Секция органической химии

**Определение состава стиральных порошков**

Выполнила: ученица

11 А класса

Титкова Мария

Научный руководитель:

кандидат химических наук СамГТУ

Коновалов В.В.

г. Самара, 2010 год

**Содержание**

Введение

1.Стиральный порошок сегодня

1.1 Исторический очерк по этапам создания стиральных порошков

1.2 Промышленное производство стиральных порошков

1.3 Состав стирального порошка

1.4 Биологическая и экологическая роль стиральных порошков

1.5 Методы определения физико-химических свойств стиральных порошков

2 Рентгенофлуоресцентный анализ

2.1 История создания РФА

2.2 Принцип действия

2.3 Область применения РФА

3 Эксперимент

3.1 Цель

3.2 Задачи

3.3 Результаты

Заключение

**Введение**

Ещё лет 10-15 назад название используемых синтетических моющих средств (СМС), в особенности стиральных порошков можно было легко перечислить: Астра, Эра, Лотос, так как их набор не отличался большим разнообразием. Сегодня химическая индустрия предлагает нам широкий спектр разнообразных по составу, по воздействию, по свойствам СМС. Телевизионная реклама насыщена подобного рода информацией, но обычному человеку крайне сложно сориентироваться в столь богатом разнообразии предлагаемых средств.

Основным показателем качества стиральных порошков является способность хорошо отстирывать загрязнения, что поддается строгим измерениям. Но что именно обеспечивает эту способность? При ручной стирке порошки часто вызывают раздражение на руках у человека. Так ли безвреден стиральный порошок? Зачастую, мы, просто не задумываясь покупаем бытовую химию в магазинах, справедливо полагая, что раз данный продукт попал на прилавок, значит он не опасен ни для людей, ни для окружающей среды. Но, к сожалению, мы не можем этого сказать, современные производители гонятся за улучшением моющих свойств, что чаще всего приводит к увеличению числа фосфатов и поверхностно-активных веществ, которые не только безвредны, но и опасны для здоровья человека и природы.

В нашей работе мы хотим узнать из чего все-таки состоит порошок, его экологическую и биологическую роль, как вообще можно определить его компоненты.

Данная работа является актуальной в связи с запросом социума в сфере минимизации факторов, негативно влияющих на здоровье человека. Наше исследование позволяет выявить наиболее безопасный порошок для бытового использования. Кроме того, мы узнаем как можно определить физико-химический состав порошков. И проведем эксперимент на основе ретнгенофлуоресцентного анализа, о котором мы расскажем позже. И начать конечно же лучше с истории стирального порошка.

Еще одной целью нашей работы является получение навыков работы на современном аналитическом оборудовании и оценка возможностей применения этих приборов, в частности для определения состава стиральных порошков. В качестве примера такого прибора мы взяли EDX-800HS фирмы Shimatzu (Япония), которых находиться на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Химико-технологического факультета СамГТУ.

**1.Стиральный порошок сегодня**

**1.1 Исторический очерк по этапам создания стиральных порошков**

Начало истории было положено 28-летним Фритцем Хенкелем. 26 сентября 1876 года он вместе с партнерами основывал компании Henkel & Cie в городе Ааахен. Первым продуктом, который был создан в стенах предприятия, становится стиральный порошок на основе силиката натрия. С появлением нового товара был применен новаторский подход для того времени – в то время аналогичные товары продавались только на развес, а порошок Хенкеля фасовался в удобные пакеты.

Спустя год на рынке Аахена появляется мыльный порошок, производство которого было успешно налажено Эрнстом Сиглином. Эрнст долго экспериментировал и проводил опыты, в которых также участвовал и Ричард Томпсон. Они смогли превратить мыло в порошок, и решают основать компанию Dr. Thompson's Seifenpulver GmbH, расположенную в Дюссельдорфе. Компании принадлежало исключительное право продажи своей продукции в Германии, Голландии и Бельгии.

В 1878 году на свет выходит первый в Германии стиральный порошок под торговым знаком Henkel's Bleich-Soda (Отбеливающая сода). Основными отличиями нового товара по сравнению с конкурентами были доступная цена и удобная прочная упаковка. В составе порошка содержался силикат натрия и соды, а его формула была изобретена Фритцем Хенкелем. Сода для порошка поставлялась компанией Matthes & Weber, которая позже, в 1917 году будет куплена Хенкелем.

Оборот компании неуклонно растет, и для дальнейшего развития надо расширяться. «Хенкель» решает перенести производство в Дюссельдорф, расположенном на Рейне. Дюссельдорф был воротами в наиболее важный промышленный район Германии в Рур, начиная с 19 века.

В 1879 году Фритц «Хенкель» выкупает доли остальных партнеров, и становится единственным собственником компании Henkel. А в это время продажи отбеливающей соды «Хенкель» росли такими темпами, что уже спустя год, арендованная фабрика в Дюссельдорфе перестала справляться с объемами производства. Хенкель, недолго думая, решает построить свою собственную фабрику, к которой бы примыкали железнодорожные пути. Через год «Хенкель» приобретает участок земли в Дюссельдорф-Оберблике, и в октябре начинается постройка новой фабрики.

В 1883 году расширяется ассортимент компании, теперь в довесок к основному продукту – стиральному порошку добавляются: средства для подсинивания белья, крахмал, жидкое средство для чистки, чистящая паста, говяжий экстракт и помада для волос.

Спустя два года компания «Хенкель» впервые приняла участие в выставке за пределами Германии. На проходивший в то время международной промышленной выставке в Антверпене, компания была удостоена почетного диплома. В это же время компания расширяет свое территориальное присутствие, открывается первый филиал в Австрии. Годом ранее в Вену переезжает Карл Пате, который и станет управляющим нового представительства.

Через два года Хенкелем осуществляются первые коммерческие сделки с покупателями в Нидерландах и Швейцарии. И в этоже время была открыта новая веха развития сбыта: организация продаж на местах. Примерно четыре раза в год представители компании посещали заказчиков. В самом начале маршруты поездом проходили по региону побережья Балтийского моря в Германии, а затем и по восточной и центральной части Германии. К 1986 году была уже создана сеть представителей «Хенкель», работавших по всей Германии.

В 1890 году объем продаж компании «Хенкель» достигает отметки равной почти полумиллиону марок, а общий выпуск продукции составляет на тот момент уже 1973 тонн. Компания разрослась до такой степени, что пора было задуматься о строительстве нового склада.

В 1893 году в компанию Henkel приходит 17-летний Фритц Хенкель, принятый в качестве стажера. Обучившись и получив профессиональную подготовку в области коммерции, он становится верным помощником в делах отца. Молодой Фритц смог построить прочную основу для продукции Henkel, и продолжить маркетинговое продвижение товаров на рынке. Помимо этого, в его обязанности также входила и организация технического обслуживания в условиях эксплуатации.

У компании начинаются небольшие проблемы. В 1897 году всю продукцию и сырье компании приходилось перевозить на гужевом транспорте, что шло в разрез с основным положением политики концерна. Фритц «Хенкель» начинает планировать изменение местоположения завода, чтобы в будущем можно было обеспечить дальнейший рост производства.

В 1899 году начинается строительство нового комплекса, в которое вошли: завод по производству отбеливающей соды и переработке силиката натрия, котельная, мастерские и офисные здания. В этоже время объем продаж силиката натрия, отбеливателя Henkel's Bleich-Soda, чая Henkel's Thee и удобрения Martellin превысили один миллион марок.

В 1905 году в компанию приходит младший сын Фритца Хенкеля-старшего – Хьюго Хенкель. Он сразу же приступает к работе в качестве химика. Под его ответственностью было направление «Химические продукты и технологии», а также им была заложена основа научных исследований, и внедрено применение передовых технологий и новых материалов.

А в июне 1907 года появляется первый в мире порошок для стирки одежды в автоматических стиральных машинах, порошок назвали Persil. Теперь у хозяек появилась возможность получить чистое, ослепительно белое белье после однократного кипячения, без утомительного застирования и отбеливания.

Новый порошок довольно успешно завоевал успех у потребителей, и в итоге ежегодный объем производства увеличивается до 4700 тонн. А чуть позже появляется и новая мыловаренная фабрика, на которой стала применяться первая расфасовочная машина. Стоит отметить, что в эти же дни начинается экспорт стирального порошка Persil в другие страны мира.

В 1909 году появляется Persil производства других стран, для этого «Хенкель» заключает лицензионные соглашения во Франции с компанией Société d'Electro Chimie и в Англии с заводом Joseph Crosfields & Sons Ltd. А позже эти компании, производящие продукцию под торговой маркой Persil на территории Англии и Франции были куплены англо-голландским концерном Unilever (сегодня в распоряжении концерна находятся такие бренды, как Lipton, Calve, Brooke Bond и другие).

1915 год в истории компании открывает новую эпоху поглощений и слияний. Именно в это время «Хенкель» покупает основанную Кларком В. Паркером компанию Parker Rust-Proof Company в США, которой принадлежала лицензия на использование антикоррозийного процесса с использованием фосфатов. Новое приобретение позволило компании усилить позиции на рынке США.

Годом позже компания «Хенкель» приступает к строительству более технологичного завода по переработке силиката натрия в Хольтхаузене. После успешного ведения в работу предприятия выпуск продукции снижается. В основном выпускался только порошок Persil образца военного времени – кислородосодержащий порошок без добавления мыла. А причиной снижения производства стал дефицит сырья и правительственный контроль использования жиров.

Первого июня пополняется ассортимент компании – появляется средство Ata, которое использовалось для систематического проникновения в сектор обезжиривателей и чистящих средств бытового назначения. А в 1924 году Ata начинают фасовать в бутылки из многослойного картона, что в то время было в диковинку.

Спустя два года свет увидит один из известных рекламных образов для порошка Persil - Weisse Dame (Дама в белом). Новый персонаж можно было увидеть на постерах, эмалированных знаках, фронтонных стенах, уличных часах до 1960-х годов. В наше время образ белой дамы переживает свое перерождение.

К 1936 г. в распоряжении Henkel находятся производственные компании в 12 европейских странах таких, как: Австрия, Бельгия, Венгрия, Германия, Дания, Чехословакия, Италия, Нидерланды, Норвегия, Польша, Швеция, и Швейцария. Однако после войны все компании будут национализированы и перейдут под государственный контроль.

В 1939 году после начала Второй мировой войны правительство Германии издает указ, разрешающий производство только стандартных стиральных порошков. Порошки Persil и Fewa исчезли с рынка. Ассортимент «Хенкель», в котором было более 200 наименований продукции, требовалось срочно радикально сократить и изменить. В связи, с чем начинается производство двух производных целлюлозы, которые применялись в косметической и фармацевтических отраслях промышленности.

В 1949 году в ассортиментной линейке компании появляются два новых продукта - стиральный порошок для тонкого белья Perwoll и стиральный порошок Lasil. Новые товары стали первыми порошками «Хенкель» на синтетической основе. Также одна из дочерних фирм – компания TheraChemie приступила к выпуску жидких средств для обесцвечивания и окрашивания волос.

Года неизмеримо идут, впрочем, как и время неумолимо спешит вперед. Вновь начинается производство порошка Persil с прежним составом, но формула порошка была изменена – в состав добавились оптические отбеливатели.

Через два года дочерняя компания Henkel – фирма Böhme выводит на рынок порошок и средства для мытья посуды под торговой маркой Pril. А чуть позже создает первый зарубежный филиал в городе Дурбан (Южная Африка) - Southern Chemical Manufacturers.

Второго января 1959 года на полках магазинов появляется стиральный порошок Persil 59, ставший первым синтетическим высокоэффективным стиральным порошком компании «Хенкель». Эффективность порошка не зависела от жесткости воды (в то время это было в диковинку), его можно было применять для всех видов стирки, доступных в то время.

1965 год вновь открывается появлением порошка, на этот раз был выпущен новый Persil 65 с контролем пенообразования в зависимости от температуры, что дало возможность его использовать в стиральных машинах активаторного типа, которые в то время снискали огромный успех на рынке.

И вновь совершенствование. На этот раз изменения коснулись формулы Persil, а чуть позже, впервые с 1959 года, «Хенкель» отказалась от сочетания названия порошка и года выпуска на его рынок, уделив больше внимания наименованию торговой марки.

В январе 1986 года на прилавках магазинов Германии, Нидерландов и Швейцарии появляется обновленный Persil без содержания фосфатов, а в Австрии «зеленый» порошок поступил в продажу ещё раньше – это произошло в октябре 1985 года.

В 1990 «Хенкель» официально приходит на рынок России, купив акции завода по выпуску стиральных порошков «Химволокно».

В 1991 году Henkel начинает производство порошка Persil Color, ставшего первым стиральным порошком для цветных тканей. Чуть позже был основан филиал по разработке био- и экотехнологий под названием Cognis.

Через три года в Дюссельдорф-Хольтхаузене налаживается производство запатентованного высококонцентрированного стирального порошка под торговой маркой Megaperls. Продукция «Хенкель» в такой форме быстро становится известной в соседних странах.

В 2003 году юбилеи отметили несколько брендов компании. Торговая марка Loctite, как и обойный клей Metylan отметили 50-летнию годовщину с момента появления. А в 2004 году мыло Fa, появившийся в 1954 году и ставшим первым мылом в категории «люкс», отметило свой золотой юбилей в качестве торговой марки.

В 2007 - столетний юбилей отпраздновал стиральный порошок Persil. Под девизом «Pure into the future» («С чистотой в будущее»), к юбилею проверенного временем бренда были выпущены коробки Persil специального дизайна и новые упаковки жидкого моющего средства Persil Gel. В конце июля специальная программа «Корабль будущего Persil» прошла в 18 городах Германии, демонстрируя посетителям удивительный мир Persil.

**1.2 Промышленное производство стиральных порошков**

По оценкам российских экспертов, рынок стиральных порошков в России за последние несколько лет прирастал в среднем на 5-7% и составил в 2006 г. - 800 000 тонн Российский потребитель постепенно переходит на более дорогие порошки. Ведущие игроки на российском рынке СМС - компании Procter&Gambl и Henkel. Несмотря на то, что российские производители уступают западным, они все-таки входят в топ-пятерку по объемам производства - например, компания «Весна».

На Украине одним из лидеров рынка является отечественный производитель - ЗАО «Ольвия Бета». Специалисты предполагают, что в прошлом году украинский рынок СМС вырос не менее чем на 15%.

По европейским нормам, потребление СМС на душу человека в год колеблется в пределах 6-8 кг. У нас же, по разным оценкам, средний россиянин покупает не больше 3-4 кг стирального порошка в год.

По данным консалтинговой компании CREON, производство СМС в России за каждый год увеличивается примерно на 100 000 тонн.

Наиболее крупные российские производители СМС:

* Аист (Санкт-Петербург) - OMO, Аист, Аистёнок, БОСплюс, Капель.
* Альфатехформ (Москва) - Help, кондиционеры для белья Пух.
* Весна (Самара) - Весна, Веснушка.
* Московский завод СМС - Альфа, Дакси, Енотик, Радуга.
* Невская косметика (Санкт-Петербург) - Баргузин, Ворсинка, Обычный порошок, Sarma, Солнышко, Ушастый нянь, Хорошок, Эрго.
* Нэфис – Косметикс (Казань) - BiMAX, BiSoft, BiWhite, Sorti, Пёрышко.
* Новый лотос (Москва) - Новый Лотос.
* Сода (Стерлитамак) - Зифа.
* Ступинский химзавод (МО) - линия 5 +, Bial.

Транснациональные корпорации, производящих СМС в России:

* Henkel (Германия)(место производства - Пермь) - Vernel, Дени, Dixan, Ласка, LOSK, Лотос Пемос, Пемос, Perla, Persil, Perwoll, Sil, Henko, X-tra, Эра.
* Procter & Gamble (США)(Новомосковский з-д Тульской обл.) - ACE, Ariel, Lenor, Миф, Tide.
* Unilever (Англия – Голландия)(Санкт-Петербург - «Северное сияние») - Calvin Klein, Elizabeth Arden, Cerutti 1881, Chloe.

Иностранные производители СМС, импортирующих свою продукцию в Россию:

* Bagi (Израиль) - Айролан, Амилан, Антистатик, Кожанка, Bagi.
* Cussons (Англия) - линия Е, Reflect (производится в Австралии), DUO.
* Hayat Kimya San. (Турция) - Test, Bingo.
* Reckitt Benckiser (Англия –Голландия –Германия) - Calgon, Dosia, Lanza, Lip, Vanish, Woolite.
* Werner & Mertz (Германия)- Frosch.
  1. **Состав стирального порошка**

В состав стирального порошка входят:

* Поверхностно-активные вещества (ПАВ):

снижают поверхностное натяжение воды;

удаляют загрязнения с ткани

* Комплексоны (цитраты, фосфонаты):

связывают ионы железа, кальция, магния

замедляют выпадение нерастворимых солей

* Секвестранты (триполифосфат натрия, цеолиты, цитраты соды):

смягчают воду

улучшают моющую способность ПАВ

* Стабилизаторы пены (алкилоаины):

снижают пенообразование

* Щелочные добавки (кальцинированная сода, силикат натрия):

способствуют проникновению воды в волокна ткани и вымыванию ткани

* Антисорбенты (карбоксилметилцеллюлоза, натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты):

препятствует повторному осаждению загрязнений

* Энзимы (амилаза, протеаза, липаза):

уничтожают пятна белкового происхождения

* Оптические азурены (флуоресцирующие в-ва):

дают эффект белизны

* Отбеливающие вещества (перборат натрия, перкарборат натрия, персульфат калия):

отбеливают пятна от чая, кофе, фруктов

* Отдушки

определяют запах стирального порошка.

**1.4 Биологическая и экологическая роль стиральных порошков**

В этом разделе мы хотим сказать как важен состав стирального порошка. Многие хозяйки неоднократно замечали что при ручной стирке руки становятся сухими, на коже появляется сыпь, или какая-либо аллергическая реакция. Но вряд ли кто-нибудь проводил аналогию с природой: ведь если у человека такая реакция на порошок, то какая у природы. На самом деле СМС наносят непоправимый урон не только человеку но и окружающей среде. В чем это заключается мы напишем чуть позже. А в стиральном порошке наибольший вред наносят фосфаты и поверхностно-активные вещества (ПАВ). О чем мы сейчас и расскажем.

Что же такое ПАВ? Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - класс синтетических соединений, диссоциирующих в воде с образованием поверхностно-активного аниона (концентрируясь на поверхности, вызывает снижение поверхностного натяжения). Анионные ПАВ – самые агрессивные поверхностно-активные веществ, в моющих средствах допустимое содержание не более 2-5%. ПАВ могут накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. У человека могут вызывать нарушения иммунитета, аллергию, поражение мозга, печени, почек, легких. Фосфаты усиливают проникновение ПАВ через кожу и способствуют накоплению этих веществ на волокнах тканей. И теперь главный вопрос данного раздела:

Чем же так страшны ПАВ для экологии и человека? Дело в том, что ПАВ могут быстро разрушаться в окружающей среде или, наоборот, не разрушаться, а накапливаться в организмах в недопустимых концентрациях. Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде — понижение поверхностного натяжения. Например, в океане изменение поверхностного натяжения приводит к снижению показателя удерживания диоксида углерода CO2 в массе воды. По некоторым данным ПАВ адсорбировавшись на поверхности воды в водоемах повышает поглощение волн радиолокационного сигнала. Другими словами, радары и спутники хуже улавливают сигнал от объектов находящихся под водой в водоемах с определенной концентрацией ПАВ.

Только немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их деградации являются углеводы. Однако адсорбировавшись на поверхности частичек земли скорость деградации ПАВ снижается в разы. Так как почти все ПАВ, используемые в промышленности и домашнем хозяйстве, имеют положительную адсорбцию на частичках земли, песка, глины, при нормальных условиях они могут высвобождать (десорбировать) ионы тяжелых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания этих веществ в организм человека.

Большинство ПАВ обладают чрезвычайно широким диапазоном отрицательного влияния как на организм человека и водные экосистемы, так и на качество вод. Прежде всего они придают воде стойкие специфические запахи и привкусы, а некоторые из них могут стабилизировать неприятные запахи, обусловленные другими соединениями. Так, содержание в воде ПАВ в количестве 0,4-3,0 мг/дм3 придаёт ей горький привкус, а 0,2 -2,0 мг/дм3 - мыльно-керосиновый запах.

Одним из основных физико-химических свойств ПАВ является высокая пенообразующая способность, причём в сравнительно низких концентрациях (порядка 0,1-0,5 мг/дм3). Возникновение на поверхности воды слоя пены затрудняет тепломассообмен водоёма с атмосферой, снижает поступление кислорода из воздуха в воду (на 15-20 %), замедляя осаждение и разложение взвесей, процессы минерализации органических веществ, и тем самым ухудшает процессы самоочищения. Некоторые нерастворимые ПАВ при попадании на поверхность воды образуют нерастворимые пленки, распространяющиеся при достаточной площади растекания вмонослои.

Значительную часть антропогенной нагрузки, приходящейся на поверхностные водные объекты, составляют сточные воды, содержащие синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), которые входят в состав всех хозяйственно-бытовых и большинства промышленных сточных вод.

95-98 % общего количества применяемых в нашей стране детергентов - синтетических моющих средств, вырабатываемых промышленностью, составляют анионные и неионогенные ПАВ и моющие средства на их основе, которые, как правило, характеризуются низкой биологической разлагаемостью и в силу своей химической природы оказывают существенное отрицательное воздействие на водные объекты.

Попадая в водоёмы, ПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (таких как хлорофос, анилин, цинк, железо, бутилакрилат, канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжёлые металлы и др.), активизируя их токсическое действие. С ПАВ связано 6-30 % меди, 3-12 % свинца и 4-50 % ртути в коллоидной и растворённой форме. Незначительной концентрации ПАВ (0,05-0,10 мг/дм3) в воде достаточно, чтобы активизировать токсичные вещества.

При небольшом содержании ПАВ в воде часто наблюдается коагуляция (слипание) и седиментация примесей (оседание), обусловленная уменьшением или даже снятием электрокинетического потенциала частиц вследствие сорбции противоположно заряженных органических ионов ПАВ.

Кроме того, ПАВ несколько тормозят распад канцерогенных веществ, угнетают процессы биохимического потребления кислорода, аммонификации и нитрификации.

При гидролизе ПАВ и детергентов в водной среде образуется комплекс фосфатов, что приводит к евтрофированию водоёмов. CMC в среднем поставляют в природные воды от 20 до 40 % общего фосфора. ПАВ также могут способствовать и повышению эпидемиологической опасности воды, а также способствуют химическому загрязнению воды веществами высокой биологической активности.

Большинство ПАВ и продукты их распада токсичны для различных групп гидробионтов: микроорганизмов (0,8-4,0 мг/дм3), водорослей (0,5-6,0 мг/дм3), беспозвоночных (0,01-0,9 мг/дм3) даже в малых концентрациях, особенно при хроническом воздействии. ПАВ способны накапливаться в организме и вызывать необратимые патологические изменения.

Многими исследователями отмечается зависимость степени и характера влияния ПАВ на водные организмы от химической структуры веществ. Наиболее сильное отрицательное влияние оказывают алкиларилсульфонаты, т.е. вещества, имеющие в своей молекуле бензольное кольцо, и некоторые неионогенные вещества. Менее всего токсичны ПАВ на основе полимеров, несколько токсичнее алкилсульфаты и алкилсульфонаты. Соединения, имеющие прямую боковую цепь, более токсичны, чем вещества с сильно разветвлённой углеродной цепью.

Токсичность ПАВ в водной среде в значительной степени уменьшается за счёт их способности к биодеградации. ПАВ, в той или иной степени, поглощаются всей флорой и фауной водных объектов.

Среди основных причин загрязнения водоёмов этими веществами также часто отмечают способность ПАВ, выбрасываемых выпускающими их предприятиями в воздух в значительных количествах, проникать с атмосферными осадками в открытые водоёмы и просачиваться в подземные ближние слои грунтовых вод. В грунтовые воды ПАВ попадают также при очистке сточных вод на полях фильтрации и при этом, как правило, увлекают за собой и другие загрязнения. Из подземных вод ПАВ практически беспрепятственно проходят в поверхностные водоисточники и через очистные сооружения в питьевую воду. Кроме того, попадая в природные воды, ПАВ сорбируются содержащимися в них частицами минерального и органического происхождения, оседают на дно водоёмов и тем самым создают очаги вторичного загрязнения.

Большая трудность очистки воды от ПАВ состоит в том, что различные ПАВ в водоёмах чаще всего встречаются в виде смеси отдельных гомологов и изомеров, каждый из которых проявляет индивидуальные свойства при взаимодействии с водой и донными отложениями, различен и механизм их биохимического разложения. Исследования свойств смесей ПАВ показали, что в концентрациях, близких к пороговым, эти вещества обладают эффектом суммирования их вредных воздействий.

Большинство из вновь синтезированных ПАВ, поступающих в водоёмы и водотоки со сточными водами, способны накапливаться в них на протяжении длительного времени, особенно если состоят из смеси изомеров с различной скоростью расщепления. Исходя из этого, нормирование присутствия в водоёмах смеси ПАВ должно производиться по правилам, рекомендованным для смесей химических веществ.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) ПАВ в воде водоёмов составляет 0,5 мг/дм3, неионогенных - 0,1 мг/дм3. Лимитирующим показателем вредности ПАВ является их пенообразующая способность, которую также необходимо учитывать при повторном использовании очищенных сточных вод в техническом водоснабжении промышленных предприятий.

Одна из отличительных особенностей воздействия ПАВ на окружающую среду состоит в том, что они способны усиливать воздействия других загрязняющих веществ. Данный отрицательный эффект получается за счет улучшения проникновения загрязняющих веществ из почвы в водоемы, в которых содержаться избыточные концентрации поверхностно-активных веществ. Также ПАВ способны смывать с поверхности закрепившиеся загрязнители и разрушать баланс загрязняющих веществ в окружающей среде, тормозя процесс их естественной переработки.

Поэтому необходимость очистки сточных вод от ПАВ очевидна. Химическими предприятиями ежегодно выбрасывается в водоемы более 100 тыс. т ПАВ. В поверхности воды, содержащей ПАВ, образуется устойчивая пена, которая препятствует поступлению кислорода из воздуха в загрязненные бассейны и, тем самым, ухудшает процессы самоочищения и наносит большой вред как растительному, так и животному миру. Кроме того, некоторые из них придают воде неприятный запах и привкус.

Второй класс, не менее вредный компонентов, из который состоит стиральный порошок это фосфаты. Фосфаты это соли и эфиры фосфорных кислот.

Не все фосфаты на самом деле опасны для окружающей среды, среди вредных особо ярко выделяется триполифосфат (в дальнейшем ТПФ) натрия. Его содержание в порошке колеблется от 15 до 40 процентов. При стирке ТПФ уменьшает жесткость воды и улучшает моющее действие порошка.

Главная способность ТПФ - мастерски проходить даже через самые современные очистные сооружения. Триполифосфат прямиком попадает в реки и озера. ТПФ накопившись в воде, начинает действовать как удобрения.

"Урожай" водорослей в водоемах растет не по дням, а по часам.

Всего один грамм триполифосфата натрия стимулирует образование 5-10 килограммов водорослей. В 1987 году для всего Советского Союза хватило 1,5 миллиона тонн стиральных порошков. Ученые считают, что сейчас россияне тратят около 1 миллиона тонн. Из чего следует что ежегодно в российские реки, озера и моря попадает 300-400 тысяч тонн триполифосфата натрия. Благодаря этому в водоемах могли бы вырасти от полутора до четырех миллиардов тонн водорослей. От экологической катастрофы спасает то, что для роста и развития водорослей нужны свет и тепло.

И все же, несмотря на мутную и холодную воду, процесс идет. Фосфаты накапливаются, водоросли растут. "Цветет" Волга, особенно в нижнем течении, цветут другие реки. К примеру: в 1965 г. в одном кубическом метре черноморской воды было не более 50 грамм микроорганизмов. Сейчас их в 20 раз больше.

Что страшного в том, что численность водорослей будет с каждым днем увеличиваться? Кроме того, что обо всех купаниях можно будет забыть, существует еще одна большая проблема. Водоросли, разлагаясь, будут выделять в огромных количествах метан, аммиак, сероводород. А это значит что все что будем в воде - погибнет.

Фосфаты "благотворно" влияют не только на водоросли. Активно расти начинает и планктон. А чем больше в воде всякой взвеси, тем меньше шансов использовать реки и водоемы в качестве источников питьевой воды.

Из этой ситуации два выхода: можно строить дорогостоящие блоки химического выделения фосфатов в составе очистных сооружений или удалить фосфаты из стиральных порошков. В большинстве развитых стран предпочитают второе. Во многих государствах выпуск порошков с использованием фосфатов сначала ограничили, а потом и вовсе запретили.

В настоящее время в Германии, Италии, Австрии, Норвегии, Швейцарии и Нидерландах стирают только порошками без фосфатов. В Бельгии более 80% порошков бесфосфатные, в Дании - 54%, Финляндии и Швеции - 40%, Франции - 30%, Великобритании и Испании - 25%, Греции и Португалии - 15%. В Японии уже к 1986 году в стиральных порошках фосфатов не было вообще, потому что шестью годами раньше антифосфатные законы были приняты в 42 из 48 префектур. Законы о запрещении фосфатов в стирально-моющих средствах действуют в Республике Корея, на Тайване, в Гонконге, Таиланде и в Южно-Африканской Республике. В США такие запреты охватывают более трети штатов.

Взамен фосфатов в стиральные порошки вводят биологически инертные, экологически безопасные вещества - цеолиты. Используют их уже около четверти века. Опыт показал их преимущества и подтвердил безвредность.

**1.5 Методы определения физико-химических свойств стиральных порошков**

Всем известно, что практически вся продукция лежащая на прилавках магазинов, должно соответствовать определенным стандартам. У нас, в России это ГОСТ, ТУ, ОСТ и др.

До 1 января 2008 года обязательной сертификации подлежали среди средств для стирки только порошки. Они должны были выпускаться в соответствии с ГОСТ 25644-96 «Средства моющие синтетические порошкообразные. Общие технические требования». С первого дня 2008 года в силу вступил новый ГОСТ Р 52488-2005 «Средства для стирки. Общие технические условия».

Таблица 1 из ГОСТ Р 52488-2005 «Средства для стирки. Общие технические условия»:

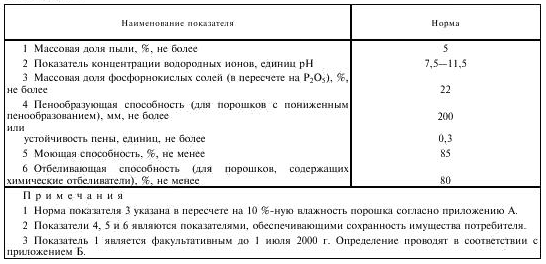
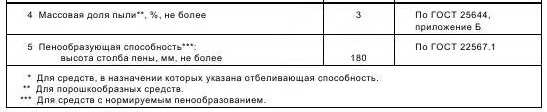
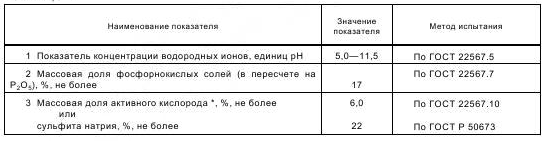


Таблица 2 из ГОСТ 25644-96 «Средства моющие синтетические порошкообразные. Общие технические требования»:



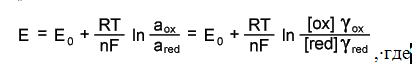
Как видно количество веществ определяется по ГОСТ 22567. Где предлагается исследование состава благодаря потенциометрическому анализу. Электрохимические методы анализа основаны на измерении электрической проводимости, потенциалов, тока и других величин. Характерной особенностью при этом является электрический характер аналитического сигнала. Группа электрохимических методов анализа включает методы потенциометрии, кондуктометрии, амперометрии и др.

Потенциометрические методы анализа. Основными достоинствами потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрования в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы.

Необходимо отметить также возможности определения этим методом нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрования в мутных и окрашенных средах.

Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе раздельно не титруются, провести анализ веществ, нерастворимых или разлагающихся в воде и т.д.

Потенциометрические методы анализа известны с конца прошлого века, когда Нернст вывел (1889) известное уравнение



E0 - стандартный потенциал редокс-системы; R - универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль К); T - абсолютная температура, К; F - постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль; n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; aox, ared - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; [ox], [red] - их молярные концентрации; Гox, Гred - коэффициенты активности.

Беренд сообщил (1883) о первом потенциометрическом титровании. Интенсивное развитие потенциометрии в последние годы связано, главным образом, с появлением разнообразных типов ионоселективных электродов, позволяющих проводить прямые определения концентрации многих ионов в растворе, и успехами в конструировании и массовом выпуске приборов для потенциометрических измерений.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию (ионометрию) и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

Кроме Потенциометрического анализа существуют множества других. Мы постараемся коротко изложить суть основных видов анализа.

1. ИК спектрометрия. Инфракрасные спектры поглощения, отражения или рассеяния несут чрезвычайно богатую информацию о составе и свойствах пробы.

Сопоставляя ИК спектр образца со спектрами известных веществ, можно идентифицировать неизвестное вещество, определить основной состав пищевых продуктов, полимеров, обнаружить примеси в атмосферном воздухе и газах, провести фракционный или структурно-групповой анализ. Методом корреляционного анализа по ИК спектру пробы также можно определить его физико-химические или биологические характеристики, например всхожесть семян, калорийность пищевых продуктов, размер гранул, плотность и т.д. В современных приборах ИК спектр определяется сканированием по сдвигу фаз между двумя частями разделенного светового пучка (Фурье спектрометрия). Этот метод дает значительный выигрыш в фотометрической точности и точности отсчета длины волны.

Фурье спектрометры значительно выигрывают в фотометрической точности у дифракционных приборов. В дифракционных приборах на приемник попадает свет только в узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель монохроматора. В Фурье спектрометрах на фотоприемник всегда поступает весь свет источника, и все спектральные линии регистрируются одновременно. Следовательно, возрастает соотношение сигнал/шум.

2. Фотометрический метод анализа (Фотометрия), совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом. Концентрацию определяемого компонента устанавливают по закону Бугера -Ламберта - Бера. Фотометрический метод включает визуальную фотометрию, спектрофотометрию и фотоколориметрию. Последняя отличается от спектрофотометрии тем, что поглощение света измеряют главным образом в видимой области спектра, реже - в ближних УФ и ИК областях (т. е. в интервале длин волн от ~ 315 до ~ 980 нм), а также тем, что для выделения нужного участка спектра (шириной 10-100 нм) используют не моно-хроматоры, а узкополосные светофильтры.

Приборами для фотоколориметрии служат фотоэлектроколориметры (ФЭК), характеризующиеся простотой оптической и электрической схем. Большинство фотометров имеет набор из 10-15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания, редко ртутная лампа) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым р-ром и с р-ром сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа). Недостаток приборов - отсутствие монохроматора, что приводит к потере селективности измерений; достоинства фотометров - простота конструкции и высокая чувствительность благодаря большой светосиле. Измеряемый диапазон оптической плотности составляет приблизительно 0,05-3,0, что позволяет определять мн. элементы и их соед. в широком интервале содержаний - от ~ 10-6 до 50% по массе. Для дополнительного повышения чувствительности и селективности определений существенное значение имеют подбор реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексные соед. с определяемыми веществами, выбор состава р-ров и условий измерений. Погрешности определения составляют около 5%.

3. Люминесцентный метод анализа. Первое описание люминесценции как специфического свечения раствора оставил в 1577 г. испанский врач и ботаник Николас Монардес. В 1852 г. Стокс установил связь между интенсивностью флуоресценции и концентрацией. Он же предложил использовать флуоресценцию как метод химического анализа. Первый пример практического определения Al (III) по люминесценции его комплексов с морином опубликовал Гоппельшредер в 1867 г. Он же вел и термин «люминесцентный анализ».

Сегодня Люминесцентный метод анализа охватывает широкий круг методов определения разнообразных объектов от простых ионов и молекул до высокомолекулярных соединений и биологических объектов. Детектируется люминесценция самого объекта или его производных, возможно также использование изменения люминесценции специфичных агентов. Для сложных проб люминесцентное детектирование сочетается с химическим разделением (хроматография, электрофорез) или с биологическим выделением (иммуноанализ, метод полимеразной цепной реакции - ПЦР).

Процесс люминесценции включает в себя переход молекул на возбужденный электронный уровень, колебательную релаксацию в возбужденном состоянии, переход на основной электронный уровень либо с испусканием света (собственно люминесцентное излучение), либо безызлучательно и колебательной релаксации в основном состоянии.

4. Хроматография - физико-химический метод разделения и анализа смесей, основанный на распределении их компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную. Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является возможность разделения близких по свойствам веществ. После разделения компоненты анализируемой смеси можно идентифицировать (установить природу) и количественно определять (массу, концентрацию) любыми химическими, физическими и физико-химическими методами.

Хроматография широко применяется в лабораториях и в промышленности для качественного и количественного анализа многокомпонентных систем, контроля производства, особенно в связи с автоматизацией многих процессов, а также для препаративного (в т. ч. промышленного) выделения индивидуальных веществ (например, благородных металлов), разделения редких и рассеянных элементов.

В некоторых случаях для идентификации веществ используется хроматография в сочетании с другими физико-химическими и физическими методами, например с масс-спектрометрией, ИК-, УФ-спектроскопией и др.

5. Капиллярный электрофорез. Капиллярный электрофорез – это метод анализа сложных смесей, использующий электрокинетические явления – электромиграцию ионов и других заряженных частиц и электроосмос – для разделения и определения компонентов. Эти явления возникают в растворах при помещении их в электрическое поле, преимущественно, высокого напряжения. Если раствор находится в тонком капилляре, например, в кварцевом, то электрическое поле, наложенное вдоль капилляра, вызывает в нем движение заряженных частиц и пассивный поток жидкости, в результате чего проба разделяется на индивидуальные компоненты, так как параметры электромиграции специфичны для каждого сорта заряженных частиц. В то же время, возмущающие факторы, как то: диффузионные, сорбционные, конвекционные, гравитационные и т.п., в капилляре существенно ослаблены, благодаря чему достигаются рекордные эффективности разделений.

Система капиллярного электрофореза "Капель" предназначена для количественного и качественного определения состава проб веществ в водных и водно-органических растворах методом капиллярного электрофореза.

Метод капиллярного электрофореза с успехом применяется для анализа разнообразных веществ и объектов: катионов металлов, неорганических и органических анионов, аминокислот, витаминов, наркотиков, пигментов и красителей, белков, пептидов, анализа фармпрепаратов и пищевых продуктов. А также для контроля качества вод и напитков, технологического контроля производства, входного контроля сырья, в криминалистике, медицине, биохимии, в том числе, для целей расшифровки генетического кода живых организмов и т.д.

Мы перечислили основные виды анализа физико-химических свойств веществ, у всех у них есть свои недостатки и достоинства. Мы же хотели провести анализ стиральных порошков используя рентгенофлуоресцентный спектрометр.

**2. Рентгенофлуоресцентный анализ**

**2.1 История создания РФА**

8 ноября 1895 года Вильгельм Конрад Рентген - профессор университета баварского города Вюрцбурга на юге Германии совершенно неожиданно сделал открытие, принесшее ему мировую известность. 27 ноября того же года шведский изобретатель и промышленник Альфред Бернхард Нобель подписал в Париже завещание. Этим судьбоносным событиям довелось встретиться через пять лет. Первую в истории Нобелевскую премию по физике (1901 г.) присудили 56-летнему В.Рентгену за сделанное пятью годами ранее открытие лучей, которые носят его имя (сам ученый назвал их Х-лучами). К тому времени Рентген был известным ученым, профессором Мюнхенского университета и директором Физического института.

Слово "рентген" уже стало нарицательным, тем не менее, история открытия рентгеновских лучей, условия и методы работы их первооткрывателя и последующие открытия продолжают интересовать многих. Историки науки установили, что излучение, возникающее в катодно-лучевой трубке, многократно наблюдалось прежде, до открытия Рентгена. То есть Рентген был не первым ученым мира, который исследовал так называемые катодные лучи. Во второй половине XIX в. катодные трубки были во всех крупных физических лабораториях, и очень странно, что до Рентгена никто не замечал этих лучей. Еще в 1876 - 1880 гг. Эуген Гольдштейн изучал катодные лучи и наблюдал свечение некоторых солей.

Десять лет спустя, Томсон, проводя свои опыты с катодными лучами, также заметил, что стекло, помещенное более чем в метре от трубки, фосфоресцирует. Однако он не обратил на это должного внимания. Физики того времени по опыту хорошо знали, что около работающей катодной трубки нельзя оставлять фотоматериалы, ибо они засвечиваются. Например, в 1890 году в Америке был случайно получен рентгеновский снимок лабораторных предметов. А за 11 лет до Рентгена директор Бакинского реального училища Евгений Каменский описал лучи, обладающие фотохимическим действием. Секретарем Бакинского фотографического кружка Мишона производились даже опыты в области фотографии, аналогичные рентгеновским. К сожалению, опубликовано сообщение об этом было только в 1896 году в журнале "Природа и люди" N28. За 10 лет до опубликования открытия Рентгеном разрядами в вакуумных трубках начал интересоваться русский профессор Иван Павлович Пулюй. Он заметил, что эти лучи проникают через непрозрачные предметы и засвечивают фотопластинки. В 1890 году им были получены фотографии скелета лягушки и детской руки и даже опубликованы в европейских журналах. Однако дальнейшим изучением лучей он не занимался. Но факт остаётся фактом - известия об Х-лучах начали появляться еще за 10 лет до открытия Рентгена.

Эти и некоторые другие сообщения свидетельствуют о том, что ученые находились на пороге открытия. Последний, решающий шаг был сделан Рентгеном в 1895 г. Профессору Вильгельму Конраду Рентгену уже минуло 50 лет, когда он совершил свое открытие. Рентген сразу же поставил серию экспериментов и подробнейшим образом описал свойства вновь открытых лучей. Потому именно Вильгельм Конрад Рентген (1845-1923) вошел в историю, как первооткрыватель. Было это так...

Занимаясь исследованиями электрического разряда в стеклянных вакуумных трубках Крукса используя искровой индуктор с прерывателем, газоразрядную трубку и флуоресцирующий экран, Вильгельм Рентген заметил странное свечение кристаллов, лежавших на лабораторном столе. Он затемнил комнату и обернул газоразрядную трубку плотной непрозрачной черной бумагой. И тогда, к своему удивлению, он продолжал наблюдать бледно-зеленое свечение стоявшей неподалеку бумажной ширмочки, покрытой платиносинеродистым барием. Тщательнейшим образом проанализировав и устранив возможные причины ошибок Рентген установил, что свечение появлялось всякий раз, когда он включал трубку Крукса, что источником излучения является именно трубка, а не какая-нибудь другая часть цепи и что экран флуоресцировал даже на расстоянии почти двух метров от трубки, что намного превосходило возможности короткодействующих катодных лучей. Тень, которую отбрасывала на флуоресцирующий экран индукционная катушка, необходимая для создания разряда высокого напряжения, навела Рентгена на мысль об исследовании проникающей способности Х-лучей в различных материалах. Он обнаружил, что Х-лучи могут проникать почти во все предметы на различную глубину, зависящую от толщины предмета и плотности вещества. Натолкнувшись на неизвестное явление, ученый на протяжении семи недель в полном одиночестве работал в одной из комнат своей лаборатории, изучая свойства Х-лучей. Он велел приносить себе пищу в университет и поставить там кровать, чтобы избежать сколько-нибудь значительных перерывов в работе. Только в конце своего "одиночества" он приоткрыл тайну, сделав снимок в Х-лучах руки своей жены Берты с обручальным кольцом, показанный наряду с другими снимками в сообщении 28 декабря 1895 г.

Тридцатистраничный отчет Рентгена был озаглавлен "О новом виде лучей. Предварительное сообщение". Последние два слова выглядят, право же, лишними: по своему содержанию рукопись была куда весомее многих объемистых научных фолиантов. Ее вскоре издадут отдельной брошюрой, переведут на многие европейские языки. Очевидцев открытия не было. Сам Рентген не рассказывал об истоках опыта. Довольно замкнутый по натуре, он не любил репортеров. И сделал едва ли не единственное в жизни исключение, дав в самом начале 1896 г. интервью одной из парижских газет.

Счастье, явившееся столь неожиданно, ''великий жребий'', как позднее сказал Рентген, который ему выпал, он хотел заслужить как исследователь, представив совершенно безупречные результаты и еще около двух лет продолжал исследовать свойства лучей. В 1895-97 опубликовал 3 работы, содержавшие анализ свойств нового излучения, причем изучил его настолько основательно, что понадобилось более 10 лет, чтобы добавить что-либо к его выводам. "Впоследствии Рентгену не пришлось отказываться ни от одного слова, что было в его первых сообщениях", - писал немецкий физик Арнольд Зоммерфельд. Да и конструкции первых рентгеновских трубок в основных чертах сохранились до нашего времени…

По-видимому, первым открытие Рентгена в коммерческих целях применил Т.Эдисон: в мае 1896 г. он в Нью-Йорке организовал выставку, где желающие могли разглядывать на экране изображение своих конечностей в рентгеновских лучах. Но после того как его помощник умер от ожогов Х-лучами, Эдисон прекратил все опыты с ними. Однако, несмотря на очевидную опасность, работы с новыми лучами, расширяясь и углубляясь, продолжались.

Свойства рентгеновского излучения и эффекты его взаимодействия с веществом, на которых основаны прочно вошедшие в лабораторную практику методы рентгено-спектрального, рентгено-флуоресцентного (РФА) и рентгено-дифракционного (XRD) анализа, были открыты намного позднее.

Этот факт подчеркивает глобальность научных следствий открытия X-лучей. Их свойства раскрывались постепенно, на протяжении десятилетий, до настоящего времени. История последующих открытий заслуживает не меньшего внимания, поскольку мировые достижения в применении X-лучей обязаны изучению их свойств.

Сразу же после открытия Рентгена среди физиков возник старый спор, который в то время сопутствовал открытию любого вида излучения. Одни считали, что эти лучи представляют собой разновидность электромагнитного излучения вроде света, тогда как другие полагали, что они состоят из частиц. Сам Рентген не мог объяснить происхождение X-лучей, равно как и установить их волновую природу. Он не признавал существование электронов. А ведь именно их торможение в веществе, как мы знаем сейчас, вызывает электромагнитные волны с короткой длиной (меньшей, чем у ультрафиолетового света).

В 1899 г. нидерландские физики Г. Хага и К. X. Винд пропустили пучок рентгеновских лучей через узкую щель и обнаружили слабый дифракционный эффект. Отсюда они сделали вывод о волновой природе рентгеновских лучей и оценили длину волны этого излучения: она была порядка одного ангстрема (одной стомиллионной сантиметра). Для сравнения укажем, что видимый свет имеет длину волны порядка нескольких тысяч ангстрем.

В 1904 г. английский физик Чарлз Баркла занялся проверкой гипотезы английского физика Стокса о том, что если рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами, то они должны поляризоваться, причем поляризация должна зависеть от способа их образования в катодной трубке. Эксперимент, поставленный Барклом, подтвердил, что рентгеновские лучи представляют собой колебания электромагнитных волн, возникающих в результате торможения электронов, которые ударяют в анод рентгеновской трубки. Поляризация действительно была обнаружена, и это было воспринято как серьезный аргумент в пользу волновой природы рентгеновских лучей.

В то же самое время, однако, выявились и некоторые факты, свидетельствующие о корпускулярном характере рентгеновских лучей. В 1908 г. Уильям Генри Брэгг исследовал процесс возникновения заряженных частиц под действием рентгеновского излечения. Он, в частности, наблюдал возникновение при этом потока электронов, на основании чего сделал вывод, что рентгеновские лучи представляют собой поток частиц, ибо подобный эффект могут вызвать только частицы. Эти опыты склонили чашу весов в сторону корпускулярной теории, и такое положение сохранилось до 1912 г., когда неожиданно было представлено блестящее доказательство волновых свойств рентгеновских лучей.

В Мюнхенском университете, где продолжал работать Рентген, Макс фон Лауэ исследовал явления дифракции. Лауэ пришел к мысли, что расстояние между атомами в кристаллических решетках - того же порядка, что и предполагаемая длина волны рентгеновских лучей. В этом случае при прохождении лучей через кристалл должно было бы наблюдаться явление дифракции. После некоторых экспериментов удалось получить фотографии сложных дифракционных картин, которые окончательно убедили ученый мир в волновых свойствах рентгеновских лучей. В последствии Макс фон Лауэ разработал теорию интерференции Х-лучей на кристаллах, предложив использовать кристаллы в качестве дифракционных решеток. В том же 1912 г. эта теория интерференции получила экспериментальное подтверждение в опытах В.Фридриха и П.Книппинга.

В 1913 г. Вильям Лоренс Брэгг (сын У.Г.Брэгга) и независимо русский кристаллограф Георгий Викторович Вульф вывели формулу, описывающую условия интерференционного отражения рентгеновских лучей от кристаллов (формула Брэгга - Вульфа). Указанная формула, связывающая длину волны рентгеновского излучения с периодом кристаллической решетки кристалла, позволяет, с одной стороны, используя рентгеновские лучи определенной длины волны, исследовать структуру вещества, а с другой - используя такие кристаллы, как поваренная соль, структура которой известна, можно исследовать сами рентгеновские лучи. Обширные эксперименты такого рода, проведенные отцом и сыном Брэггами, положили начало рентгеноструктурному анализу.

Споры того времени вокруг квантовой или волновой природы рентгеновских лучей прекратились с открытием Артура Комптона. Он обнаружил эффект (эффект Комптона): падающий рентгеновский луч выбивает электрон из атома и рассеивается с потерей энергии, подтверждая тем самым, что рентгеновские лучи, как и видимый свет, иногда действуют как частицы. В 1908 г. Уильям Генри Брэгг, как отмечалось ранее, фиксировал возникновение электрического тока под действием Х-лучей, но не мог обнаружить потерю энергии излучения, поскольку тогда еще не было инструментов детельного изучения рентгеновских спектров. Поэтому считается, что именно выводы Комптона убедили ученых и в проявлении корпускулярных свойств Х-лучей. С того времени рентгеновскому излучению присвоен квантово-волнового дуализм.

Другое направление исследований рентгеновского излучения берет начало в опытах Чарлза Барклы. В 1897 г. было замечено, что под воздействием рентгеновских лучей, падающих на вещество - неважно, на твердое тело, жидкость или газ, - возникает вторичное излучение. В 1903 г. Баркла опубликовал свои первые результаты по вторичному излучению, которое, как он считал, было вызвано исключительно рассеянием первичного луча. Установленный им эффект, что интенсивность рассеяния увеличивается пропорционально атомному весу вещества, на котором происходит рассеяние, придал вес электронной теории материи, еще не полностью тогда признанной. Дальнейшие наблюдения, выполненные Чарлзом Барклой показали, что в случае более тяжелых элементов вторичное излучение на самом деле состоит из двух компонент: таких же рентгеновских лучей, что и первичное излучение, и менее проникающего - более "мягкого", излучения, которое испускается рассеивающим веществом. Причем проникающая сила мягкого излучения увеличивалась согласно положению, занимаемому излучающим элементом в периодической таблице. Это излучение в 1906 г. Баркла назвал характеристическим, потому что проникающая способность зависела от характера излучающего вещества. Генри Мозли позднее воспользовался этим результатом чтобы установить смысл атомного номера элемента (число единиц заряда ядра). Это стало важным шагом к пониманию строения атомного ядра.

Важность открытия характеристического излучения стала ясной через десять лет, после того как отец и сын Брэгги показали возможность исследования рентгеновских спектров с помощью кристаллов с известным строением. Используя методику экспериментов, предложенную Брэггами, в 1911 г. Баркла показал, что характеристическое излучение тяжелых элементов бывает двух типов: коротковолновое, которое он назвал K-излучением, и длинноволновое, названное им L-излучением. Эти эксперименты фактически стали началом рентгеновской спектроскопии. П Ценный вклад в эту область внесли французский физик Морис де Бройль (старший брат Луи де Бройля) и английский физик Генри Мозли, который первым начал исследовать спектры рентгеновского излучения химических элементов, заложив основу рентгеноспектрального анализа. На практике эти открытия в то время использовали только для получения рентгеновских лучей с определенными свойствами, что было необходимо для рентгеноструктурного анализа.

Но само происхождение рентгеновских спектров элементов в то время не удавалось объяснить теоретически. Такое положение сохранялось до идеи Нильса Бора о квантовой модели атома, которая объяснила происхождение характеристического рентгеновского излучения квантовыми переходами электронов с внешних оболочек атома на внутренние с выделением рентгеновских квантов. Далее последовало открытие Мозли - закон Мозли, связавший частоту спектральных линий с порядковым номером излучающего элемента в периодической таблице Менделеева. Мозли показал, что характеристическое рентгеновское излучение создается внутренними электронами (находящимися вблизи ядра) атома и что оно дает информацию о внутренних электронах атома, как обычный свет о внешних электронах. Пр Генри Мозли было всего лишь 26 лет, когда он в 1913 г. опубликовал результаты своих экспериментов, подтвердив ими предположение голландского исследователя Антониуса ван дер Брука о равенстве заряда ядра атома порядковому номеру соответствующего элемента в периодической системе. Этот труд навеки вписал имя Генри Мозли в историю науки.

Мозли считал, что его метод исследования имеет большое будущее, поскольку "он способен привести к открытию еще неизвестных элементов, так как положение соответствующих им характеристических линий рентгеновского излучения можно предсказать заранее". Мозли для практического подтверждения своих идей проводил поиск предсказанных, но не открытых элементов. Он пытался обнаружить с помощью рентгеновских спектров природных объектов элемент номер 72, чья клетка пустовала тогда в таблице элементов слева от тантала (уже открытого к тому времени). Но только спустя 8 лет спектроскопист А.Довийе в 1922 г., используя более совершенную аппаратуру для рентгеноспектрального анализа, обнаружил новый элемент 72 (гафний) в тех же образцах, которые ранее исследовал Мозли. Другим элементом, обнаруженным в природе с помощью рентгеноспектрального анализа, стал рений (открыт супругами Ноддак в 1925 г.). Гафний и Рений оказались последними по времени открытия стабильными химическими элементами на Земле. Характеристический рентгеновский спектр стал "визитной карточкой" элемента.

Работа по развитию техники рентгеноспектрального анализа была продолжена шведским физиком-экспериментатором Карлом Манне Георгом Сигбаном. Он разработал новые методы получения детальных рентгеновских спектров и исследовал рентгеновские спектры почти всех химических элементов. Это позволило получить исчерпывающие данные о структуре электронных оболочек атомов. Сигбан изготовил дифракционную решетку для исследования длинноволнового рентгеновского излечения. Тем самым он ликвидировал пробел между жестким (коротковолновым) рентгеновским излучением, которое исследуется с помощью кристаллических решеток, и оптическим ультрафиолетовым излучением, исследуемым с помощью обычной оптической дифракционной решетки. Исследования шведского ученого показали как дополняются электронные оболочки атома при переходе от более легких элементов к тяжелым. Его наблюдения позволили определить, сколько электронов находится в соответствующей оболочке того или иного элемента.

Случилось так, что 57 лет спустя Нобелевская премия была вручена Каю Сигбану - сыну Карла Сигбана. Увлекаясь с раннего возраста физикой, Сигбан также занялся исследованием рентгеновского излечения, в частности изучением электронов, выбиваемых рентгеновскими лучами из вещества. В 1951 г, будучи профессором, молодой шведский ученый положил начало новому методу - электронной спектроскопии и использовал его для химического анализа. Основная заслуга этого исследователя состоит в том, что он сконструировал прибор для исследования энергетических спектров электронов, выбиваемых из атомов рентгеновскими лучами. Разработанный им рентгеновский электронный спектрометр оказался исключительно ценным прибором для современной химии. Максимумы электронных спектров соответствуют энергиям связи электронов на внутренних оболочках атомов, что дает возможность исследовать структуру молекул. Метод отличается высокой чувствительностью, что позволяет ограничиваться для анализа поверхностным слоем вещества толщиной не более 50-100 ангстрем. Это дает возможность исследовать процессы коррозии, адсорбции и другие поверхностные химические явления. Приборы для электронной спектроскопии являются непременной составной частью оснащения современной исследовательской лаборатории.

* 1. **Принцип действия**

Здесь мы хотим описать в чем заключается смысл рентгеновской флуоресценции и чем данный метод отличается от других видов анализа. П Когда атомы образца облучаются фотонами с высокой энергией - возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, это вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом. Как следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются "дырки" - вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны. Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона - этот феномен и называется "флуоресценция''. Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением.

Различные электронные орбитали обозначаются K,L,M и.т.д., где К - орбиталь, ближайшая к ядру. Каждой орбитали электрона в атоме каждого элемента соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона.

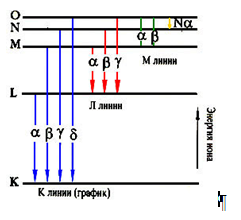


Рис. 1

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой E = E1-E2 = hc/l , где E1 и E2 - энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона, h - постоянная Планка, с - скорость света, l - длина волны испускаемого(вторичного) фотона. Таким образом длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность элементного анализа вещества: определение количества атомов каждого элемента, входящего в состав образца. П Источником возбуждающего (первичного) излучения высокой энергии является рентгеновская трубка, питаемая высокостабильным генератором высокого напряжения. Механизм возникновения первичного излучения похож на механизм флуоресценции, за исключением того, что возбуждение материала анода трубки происходит при его бомбардировке электронами высоких энергий, а не рентгеновским излучением, как при флуоресценции. Спектральный состав излучения трубки зависит от выбора материала анода. Для большинства областей применения оптимальным является родиевый анод, хотя другие материалы, например молибден, хром или золото, могут быть предпочтительнее в определенных случаях.

При проведении анализа все элементы, присутствующие в образце, одновременно излучают фотоны характеристической флуоресценции. Для изучения концентрации какого-либо элемента в образце необходимо из общего потока излучения, поступающего от пробы, выделить излучение такой длины волны, которая является характеристической для исследуемого элемента. Это достигается разложением суммарного потока излучения, поступающего от пробы, по длинам волн и получением спектра. Спектром называется кривая, описывающая зависимость интенсивности излучения от длины волны. Для разложения излучения в спектр (выделения различных длин волн) используются кристалл-анализаторы с кристаллическим плоскостями, параллельными поверхности и имеющими межплоскостное расстояние d.

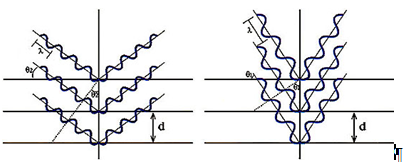


Рис.2

Если излучение с длиной волны l падает на кристалл под углом q , дифракция возникнет только если расстояния, проходимые фотонами при отражении от соседних кристаллических плоскостей, отличаются на целое число (n) длин волн. С изменением угла q при вращении кристалла по отношению к потоку излучения, дифракция будет возникать последовательно для различных длин волн в соответствии с законом Брэгга: nl = 2d sinq. Угловое положение (q) кристалла-анализатора задается компьютером в зависимости от длины волны, которую нужно выделить из спектра для анализа требуемого элемента. Выделенное излучение поступает в детектор рентгеновского излучения для измерения интенсивности. Интенсивностью называется число фотонов, поступающее за единицу времени. П Так как разделение пиков рентгеновской флуоресценции зависит от соотношения длины волны и межплоскостного расстояния (d), для увеличения селективности и чувствительности аппаратуры, измерение спектра исследуемой пробы в широком диапазоне энергий производят с помощью нескольких кристалл-анализаторов из различных материалов. П Монокристаллы, такие как германий, фторид лития, антимонид индия являются идеальными анализаторами для излучения многих элементов. В последнее время, многослойные синтетические покрытия используются для увеличения чувствительности при анализе легких элементов. Детектирование флуоресцентного излучения основано на преобразовании энергии флуоресценции в импульсы напряжения определенной амплитуды. П пп ло Существуют разные типы детекторов. Для относительно больших длин волн при анализе легких элементов используются наполненные газом пропорциональные детекторы. Их действие основано на ионизации газа излучением и измерении числа электрических импульсов, прошедших через ионизированный газ. Для коротких длин волн (тяжелые элементы) применяются сцинтилляционные детекторы, в которых измеряется ток фотоэлемента, чувствительного к светимости специального вещества - сцинтиллятора (NaI/Tl) при попадания на него рентгеновского излучения. П Чем больше атомов определенного типа в образце, тем больше импульсов регистрирутся детектором.

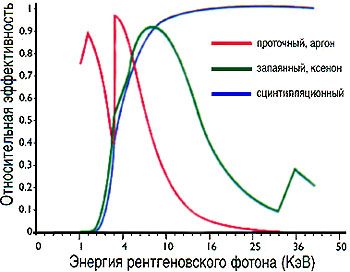


Рис.3

Счетная электроника фиксирует число импульсов поступающих от детекторов и энергетические уровни соответствующие амплитудам. Современное качество анализирующей техники (усилители и анализаторы импульсов) позволяет во многих случаях получить удовлетворяющую большинство пользователей статистическую погрешность измерений за время всего за 2 секунды. Большее время счета требуется для легких элементов которые излучают относительно небольшое число фотонов с малыми энергиями, либо для анализа элементов с концентрациями близкими к пределу обнаружения.

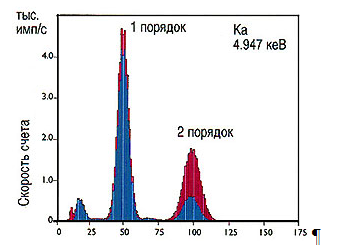


Рис.4

Анализ и обработка результатов измерений проводится в автоматическом режиме. Для этого разработаны методики анализа многих элементов для различных типов веществ. Методики реализованы в виде компьютерных программ. Во время измерения компьютер управляет всеми узлами спектрометра в соответствии с заданной программой анализа. Современный уровень надежности оборудования и устройство автоматической подачи образцов позволяют выполнять анализ непрерывно круглосуточно без участия оператора. По окончании измерений компьютер выполняет расчет концентраций. Результаты анализа передаются электронными средствами связи автоматически по указанным адресам, либо накапливаются в базе данных измерений для дальнейшей обработки.

Существует два типа рентгенофлуоресцентных спектрометров в которых выделение характеристического излучения происходит с помощью кристаллов-анализаторов. Такие спетрометры называются "спектрометры волновой дисперсии". Среди них различают спектрометры последовательного действия и квантометры. Спектрометры последовательного действия ("со сканирующим каналом"):

На таких спектрометрах осуществляется последовательное выделение каждой характеристической линии рентгеновского излучения любого числа элементов с помощью движущегося кристалла-анализатора и высокоточного гониометра (прибора для измерения углов), сопряженного с устройством вращения, управляемого компьютером.

Преимущества приборов последовательного действия:

• Универсальность: определение любого числа элементов.• Оптимальные условия измерения программируются для каждого элемента.• Очень высокая чувствительность, низкие уровни детектирования.

Квантометры (спектрометры с фиксированными "каналами")

С помощью квантометров осуществляются параллельные измерения. Интенсивности характеристического излучения элементов измеряются одновременно благодаря использованию нескольких настроенных фиксированных "каналов" расположенных вокруг образца. Фактически каждый из них является отдельным спектрометром с кисталл-анализатором и детектором, настроенными на прием определенной длины волны одного элемента.

Преимущества квантометров:• Высочайшая скорость анализа при использовании для поточного контроля качества в индустрии.• Малое количество движущихся частей, прекрасная надежность в условиях промышленного предприятия.

**2.3 Область применения РФА**

Современные лаборатории РФА используют новейшие спектрометры, предназначенные для многоэлементного анализа веществ различного происхождения и агрегатного состояния. В основном, это оборудование широко известных мировых производителей рентгеновской аналитической техники. Комплекс лаборатории РФА анализа обычно состоит из устройств пробоподготовки, аналитического инструмента - спектрометра, и программного обеспечения для управления анализом и обработки результатов. За последнее десятилетие достижения в области программного обеспечения для РФА анализа позволяют решать такие задачи, которые не были доступны еще недавно. Потому программному обеспечению принадлежит большая часть аналитических успехов.

Итак, какие же задачи можно решить при помощи РФА?

Одной из наиболее сложных областей применения РФА является анализ горных пород, руд и продуктов их переработки. Это связано с особенностями этих материалов: в них присутствует множество элементов в диапазоне чувствительности РФА (от 0.0001 до 99%). Многие элементы имеют взаимное концентрационное влияние при анализе, и при этом необходимо их отдельное определение с требуемой точностью. Наиболее простыми объектами РФА (в методическом смысле) являются преимущественно гомогенные материалы техногенного происхождения, состоящие из небольшого числа элементов. К ним относятся металлы, стекла, жидкости.

Анализ таких материалов, как правило, не вызывает затруднений в лабораториях, традиционно работающих с более сложными объектами. Лаборатория выполняет количественный, полуколичественный, качественный анализ любых твердых, порошкообразных, жидких и пластичных неорганических объектов. При этом определяются элементы с порядкового номера 8 (кислород) - до 92 (уран), при их концентрации в интервале от 1-5 ppm до 100%.

В лаборатории разработаны методики, которые являются основой аналитического процесса и предназначены для анализа макро и микроэлементов. Методики реализованы как программно - аппаратные пакеты, которые применяются для количественного анализа минеральных материалов. В калибровках использовано более 200 межгосударственных, российских и отраслевых стандартных образцов химического состава, благодаря которым выполняется анализ до 60 элементов, если их концентрация находится в рабочем диапазоне метода РФА. На ряду с новейшими методами подготовки проб к анализу (индукционное плавление), это обеспечивает универсальность аналитического процесса для разнообразных типов горных пород и руд и делает возможным рутинный высокопроизводительный анализ.

Такие лаборатории предлагают комплексное исследование материалов, обозначив отдельно несколько основных, наиболее востребованных видов аналитических работ:

"Силикатный анализ". Определяемые компоненты: Na2O, MgO, Al2O3, SiO2, P2O5, S, K2O, CaO, TiO2, MnO, Fe2O3, ППП. Обычно этот вид анализа требует определения всех элементов макросостава. Тому две причины: 1) одиним из явных признаков качества результатов является сумма компонентов, полученная при анализе. Считается нормальным, если она находится в пределах от 98.5 до 100.5%. 2) Современные алгоритмы вычисления концентраций используют всю доступную, желательно наиболее полную, информацию о макрокомпонентном составе пробы. Поэтому, требуя от лаборатории РФА определения не полного набора компонентов "силикатного анализа".

Другой весьма востребованный вид работ:

"Анализ микроэлементов". Пример определяемых компонентов: Cr, Sc, V, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Ba, Th, U, Ga, Cl. Здесь находится куда больше свобод у потребителя результатов, но как всегда - грамотная постановка аналитической задачи - половина успешного анализа. Набор элементов можно менять в широких пределах, отказываясь от ненужных и добавляя требуемые. Здесь следует учитывать, что лаборатории, оснащенные рентгеновскими спектрометрами последовательного действия, могут определять произвольный набор элементов, но при этом, расширение набора определяемых элементов влечет увеличение продолжительности анализа, что сказывается на стоимости. А лаборатории, оснащенные квантометрами (многоканальными спектрометрами) и энергодисперсионными спектрометрами, определяют все заданные элементы одновременно без дополнительных затрат времени на любой следующий элемент, включенный в программу анализа, но при этом многие элементы не могут быть проанализированы из-за конструкционных особенностей таких приборов. Практика современного оснащения РФА лабораторий (покупка приборов) показывает, что исследовательские организации отдают предпочтение последовательным спектрометрам по причине их универсальности, а лаборатории промышленных предприятий - квантометрам из-за их производительности.

Еще один из видов анализа методом РФА, который часто используется:

"Обзорный полуколичественный анализ" Применяется для исследования объектов различного происхождения. Определяются все элементы c погрешностью 10-20 отн.% при содержании 0.05%-100%. Востребованность такого анализа связана с необходимостью изучения состава единичных проб, для которых нет готовых методик анализа. На практике такая задача регулярно встречается т.к. нет смысла организовывать методические работы продолжительностью в несколько дней чтобы выполнить анализ одной пробы за несколько минут и никогда более не вернуться к использованию созданной методики. Выход из этой ситуации найден в применении специального программного обеспечения и способа измерений, которые позволяют получать надежные результаты анализа любых материалов без использования стандартных образцов. Естественно, качество результатов такого анализа не вписывается в понятие о высокой точности, но его вполне достаточно для решения многих производственных задач. Примеры таких задач - разбраковка металлического лома, преддобычная разметка продуктивности горных выработок, определение главных компонентов неизвестных веществ, сопоставление состава нескольких проб.

Скорость получения результатов. Современное оборудование лаборатории обеспечивает при анализе 20-и элементов в каждой пробе (пробы разные по составу) производительность до 100 проб в сутки. При анализе до 5 элементов в каждой пробе (при условии подобия материала проб), производительность оборудования возрастает до 700 проб в сутки. В остальном скорость получения конечных результатов анализа зависит от возможности своевременного выполнения вспомогательных процедур: определение потерь при прокаливании, изготовление препаратов из материала проб и пр. В правильных лабораториях достигнут наилучший баланс между временем измерений пробы в спектрометре и продолжительностью вспомогательных процедур. Это является основой высочайшей производительности метода РФА.

Некоторые современные лаборатории РФА предлагают новые возможности эффективного аналитического сервиса: Анализ "On-Line".- Это высокоэкспрессные аналитические испытания, когда результаты анализа доставляются заказчику современными средствами связи в течение 10-30 минут с момента поступления пробы (образца), что имеет особое значение при контроле процессов переработки, при выполнении тестов входящего сырья, выборочном контроле продукции, измерении концентраций экологически-опасных элементов.

В этой части обзора мы рассказали лишь о нескольких весьма востребованных приложениях метода РФА. На самом деле, нет областей промышленности, в которых данный метод еще не нашел своего применения. Его универсальность связана с возможностью создания методик требуемой точности для определения широкого круга элементов в самых разнообразных объектах.

Некоторые аналитические задачи, легко решенные при использовании современного РФА оборудования:

* Массовый анализ горных пород и руд
* Экспрессное определение состава продуктов обогащения руд
* Определение 10 элементов в легированных сталях
* Анализ археологических объектов (монет, серьг, колец, шлаков, костей)
* Полуколичественный экспресс анализ шлифованных образцов горных пород
* Количественное определение бора в стеклоподобных веществах
* Определение Ge(2-5000ppm) в углях и их золах
* Определение Re(0.6-10ppm) в кислых электролизных растворах
* Определение Sr (8-300ppm) в биологических объектах (зубы, кости)
* Определение редкоземельных элементов в модельных материалах для захоронения высокоактивных отходов
* Определение драг. металлов в продуктах переработки плат электроники
* Определение Pb,Cu,Zn,Cl в листве деревьев
* Определение P,Cl,Ca,Fe в продукции предприятий быстрого обслуживания
* Определение характеристических элементов в косметической продукции
* Определение тяжелых металлов в золах мусоросжигательных заводов
* Определение состава продуктов переработки оленьих рогов
* Определение состава накипи в высокотемпературных продуктопроводах
* Прямое экспресс определение зольности углей без сжигания и прокаливания
* Определение состава золошлаковых отходов ТЭЦ
* Высокоточный анализ макрокомпонентов горных пород
* Идентификация драгоценных камней и сплавов
* Исследование состава строительных метериалов на предмет соответствия ГОСТ
* Химическое картирование горных выработок полевошпатового сырья
* Экспресс анализ осадков при электролитической очистке воды
* Анализ примесей в металлах
* Определение марок сплавов
* Идентификация минеральных видов из микронавесок вещества
* Обнаружение отклонений в технологических процессов по сотаву промежуточных продуктов

Из всего вышесказанного следует, что рентгенофлуоресцентный анализ, благодаря своим свойствам, достаточно эффективен не только в современных лабораториях, но и для применения в промышленных масштабах.

**3.Эксперимент**

**3.1 Цель**

Как мы уже писали, ещё лет 10-15 назад название используемых стиральных порошков можно было легко перечислить: Астра, Эра, Лотос, так как их набор не отличался большим разнообразием. Сегодня химическая индустрия предлагает нам широкий спектр разнообразных по составу, по воздействию, по свойствам синтетических моющих средств. Реклама насыщена подобного рода информацией, но обычному человеку крайне сложно сориентироваться в столь богатом разнообразии предлагаемых средств. Основным показателем качества стиральных порошков является способность хорошо отстирывать загрязнения, что поддается строгим измерениям. Кроме моющего действия исследуют так же и состав стирального порошка: определяют количество фосфатов, ПАВ, пыли и т.д.

Понятно что мы не будем изучать все тоже наличие фосфатов и активных веществ, поскольку если на стиральных порошках пишут что они соответствуют ГОСТ, значит это действительно так. Мы хотим узнать из каких именно веществ состоит порошок, т.е. определить первоначальный набор компонентов, необходимый для создания стирального порошка.

Предлагаемое исследование проводится средствами не доступными любому потребителю. Исследование затрагивает самые популярные в нашем городе средства, а значит интересно многим слоям населения. Результаты работы позволят выявить состав СМС, а значит служит целям выявления истины.

Конечно же необходимо сказать об актуальности нашего исследования. Невероятное разнообразие стиральных порошков, продающихся сейчас в магазинах и на оптовых рынках по всей России, а также массированная реклама этих товаров по телевизору, ставят в тупик рядового потребителя. Многие хозяйки заботясь о чистоте своего дома, даже и не подозревают какой вред наносят окружающей среде. И можно надеяться что наша работа прольет свет о составе стирального порошка. Результаты, которые будут получены в ходе исследования, имеют важное практическое значение.

Итак, цель моей работы: определить состав стирального порошка.

**3.2 Задачи**

1. Изучить литературу по данной теме.

2. Разработать методику исследования состава стиральных порошков.

3. Выявить химический состав стирального порошка.

Что же конкретно мы собираемся сделать? В магазине бытовой химии мы купили 9 стиральных порошков:

1) Биолан:

- стоимость: 55,4 руб/кг;

- соответствует ГОСТ Р 52488-2005;

- пригоден для ручной и машинной стирки;

- изготовитель: ОАО «Нэфис Косметикс» Россия, г. Казань;

- состав: 5-15% фосфаты, 5-15% анионные ПАВ, оптический отбеливатель, ароматизирующая добавка.

2) Миф:

- стоимость: 64,75 руб/кг;

- соответствует ТУ 2381-046-00204300-95;

- пригоден для машиной стирки;

- изготовитель: ООО «Проктер энд Гэмбл-Новомосковск», Россия, Тульская обл., г. Новомосковск;

- состав: 5-15% анионные ПАВ, 5-15% фосфаты, меньше 5% неиогенные ПАВ, меньше 5% кислородосодержащие отбеливатели, поликарбоксилаты, энзимы, оптический отбеливатель, отдушка.

3) Аистенок (содержит натуральные активные вещества):

- стоимость: 81,0 руб/кг;

- соответствует ТУ 9144-018-00335215-99;

- пригоден для машинной и ручной стирки;

- изготовитель: ЗАО «Аист», Россия, г. Санкт-Петербург;

- состав: 5-15% мыло на натуральной основе, 5-15 % кислородосодержащий отбеливатель, 5-15% фосфаты, меньше 5% неионогенных ПАВ, силикат натрия, поликарбоксилаты, активные добавки для удаления пятен, оптический отбеливатель, пенорегулятор, фосфонаты, ароматические добавки.

4) Losk:

- стоимость: 65,30 руб/кг;

- соответствует ТУ 2381-001-04831040-94;

- пригоден для машинной и ручной стирки;

- изготовитель: ООО «Хенкель-Юг» Россия, Саратовская обл, г. Энгельс

- состав: меньше 5% неионогенных ПАВ , меньше 5% фосфонаты, меньше 5% поликарбоксилаты, 5-15% кислородосодержащий отбеливатель, 15-30% анионные ПАВ, энзимы, оптический отбеливатель, отдушка.

5) Пемос:

- стоимость: 45,40 руб/кг;

- соответствует ТУ 2381-034-04643752-2004;

- пригоден для машинной и ручной стирки;

- изготовитель: ООО «Хенкель-Юг» Россия, Саратовская обл, г. Энгельс;

- состав: меньше 5% поликарбоксилаты, 5-15% анионные ПАВ, оптический отбеливатель, отдушка.

6) Tide:

- стоимость: 95,30 руб/кг;

- соответствует ТУ 2381-066-00204300-97;

- пригоден для машиной стирки;

- изготовитель: ООО «Проктер энд Гэмбл-Новомосковск», Россия, Тульская обл., г. Новомосковск;

- состав: 5-15% анионные ПАВ, 5-15% кислородосодержащий отбеливатель, меньше 5% ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и ее соли, меньше 5% неионогенных ПАВ, меньше 5% фосфаты, меньше 5% фосфонаты, меньше 5% поликарбоксилаты, меньше 5% цеолиты, оптические отбеливатели, энзимы, отдушка.

7) Зифа:

- стоимость: 48,0 руб/кг;

- соответствует ТУ 2381-042-00204872-99;

- пригоден для машиной и ручной стирки;

- изготовитель: ОАО «Сода» Россия, Башкортастан, г. Стерлитамак;

- состав: ПАВ, фосфаты, карбонаты и силикаты, оптические отбеливатели, сульфат натрия, отдушку.

8) Sorti:

- стоимость: 49,30 руб/кг;

- соответствует ГОСТ Р 52488-2005;

- пригоден для ручной стирки;

- изготовитель: ОАО «Нэфис Косметикс» Россия, г. Казань;

- состав: меньше 5% неионогенные ПАВ, меньше 5% кислородсодержащие отбеливатели, меньше 5% поликарбоксликаты, 5-15% анионные ПАВ, 5-15% фосфаты, энзимы, оптический отбеливатель.9) Neon (концентрированный порошок):

- стоимость: 268 руб/кг;

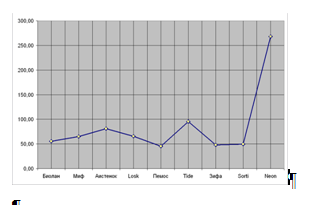
- соответствует ГОСТ 25644-96;

- пригоден для машиной стирки;

- изготовитель: Неон Корпоратион Пти Лтд. Австралия;

- состав: анионные и неиногенные ПАВ, триполифосфат натрия, карбонат натрия, силикат натрия, энзимы, КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза), оптический отбеливатель, отдушка, красители, кондуционер.

Построим диаграмму соответствия порошка и цены:



В лаборатории при помощи агатовой ступки мы довели каждый порошок до однородного состояния, измельчили все гранулы и провели анализ, при следующих условиях:

- прибор: EDX-800HS2

- атмосфера: воздух

- трубка: родиевая

- время: 200 сек

**3.3 Результаты**

Мы провели ренгенофлуоресцентный анализ, проверяя на элементы от кремния до урана. Вследствие чего, были получены такие результаты:

Таблица.1. Ренгенофлуоресцентный анализ

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Название элемента* | *Название стирального порошка и процентное содержание элемента* | | | | | | | | |
| Биолан | Миф | Аистенок | Losk | Пемос | Tide | Зифа | Sorti | Neon |
| **S** (сера) | 62,27 | 62,07 | 60,56 | 80,82 | 81,66 | 66,42 | 78,45 | 63,04 | 33,23 |
| **P** (фосфор) | 21,73 | 25,34 | 27,51 | 3,38 |  | 26,82 | 13,08 | 19,90 | 27,93 |
| **Si** (кремний) | 15,22 | 6,45 | 5,35 | 15,34 | 18,33 | 6,09 | 7,76 | 15,87 | 26,56 |
| **Ca** (кальций) | 0,76 |  |  |  |  | 0,65 | 0,69 | 0,89 | 2,19 |
| **K** (калий) |  | 6,12 | 6,56 |  |  |  |  |  |  |
| **Fe** (железо) |  |  |  |  |  |  |  | 0,27 |  |
| **Cu** (медь) |  |  |  | 0,44 |  |  |  |  |  |
| **Al**(алюминий) |  |  |  |  |  |  |  |  | 10,07 |

Полный анализ см. приложение 1.

К сожаления ввиду свойств данного анализа мы не можем указать какое количество углерода, водорода и кислорода которые содержится в стиральных порошках. Т.е. исключив из состава C, O и H мы взяли оставшийся порошок за 100%. Но теперь, в итоге мы можем четко сказать какие элементы присутствуют в порошке, т.е. среднестатистический порошок содержит:

|  |  |
| --- | --- |
| S (сера) | 65,39 % |
| P (фосфор) | 18,41 % |
| Si (кремний) | 12,99 % |
| Ca (кальций) | 0,57 % |

Построим диаграммы содержания серы, фосфора, кремния и кальция в различных порошках:

Диаграмма 1, процентное содержание S (серы):

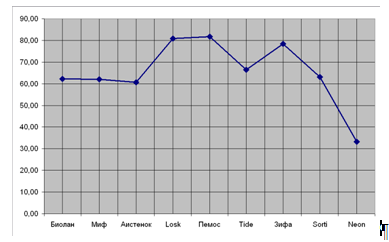


Диаграмма 2, процентное содержание P (фосфора):

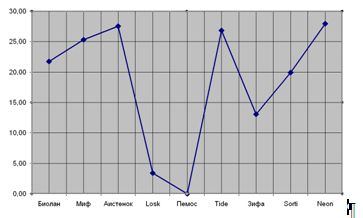


Диаграмма 3, процентное содержание Si (кремния):

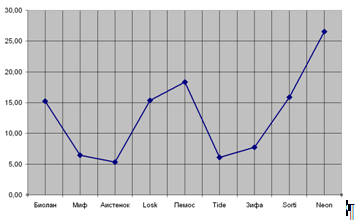
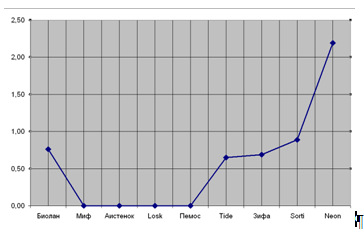


Диаграмма 4, процентное содержание Ca (кальция):



Благодаря нашему исследованию мы определили, например, такие факты: в стиральных порошках Losk, Пемос и Зифа достаточно высокое содержание серы, в концентрированном Неоне содержание серы, фосфора и кремния примерно равны, а так же в этом порошке 10% занимает алюминий. Разрекламированный детский стиральный порошок Аистенок с натуральными активными компонентами по составу схож с обычным стиральным порошком Миф. Существенно выделяются из общей массы такие порошки как Лоск, Пемос и Сорти: Лоск содержит 0,44% меди, Пемос вообще состоит только из серы и кремния, а в составе Сорти есть 0,27% железа.

**Заключение**

Дабы подвести итог нашей в нашей работе, мы кратко напомним что мы сделали. Мы исследовали стиральные порошки: описали их свойства, состав, компоненты, воздействие на человека и окружающую среду, напомнили каким стандартам должны соответствовать СМС, презентовали РФА и провели анализ на определение состава стирального порошка.

Конкретно наше исследование может помочь при выборе стирального порошка в магазинах, так как химическая индустрия предлагает нам огромных выбор СМС, кроме того наша работа лишний раз подчеркивает что фосфаты необходимо выводить из производства. Почему?

Бытовая химия – это то, чем мы пользуемся каждый день. Есть люди, которым все равно, влияет ли то, что они используют на природу и животных, или нет. Но многие даже не знают, что ежедневно пользуются небезопасными для себя, для своих детей средствами, которые также негативно влияют на окружающую природу.

Когда нас называют страной третьего мира, мы возмущаемся. В глубине души каждый уверен, что рангом мы все-таки повыше. Но факт остается фактом. Крупные промышленные компании все чаще вывозят к нам производство и технологии, которые у них на родине запрещены. У нас-то все можно. И к отечественным гигантам, делающим свое черное дело, прибавились еще и иностранные концерны. Наше законодательство куда мягче и неприхотливей.

Российские хозяйки, сами того не зная, являются злостными отравительницами окружающей среды. Большая часть стиральных порошков содержат фосфаты. При стирке они уменьшают жесткость воды и улучшают моющее действие порошка. Но на Западе те же самые производители стиральных порошков уже давно нашли средства с аналогичными свойствами и без тех побочных эффектов.

Есть производители, которые предлагают продукцию, в том числе моющие средства, содержащие экологически безопасные для потребителей компоненты, и не загрязняющие окружающую среду. Это компании сетевого маркетинга: Amwey, NewLife, Edelstar, Gloryon, Арго и некоторые другие (из известных в России). Есть продукция, распространяемая через розничные и интернет-магазины и представительства компаний.

Большинство таких компаний производит концентрированные моющие средства на основе растительных экстрактов. Концентраты - это удобно (покупки делать реже, сумки легче), выгодно (суммарно цены на концентраты ниже). Экономия на упаковке выгодна и производителю (меньше перевозки), и покупателю (ниже цена), да и мусора выбрасывается меньше (хорошо для экологии).

Взамен фосфатов в стиральные порошки вводят биологически инертные, экологически безопасные вещества - цеолиты. Используют их уже около четверти века. Опыт показал их преимущества и подтвердил безвредность. Это - во всем цивилизованном мире. Но те же фирмы, которые в своих странах выпускают бесфосфатные порошки с цеолитом, в России под теми же торговыми марками производят порошки с фосфатами. Так, фирма "Проктер энд Гэмбл" у себя в США еще в 80-е годы производила "Ариэль" с уменьшенным содержанием фосфатов и вообще без них. И у себя дома, где об экологии заботиться престижно и модно, даже крупнейшие производители признают, что альтернативы порошкам с цеолитами просто нет. Однако для России на принадлежащем фирме "Новомосковскбытхиме" производится "Ариэль", "Тайд", "Тикс", "Миф" с фосфатами. А производители отечественных порошков о вреде фосфатов и слушать не хотят. У них то свет грозят выключить, то зарплату задерживают - и так, в общем, забот полон рот. Да и всю жизнь наши российские заводы производили фосфатные порошки. С какой стати они станут что-то менять. Тем более что себестоимость порошка с цеолитом вырастает процентов на 20.

Не менее известный "Хенкель" (Германия) на своих заводах в Тосно (ПО "Эра") и Энгельсе (СП "Совхенк") забывает о собственных достижениях. Бесфосфатный порошок "Диксан" они умеют производить с 1983 года.

Понятно, что не американцам и немцам печься о состояние наших рек. А Комитет по охране природы РФ хранит молчание, которое удивляет и пугает. Еще год назад ученые в письме в комитет предложили как можно скорее законодательно ограничить использование фосфатов в стирально-моющих средствах. Такие же предложения были направлены в Госдуму. Ответов нет.

Интересен и ужасен тот факт, что только 3% водоемов являются пригодными для питья! И это в стране, где сосредоточены основные ресурсы пресной воды.

Но пока мы будем ждать введения использования бесфосфатных порошков, лично мои рекомендации такие: на сегодняшний день более безопасным является порошок Tide, т.к. содержание ПАВ и фосфатов в нем меньше 5 %, и кроме это они уже начали добавлять в состав цеолиты. Еще один совет: при стандартном полоскании в стиральной машине фосфаты остаются в белье и соответственно попадают на человека и впитываются в кожу, кроме того хорошо если полоскание идет в горячей воде (чем выше температура, тем быстрее происходит распад веществ), 7-9 полосканий достаточно для того, что бы убрать этот опасный компонент, так что чаще включайте дополнительное полоскание и будьте здоровы.