J. Com. Esp. Deterg.*, 25, 65 (1994).
- [3] Schulze K., *Tenside Surf. Det.*, 33, 94 (1996).
- [4] Gerlache M., Kauffmann J.M., Quarin G., Vire J.C., Bryant G.A., Talbot J.M., *Talanta*, 43, 507 (1996).
- [5] Noll L., *Tenside Surf. Det.*, 28, 90 (1991).
- [6] Łukaszewski Z., Szymański A., Wyrwas B., *Application of the Indirect Tensammetric Method for Investigation of Biodegradability of Non-Ionic Surfactants from Washing Powders*, ESEAC'96 Conference, Durham 1996.
- [7] Woltering D.M., Larson R.J., Hopping W.D., Jamieson R.A., *Tenside Surf. Det.*, 25, 116 (1988).
- [8] Woltering D.M., Larson R.J., Hopping W.D., Jamieson R.A., *Tenside Surf. Det.*, 24, 286 (1987).
- [9] Fischer K., *Tenside Det.*, 17, 250 (1980).

- [10] Łukaszeński Z., Szymański A., Wyrwas B., *Surfactants in Warta River in Poznan within the Period of 1989-1994, 35th IUPAC Congress, Istanbul 1995.*
- [11] Schmitt T.M., *Analysis of Surfactants*, M.Dekker, New York 1992.
- [12] Longwell J., Menice W.D., *Analyst*, 80, 167 (1955).
- [12a] Abbot D.C., *Analyst*, 87, 286 (1962).
- [13] Matthijs E., Hennes E.C., *Tenside Surf. Det.*, 28, 22 (1991).
- [14] Polska Norma PN-88-C-04550/11. Oznaczanie syntetycznych anionowych substancji powierzchniowo czynnych metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1985.
- [15] *Bestimmung der methylenblauaktiven Substanz - Verfahren DIN 38409.*
- [15a] *American Public Health Association, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition, 1992, 5540 Surfactants.*
- [16] Wickbold R., *Tenside*, 8, 61 (1971).
- [17] Motomizu S., Oshima T., Kuroda T., *Analyst*, 113, 747 (1988).
- [18] Motomizu S., Kobayashi M., *Anal. Chim. Acta*, 261, 471 (1992).
- [19] Motomizu S., Gao Y.H., Uemura K., Ishibara S., *Analyst*, 119, 473 (1994).
- [20] Liu H., Dasgupta P.K., *Anal. Chim. Acta*, 288, 237 (1994).
- [21] Orthgiess E., Dobias B., *Tenside Surf. Det.*, 27, 226 (1990).
- [22] Ishibashi N., Kohara H., Horinouchi K., *Talanta*, 20, 867 (1973).
- [23] Anghel D.F., Popescu G., Niculescu F., *Tenside Det.*, 17, 171 (1980).
- [24] Christopopoulos T.K., Diamandis E.P., Hudjiioannou T.P., *Anal. Chim. Acta*, 143, 143 (1982).
- [25] Attiyat A.S., Christian G.D., Hallman J.L., Bartsch R.A., *Talanta*, 35, 789 (1988).
- [26] Buschmann N., Schulz R., *Tenside Surf. Det.*, 29, 128 (1992).
- [27] Buschmann N., Schulz R., *Tenside Surf. Det.*, 30, 18 (1993).
- [28] Vytras K., Kalous J., Symersky, *Anal. Chim. Acta*, 177, 219 (1989).
- [29] Vytras K., Dvorakova V., Zeman I., *Analyst*, 114, 1435 (1989).
- [30] Vytras K., *Electroanalysis*, 3, 343 (1991).
- [31] Halamek E., Capoun T., Soucek I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53, 912 (1988).
- [32] Szczepaniak W., *Analyst*, 115, 1451 (1990).
- [33] Gallegos R.D., *Analyst*, 118, 1137 (1993).
- [34] Szczepaniak W., Ren M., *Electroanalysis*, 6, 341 (1994).
- [35] Lienado R.A., *Anal. Chem.*, 47, 2243 (1975).
- [36] Jones D.L., Moody G.J., Thomas J.D.R., Birch B.J., *Analyst*, 106, 974 (1981).
- [37] Alexander P.H.V., Moody G.J., Thomas J.D.R., *Analyst*, 112, 113 (1987).
- [38] Hassan S.S.M., Badr I.H.A., *Talanta*, 41, 523 (1994).
- [39] Baillarger C., Mayaffre A., Turmine M., Letellier P., Suquet H., *Electrochim. Acta*, 39, 813 (1994).
- [40] Swisher R.D., *Surfactants Biodegradation*, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker Inc., New York - Basel 1987.
- [41] Waters J., Garrigan J.T., *Water Res.*, 17, 1549 (1983).
- [41a] Huber W., *Tenside Surf. Det.*, 28, 106 (1991).

- [42] Hellmann H., *Tenside Det.*, 15, 291 (1978).
- [43] Matthijs E., De Henau H., *Tenside Surf. Det.*, 24, 193 (1987).
- [44] Fairing J.D., Short F.R., *Anal. Chem.*, 28, 1827 (1956).
- [45] Webster H.L., Halliday J., *Analyst*, 84, 552 (1959).
- [46] *Association of American Soap and Glycerine Producers. Analytical Subcommittee. Anal. Chem.*, 28, 1822 (1956).
- [47] Ogden C.P., Webster H.L., Halliday J., *Analyst*, 86, 22 (1961).
- [48] Frazee C.D., Osburn Q.W., Crisler R.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 808 (1964).
- [49] Simko J.P., Emery E.M., Blank E.W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 42, 627 (1965).
- [50] Swisher R.D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 43, 137 (1966).
- [51] Sullivan W.T., Swisher R.D., *Envir. Sci. Technol.*, 3, 481 (1969).
- [52] Waters J., Garrigan J.T., *Water Res.*, 17, 1549 (1983).
- [53] Osburn Q.W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 257 (1986).
- [54] Marcomini A., Giger W., *Anal. Chem.*, 59, 1709 (1987).
- [55] Kikuchi M., Tokai A., Yoshida T., *Water Res.*, 20, 643 (1986).
- [56] De Henau H., Matthijs E., Hopping W.D., *J. Environ. Anal. Chem.*, 26, 279 (1989).
- [57] Berna J.L., Ferrer J., Moreno A., Prats D., Ruiz Bevia F., *Tenside Surf. Det.*, 26, 101 (1989).
- [58] Gerike P., Winkler K., Schneider W., Jakob W., *Tenside Surf. Det.*, 26, 136 (1989).
- [59] Holt M.S., Matthijs E., Waters J., *Water Res.*, 23, 749 (1989).
- [60] Waters J., Holt M.S., Matthijs E., *Tenside Surf. Det.*, 26, 109 (1989).
- [61] Sanchez Leal J., Garcia M.T., Ferrer J., Bongochea C., *Tenside Surf. Det.*, 31, 253 (1994).
- [62] Schöberl P., Klotz H., Spilker R., Nitschke L., *Tenside Surf. Det.*, 31, 243 (1994).
- [63] Matthijs E., Stalmans M., *Tenside Surf. Det.*, 30, 29 (1993).
- [64] Moreno A., Ferrer J., Berna J.L., *Tenside Surf. Det.*, 27, 312 (1990).
- [65] Marcomini A., Capri S., Giger W., *J. Chromat.*, 403, 243 (1987).
- [66] Neubecker T.A., *Environm. Sci. Technol.*, 19, 1232 (1985).
- [67] Łukaszewski Z., Burchardt L., Szymański A., *Niejonowe i anionowe detergenty w wodzie jezior rynny Strugi Gołanieckiej, V Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Gdańsk 1995.*
- [68] Biswas H.K., Mandal B.M., *Anal. Chem.*, 44, 1636 (1972).
- [69] Kunkel E., *Die Analytik der Tenside*, Wickbold R. (Red.), Hüls-Marl 1976.
- [70] Waters J., Kupfer W., *Anal. Chim. Acta*, 85, 241 (1976).
- [71] Osburn Q.W., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 59, 453 (1982).
- [72] Klotz H., *Tenside Surf. Det.*, 24, 370 (1987).
- [73] Hellmann H., Fresenius, *Z. Anal. Chem.*, 315, 425 (1983).
- [74] Sheiham I., Pinfold T.A., *Analyst*, 94, 387 (1969).
- [75] La Bihan A., Courtot-Coupez J., *Tenside*, 14, 104 (1977).
- [76] Daradics L., *Rev. Chim.* (Bucharest), 28, 1098 (1977).
- [77] Michelsen E.R., *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 104, 93 (1978).

- [78] Michelsen E.R., *Tenside*, 15, 169 (1978).
- [79] Topping B.W., Waters J., *Tenside Surf. Det.*, 19, 164 (1982).
- [80] Wee V.T., *Wat.Res.*, 18, 223 (1984).
- [81] Wee V.T., Kennedy J.M., *Anal.Chem.*, 54, 1631 (1982).
- [82] Matthijs E., De Henau H., *Vom Wasser*, 69, 73 (1987).
- [83] De Ruiter C., Hefkens J.C.H.F., Brinkman U.A.T., Frei R.W., Evers M., Matthijs E., Meijer J.A., *Intern.J. Environ. Anal. Chem.*, 31, 325 (1987).
- [84] Balzer D., *Tenside Surf. Det.*, 33, 102 (1996).
- [85] *Die Analytik der Tenside*, Wickbold R. (Red.), Hüls – Marl 1976.
- [86] Wickbold R., *Tenside Det.*, 9, 173 (1972).
- [87] Waters J., Garrigan J.T., Paulson A.M., *Water Res.*, 20, 247 (1986).
- [88] Polska Norma PN-88-C-04550/11. Oznaczanie niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w wodach metodą spektrofotometryczną z odczynnikiem Dragendorffa. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1988.
- [89] Bürger K., Fresenius Z., *Anal. Chem.*, 196, 251 (1963).
- [90] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim.Acta*, 331, 131 (1996).
- [91] Brown D., De Henau H., Gerike P., Holt M., Keck E., Kunkel E., Matthijs J., Waters J., Watkinson R.J., *Tenside Det.*, 23, 190 (1986).
- [92] Schmitt T.M., Allen M.C., Brain D.K., Guin K.F., Lemmel D.E., Osburn Q.W., *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 67, 103 (1990).
- [93] Tomaszewski K., Szymański A., Łukaszewski Z., dane niepublikowane.
- [94] Favretto L., Stancher B., Tunis F., *Analyst*, 105, 833 (1980).
- [95] Chlebicki J., Gancarz W., *Chem. Analit.*, 24, 675 (1979).
- [96] Chlebicki J., Gancarz W., *Tenside Det.*, 17, 13 (1980).
- [97] Winkler W., Buhl F., *Przem.Chem.*, 73, 182 (1994).
- [98] Winkler W., Buhl F., *Przem.Chem.*, 73, 314 (1994).
- [99] Kozarac Z., Žutić V., Čosović B., *Tenside Det.*, 13, 260 (1976).
- [100] Batycka H., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 162, 207 (1984).
- [101] Pawlak M.K., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 202, 85 (1987).
- [102] Szymański A., Łukaszewski Z., *Electroanalysis*, 3, 17 (1991).
- [103] Szymański A., Łukaszewski Z., *Electroanalysis*, 3, 963 (1991).
- [104] Szymański A., Łukaszewski Z., *Electroanalysis*, 7, 114 (1995).
- [105] Szymański A., Łukaszewski Z., *Electroanalysis*, 6, 1094 (1994).
- [106] Batycka H., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 162, 215 (1984).
- [107] Łukaszewski Z., Batycka H., Zembrzuski W., *Anal.Chim. Acta*, 175, 55 (1985).
- [108] Pawlak M.K., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 202, 97 (1987).
- [109] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 278, 197 (1993).
- [110] Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 231, 77 (1990).
- [111] Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 281, 443 (1993).
- [112] Szymański A., Jaroszyński T., Jeszka P., Łukaszewski Z., *Wat.Res.*, 30, 2465 (1996).

- [113] Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 260, 25 (1992).
- [114] Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 293, 77 (1994).
- [115] Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 273, 313 (1993).
- [116] Szymański A., Wyrwas B., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, 305, 256 (1995).
- [117] Łukaszewski Z., Szymański A., *Microchim. Acta*, 123, 185 (1996).
- [118] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Talanta*, 41, 1529 (1994).
- [119] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Talanta*, 42, 1251 (1995).
- [120] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Anal.Chim. Acta*, w druku.
- [121] Wyrwas B., Szymański A., Łukaszewski Z., *Talanta*, w druku.
- [122] Łukaszewski Z., Szymański A., Wyrwas B., *Monitoring of Primary Biodegradation of Oxyethylated Alcohols in the OECD Confirmatory Test by Tensammetry, D'C 96 Conference, 4th Symposium on Analytical Sciences, Brussels 1966*.
- [123] Mathias A., Mellor N., *Anal.Chem.*, 38, 472 (1966).
- [124] Slagt C., Daemen J.M.H., Dankelman W., Sipman W.A., *Z.Anal.Chem.*, 264, 401 (1973).
- [125] Tsuji K., Konishi K., *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 51, 55 (1974).
- [126] Kaduji I.I., Stead J.B., *Analyst*, 101, 728 (1976).
- [127] Tobin R.S., Onuska F.I., Brownlee B.G., Anthony D.H.J., Comba M.E., *Wat.Res.*, 10, 529 (1976).
- [128] Wee V.T., *Determination of Linear Alcohol Ethoxylates in Waste- and Surface Water*, [in:] *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Keith L.H. (Red.), Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, Ann Arbor 1981, vol. 1.
- [129] Ahel M, Giger W., *Anal.Chem.*, 57, 2584 (1985).
- [130] Ahel M, Giger W., Koch M., *Wat.Res.*, 28, 1131 (1994).
- [131] Ahel M, Giger W., Schaffner C., *Wat.Res.*, 28, 1143 (1994).
- [132] Kudoh M., Ozwa H., Fudano S., Tsuji K., *J.Chromatog.*, 287, 337 (1984).
- [133] Holt M.S., McKerrell E.H., Perry J., Watkinson R.J., *J.Chromatog.*, 362, 419 (1986).
- [134] Yoshimura K., *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 63, 1590 (1986).
- [135] Kubeck E., Naylor C.G., *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 67, 400 (1990).
- [136] Allen M.C., Linder D.E., *J.Am.Oil Chem. Soc.*, 58, 950 (1981).
- [137] Nitschke L., Huber L., Fresenius J., *Anal.Chem.*, 345, 585 (1993).
- [138] Gledhill W.E., Huddleston L.R., Kravetz L., Nielsen A.M., Sedlak R.I., Vashon R.D., *Tenside Surf.Det.*, 26, 276 (1989).
- [139] Szymański A., Tomaszewski K., Wyrwas B., Zembruski W., Stawicki M., Łukaszewski Z., w przygotowaniu do druku.
- [140] Ahel M, Giger W., *Anal.Chem.*, 57, 1577 (1985).
- [141] Szymański A., Łukaszewski Z., *Analyst*, 121, 1897 (1996).
- [142] Łukaszewski Z., Szymański A., Wyrwas B., Tomaszewski K., *Determination of Poly(ethylene Glycols) by the Indirect Tensammetric Method Combined with the BiAS Separation Scheme, D'C 96 Conference, 4th Symposium on Analytical Sciences, Brussels 1966*.
- [143] Zoller U., *Wat.Res.*, 28, 1625 (1994).

- [144] Szymański A., Łukaszeński Z., *Biodegradacja »własnych« niejonowych detergentów wody rzecznej z rzeki Wisły w Krakowie, Konwersatorium Komisji Elektroanalizy*, Kraków 1996.
- [145] Szymański A., Świt Z., Łukaszeński Z., *Anal.Chim. Acta*, 311, 31 (1995).

SUMMARY

145 references concerning the analysis in surfactants in the aquatic environment have been reviewed. Methods for the analysis of ionic and non-ionic surfactants together with corresponding separation schemes, which precede the final determination, are critically discussed. Methods for the total concentrations of anionic, non-ionic and cationic surfactants such as the MBAS, BiAS, CTAS and DBAS as well as the methods for specific determination of linear alkylbenzene sulphate and oxyethylated alkylphenols are considered. Available methods for the analysis of the surfactant metabolites such as free alkylphenol, short chain oxyethylated alkylphenols and poly(ethylene glycols) are also considered. Problems related to the strong adsorptive ability of surfactants such as an adsorptive loss on the surface of vessels, tubing and filtration material are emphasized. Recently developed tensammetric techniques: the indirect tensammetric technique (ITT) and the ITT combined with the BiAS separation scheme, useful in the analysis of non-ionic surfactants and their metabolites, are broadly described. Typical levels of concentration of ionic and non-ionic surfactants in surface water, river sediment and raw and treated sewage, are given.