

Ćwiczenie nr VIII–S

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ANIONOWYCH ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W PREPARATACH MYJĄCYCH I PIORĄCYCH

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest eksperymentalne wyznaczenie zawartości związków anionowo czynnych w płynnych szamponach do włosów, płynach do kąpieli i do mycia naczyń oraz proszkach do prania.

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Charakterystyka i budowa związków powierzchniowo czynnych:
 - a) rodzaje grup hydrofobowych i hydrofilowych,
 - b) położenie grup hydrofilowych w cząsteczce,
 - c) klasyfikacja związków powierzchniowo czynnych ze względu na charakter chemiczny grup funkcyjnych.
2. Właściwości roztworów substancji powierzchniowo czynnych.
3. Właściwości technologiczne związków powierzchniowo czynnych:
 - a) pienienie,
 - b) solubilizacja,
 - c) emulgowanie,
 - d) zwilżanie,
 - e) dyspergowanie.
4. Praktyczne zastosowanie środków powierzchniowo czynnych.
5. Ochrona środowiska naturalnego – usuwanie związków powierzchniowo czynnych ze ścieków komunalnych i przemysłowych.

Literatura obowiązuja:

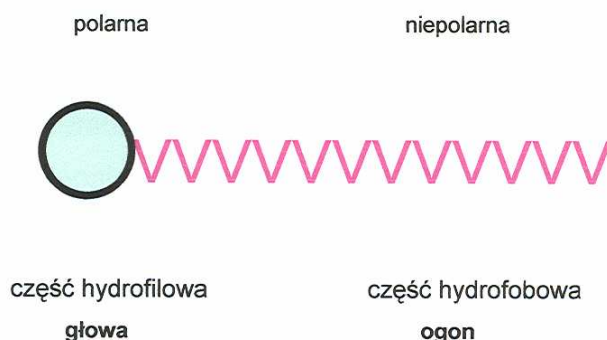
1. R. Zieliński, *Surfaktanty, towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo AR Poznań, 2000.
2. W. Malinka, *Zarys chemii kosmetycznej*, Volumed Wrocław, 1999.
3. A. Anastasiu, E. Jelescu, *Środki powierzchniowo czynne*, WNT Warszawa, 1973.
4. *Ćwiczenia laboratoryjne z fizykochemii granic faz*, Wydawnictwo UMCS Lublin, 2000 – teoria do ćwiczenia IX.

III. Część teoretyczna

III.1. Budowa surfaktantów

Surfaktanty lub **związki powierzchniowo czynne** określane często skrótem ZPC są to substancje, które wykazują aktywność powierzchniową, tzn. rozpuszczone w cieczy (w szczególności w wodzie), nawet przy bardzo niskich stężeniach, obniżają jej napięcie powierzchniowe lub międzyfazowe wskutek adsorpcji na granicy faz. Gromadzenie się substancji powierzchniowo czynnych na granicach faz spowodowane jest ich dwubiegunową budową (amfifilową). Substancje amfifilowe w swojej asymetrycznej strukturze posiadają część polarną – hydrofilową (lipofobową) i niepolarną – hydrofobową (lipofilową) w wyniku czego wykazują odmienne zachowanie w stosunku do fazy polarnej i niepolarnej.

Na poniższym rysunku podano schemat budowy cząsteczki surfaktantu:



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie budowy cząsteczki surfaktantu

Część polarna (hydrofilowa) cząsteczki surfaktantu wykazuje duże powinowactwo do wody i innych cieczy polarnych, a jej obecność w cząsteczkach ZPC nadaje im zdolność do rozpuszczania się w cieczach polarnych. Budowa chemiczna tego elementu cząsteczki określa także zdolność całej cząsteczki surfaktantu do dysocjacji w roztworach wodnych. Część hydrofilowa zawiera najczęściej fragment o charakterze rozpuszczalnej w wodzie soli organicznej. W cząsteczkach klasycznych surfaktantów grupą hydrofilową jest najczęściej reszta kwasowa lub zasadowa, której obecność w cząsteczce zapewnia jej rozpuszczalność nie tylko w wodzie, ale również w innych rozpuszczalnikach polarnych.

Do najważniejszych grup kwasowych występujących w cząsteczkach surfaktantów należą:

- grupa karboksylowa: $-\text{COOH}$,
- grupa sulfonowa: $-\text{SO}_3\text{H}$,
- grupa siarczanowa: $-\text{OSO}_3\text{H}$,
- grupa fosforanowa: $-\text{OPO}(\text{OH})_2$.

Najważniejszymi grupami zasadowymi w cząsteczkach surfaktantów są:

- pierwszorzędowa grupa aminowa: $-\text{NH}_2$,
- drugorzędowa grupa aminowa: $-\text{NHR}$,
- trzeciorzędowa grupa aminowa: $-\text{NR}_2$,
- czwartorzędowa grupa amoniowa: $[-\text{NR}_3]^+$,
- grupa pirydyniowa: $[-\text{NC}_5\text{H}_5]^+$.

Wiele ugrupowań występujących w strukturze cząsteczki surfaktantów spełnia w nich rolę grup łączących inne elementy cząsteczki. Przykładem takich grup są:

- grupa estrowa: $-\text{COO}-$,
- grupa amidowa: $-\text{CONH}-$,
- grupa iminowa: $-\text{NH}-$,
- grupa eterowa: $-\text{O}-$.

W cząsteczkach surfaktantów mogą występować także inne grupy hydrofilowe, które nie tworzą soli. Do najczęściej występujących grup tego rodzaju należą:

- grupa alkoholowa: $-\text{OH}$,
- grupa tiolowa: $-\text{SH}$,
- grupa etoksylova: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,
- grupa propoksylova: $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$.

Część niepolarna (hydrofobowa, lipofilowa) cząsteczki surfaktantu charakteryzuje się odmienną właściwością, jaką jest jej duże powinowactwo do cieczy niepolarnych, natomiast brak powinowactwa do wody. Obecność grupy niepolarniej w cząsteczce surfaktantu jest odpowiedzialna za rozpuszczalność całej cząsteczki w olejach i ogólnie w cieczach niepolarnych.

Część lipofilową cząsteczki surfaktantu stanowi najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy (zawierający z reguły 8–18 atomów węgla), który może być:

- nierozgałęziony – tak jest w przypadku kwasów tłuszczowych, tłuszczów naturalnych, a także ich pochodnych,
- rozgałęziony – w przypadku reszt węglowodorowych pochodzenia naftowego lub syntetycznego,
- zbudowany z węglowodoru aromatycznego z długim łańcuchem alkilowym.

Grupy hydrofilowe występujące w cząsteczkach surfaktantów są połączone bezpośrednio z częścią hydrofobową cząsteczki, niemniej jednak czasami łączą się one z tymi grupami przez inną grupę pośrednią.

III.2. Kryteria podziału surfaktantów

Kryteria, według których dokonuje się klasyfikacji surfaktantów są trudne do jednoznacznego określenia z uwagi na różnorodność grup związków chemicznych, jakimi są surfaktanty. Przy klasyfikacji surfaktantów bierze się pod uwagę ich budowę chemiczną, a przede wszystkim charakter grupy hydrofilowej. Z uwagi na możliwość praktycznego zastosowania surfaktantów, przy podziale decydują przede wszystkim ich właściwości użytkowe, a te z kolei są ściśle określone przez budowę chemiczną.

III.2.1. Klasyfikacja surfaktantów według budowy chemicznej

Związki powierzchniowo czynne klasyfikujemy ze względu na rodzaj ich grupy funkcyjnej, która w dużej mierze decyduje o ich właściwościach i zastosowaniu. Wyróżniamy **surfaktanty jonowe**, w których grupa funkcyjna obdarzona jest ładunkiem elektrycznym, i **niejonowe**, w których grupa funkcyjna pozbawiona jest ładunku. **Surfaktanty jonowe** dzielimy na anionowe i kationowe.

Surfaktanty anionowe – grupa hydrofilowa ma charakter jonu ujemnego, np. zjonizowana grupa karboksylowa, sulfonowa lub siarczanowa;
przykłady: dodecylosiarczan sodowy (SDS), palmitynian sodu.

Surfaktanty kationowe – grupa hydrofilowa ma charakter jonu dodatniego, np. kationy alkiloamoniowe;
przykłady: bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB – z ang. cetyl ammonium bromide).

Surfaktanty amfoteryczne – posiadają jednocześnie grupy kationowe oraz anionowe.

Surfaktanty niejonowe – grupa hydrofilowa nie ma charakteru jonowego, np. grupy cukrowe (sorbitol, glukoza), polietylenotlenkowe;
przykłady: $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_8OH$, $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_8OH$.

III. 2.2. Klasyfikacja surfaktantów według źródła surowców

Jeżeli za kryterium podziału surfaktantów przyjmimy pochodzenie surowców stosowanych do ich produkcji, to możemy je podzielić na dwie grupy:

- produkty oparte na surowcach ze źródeł odnawialnych,
- produkty oparte na surowcach ze źródeł nieodnawialnych.

Surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych stosowane do produkcji surfaktantów to między innymi: ropa naftowa, łupki bitumiczne, węgiel kamienny, gaz ziemny. Źródła surowców odnawialnych używanych do produkcji surfaktantów to tłuszcze zwierzęce, oleje roślinne, hydrolizaty białkowe, cukry proste i złożone.

Do niedawna lokalizacja fabryk ZPC nie zależała od położenia źródeł surowców, ponieważ podstawowym surowcem były tłuszcze zwierzęce. Wraz ze wzrostem

zapotrzebowania na ZPC, zaczęto zastępować tłuszcze zwierzęce roślinnymi i pochodnymi ropy naftowej. Toteż nowe fabryki zaczęto lokalizować w pobliżu rafinerii naftowych, tak na przykład powstały: fabryka UNGER Fabriker w Norwegii, czy fabryki McIntire i STEPAN w USA, albo w pobliżu olbrzymich plantacji palm oleistych (*Elaeis guineensis*) oraz palm kokosowych (*Cocos nucifera*) położonych w Afryce, Brazylii i Azji Płd. Wsch., gdzie powstały zakłady produkcyjne, np. Th. Goldschmidt i KAO.

III.2.3. Klasyfikacja surfaktantów według ich oddziaływania na środowisko naturalne

Ze względu na oddziaływanie ZPC na środowisko naturalne surfaktanty można podzielić na następujące grupy:

- chemodegradowalne,
- biodegradowalne,
- trudnodegradowalne,
- nie degradowalne.

Taki rodzaj klasyfikacji jest podziałem dość arbitralnym. Polega on bowiem na aktualnym stanie wiedzy dotyczącym występowania w środowisku naturalnym czynników umożliwiających rozkład cząsteczek surfaktantów do prostszych związków. Rozkład taki jest w określonych warunkach możliwy zarówno na drodze chemicznej, np. podatność wiązań na hydrolizę, fotolitycznej, np. podatność cząsteczek na fotodegradację, biologicznej, z udziałem odpowiednich enzymów.

III.2.4. Klasyfikacja surfaktantów według ich właściwości użytkowych

Biorąc pod uwagę właściwości użytkowe ZPC oraz ich zastosowanie surfaktanty możemy podzielić na następujące grupy:

- związki zwilżające,
- związki dyspergujące,
- związki pieniające,
- związki piorące,
- emulgatory,
- antyemulgatory,
- solubilizatory.

Surfaktanty są bardzo liczną grupą substancji zarówno naturalnych, jak i otrzymywanych syntetycznie, których praktyczne zachowanie w procesach technologicznych i wyrobach rynkowych przynosi wymierne korzyści ekonomiczne. Znaczne zainteresowanie surfaktantami wynika z ich dużej aktywności powierzchniowej, która przejawia się nie tylko obniżeniem napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, ale również dobrą zdolnością zwilżającą, myjącą, piorącą (usuwanie zabrudzeń i solubilizacji, czyli ułatwiania rozpuszczania substancji trudno rozpuszczalnych), emulgującą (rozproszenie substancji nierozpuszczalnych w wodzie do postaci emulsji).

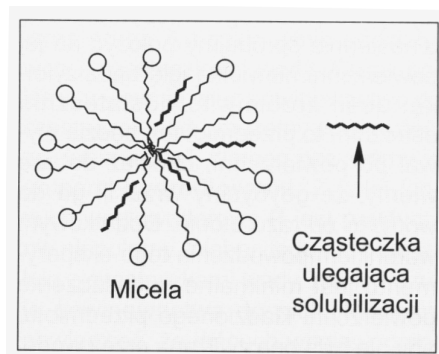
Detergentami określa się nieco węższą grupę preparatów lub wyrobów gotowych do użycia, które wykorzystywane są w procesie mycia, prania i czyszczenia zazwyczaj z tworzeniem piany. Dzięki obniżeniu napięcia międzyfazowego na granicy faz woda-brud zwiększają się zdolności myjące roztworów detergentów i dlatego znalazły one zastosowanie w kosmetyce i chemii gospodarczej. Detergenty są składnikami proszków do prania i płynów do czyszczenia. Występują w środkach higieny osobistej: mydłach, szamponach, płynach do kąpieli i żelach pod prysznic, odżywkach i balsamach do włosów. Stanowią również grupę dodatków, które nadają wyrobom rynkowym cechy użytkowe, takie jak: działanie antyelektrostatyczne, antykorozyjne, bakteriobójcze, grzybobójcze, pleśniobójcze, konserwujące.

Największe zastosowanie mają anionowe związki powierzchniowo czynne ze względu na bardzo dobre właściwości myjące i piorące oraz zdolność do dyspergowania brudu, dlatego produkuje się ich najwięcej. Dobre środki piorące zawierają od 10 do 30% anionowych ZPC, natomiast w płynach do mycia naczyń powinny stanowić przynajmniej 8% masy preparatu. Podobnie jest z szamponami i preparatami do kąpieli. Szampony o zawartości ok. 7% uważane są za słabe, o zawartości 9–11% są w miarę dobre, ale najlepsze mają ok. 15% anionowej substancji aktywnej. Najważniejszymi reprezentantami tej grupy związków są sole sodowe siarczanowanego etoksylovanego alkoholu laurylowego oraz dodecylo-benzenosulfonianu sodu.

Kationowe związki powierzchniowo aktywne nie wykazują właściwości myjących i piorących, więc dodaje się je do preparatów do mycia i prania tylko w niewielkich ilościach. Posiadają one bardzo dobre właściwości antyelektrostatyczne są więc wykorzystywane w przemyśle środków piorących, do produkcji preparatów do kondycjonowania tkanin i dzianin w przemyśle kosmetycznym do środków do kondycjonowania włosów.

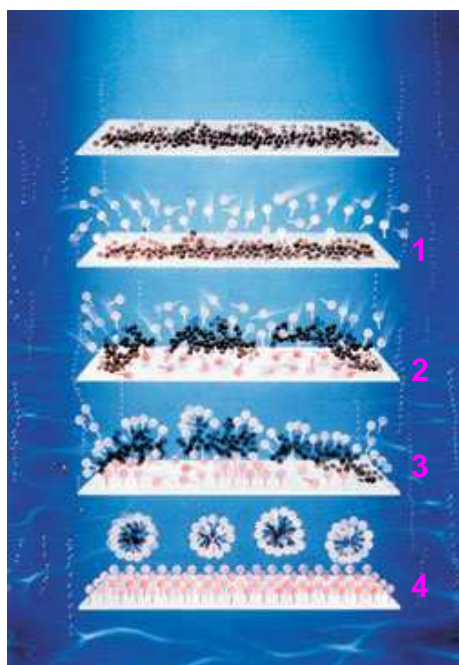
III.3. Właściwości solubilizacyjne

Przez pojęcie solubilizacji rozumie się zjawisko, w którym wodny roztwór surfaktantu o stężeniu powyżej krytycznego stężenia micelizacji rozpuszcza różne substancje hydrofobowe (głównie organiczne), tworząc optycznie przezroczyste roztwory. Związek powierzchniowo czynny, w tym przypadku, jest solubilizatorem (Rys. 2). Rdzeń miceli ma właściwości ciekłopodobnego rozpuszczalnika, czyli właściwości rozpuszczania związków niepolarnych. Solubilizacja alkanów prowadzi do powstania mikroemulsji typu olej w wodzie: mikroemulsja typu O/W.



Rys. 2. Solubilizacja alkanu w rdzeniu miceli jonowej

Solubilizację można zaobserwować np. podczas procesu prania, co schematycznie przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Schemat zwilżania i odrywania cząsteczek brudu od powierzchni przy użyciu roztworu detergentu [Rynek Chemiczny, Chemii Gospodarczej i Kosmetyków, 2, 2003.]

Roztwór detergentu dzięki aktywności powierzchniowej obniża napięcie międzyfazowe i najpierw zwilża powierzchnię, wnikając we wszystkie załamania i kapilary, gdzie sama woda nie mogła dotrzeć (1). Wskutek tego zmniejsza się przyczepność brudu (substancje organiczne i nieorganiczne nierozpuszczalne w wodzie) do powierzchni (2). Następnie nierozpuszczalny w wodzie brud przechodzi do roztworu: brud w postaci ciekłej ulega zemulgowaniu lub rozpuszczeniu micelarnemu, zaś brud w postaci stałej ulega dyspersji (3). Detergent jest skuteczny wówczas, gdy najdłużej utrzymuje się stan emulsji lub zawiesiny, dzięki czemu brud ponownie nie osadza się na tkaninie. Piana odgrywa znaczącą rolę w zapobieganiu ponownego osadzania się brudu. Ważną rolę w procesie prania mają także siły elektrostatycznego odpychania, ponieważ cząstki brudu i powierzchnia włókna uzyskują ten sam ładunek. Miejsca tkaniny, z których oderwane zostały cząstki brudu, natychmiast pokrywają cząsteczki detergentu, co

uniemożliwia powtórne osadzanie się brudu na tkaninie. Oderwane cząsteczki brudu szczerlnie pokryte cząsteczkami środka piorącego łatwo utrzymują się w kąpieli piorącej (4).

III. 4. Pielęgnacja włosów

Jednymi z najważniejszych środków higieny osobistej są szampony. W ostatnim dwudziestolecu produkty przeznaczone do pielęgnacji włosów stały się najbardziej dynamicznie rozwijającą się grupą kosmetyków. Oceniając właściwości użytkowe szamponu bierze się pod uwagę przede wszystkim efekt jego działania na włosy i skórę. Szampon powinien być dobry jakościowo, wygodny w użyciu oraz bezpieczny dla użytkownika i środowiska. Zadaniem szamponu jest oczyszczanie włosów i skóry głowy z łoju, złuszczonego naskórka, brudu i pozostałości preparatów kosmetycznych. Większość szamponów oprócz właściwości oczyszczających spełnia inne, dodatkowe funkcje, np. lecznicze, kondycjonujące czy barwiące. Na rynku występują szampony przeznaczone do określonego typu włosów, np. suchych, przetłuszczających się, delikatnych, farbowanych. Szampony mogą być produkowane w różnych formach, jako klarowne ciecze, płynne kremy, żele i proszki (szampony suche).

Receptura szamponu może zawierać od kilku do kilkunastu składników. W jego skład wchodzi podstawowe i pomocnicze związki powierzchniowo czynne oraz różnego rodzaju dodatki. Podstawowe ZPC zapewniają działanie myjące szamponu i powstanie piany, natomiast pomocnicze obejmują środki modyfikujące, zwiększające efekt mycia i stabilizujące pianę. W recepturach szamponów występują również dodatki, które poprawiają właściwości wyrobu, np. barwniki, środki konserwujące i zapachowe, środki kondycjonujące, ułatwiające układanie włosów, przeciwlupieżowe, itp.

III. 4.1. Receptura szamponu

III.4.1.1. Związki powierzchniowo czynne

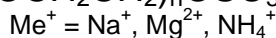
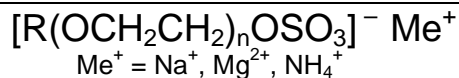
Głównymi składnikami każdego szamponu, wymagającymi dokładnego doboru, są związki powierzchniowo czynne. Podstawowymi składnikami każdego szamponu są anionowe związki powierzchniowo czynne. Pierwszymi syntetycznymi anionowymi detergentami zastosowanymi w szamponach były **siarczany alkilowe** o wzorze:



R – łańcuch alkilowy, zawierający od 10 do 12 atomów C

Otrzymuje się je w wyniku reakcji alkoholi z ClSO_3H . Ich produkcja jest prosta i tania. Najczęściej stosuje się mieszaninę pochodnych alkoholu laurylowego i mirystylowego w postaci soli sodowych, amonowych lub alkanoloamoniowych. Wykazują one dobre właściwości myjące, pianotwórcze i łatwo się je spłukuje. Ich wadą jest słaba rozpuszczalność w wodzie na zimno, ograniczona zdolność do zagęszczania szamponu oraz działanie drażniące na skórę.

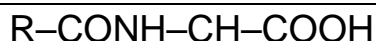
Polietoksylowane siarczany alkoholi tłuszczowych o wzorze:



R – łańcuch alkilowy (C₁₀–C₁₄); n=2–5

są dobrze tolerowane przez skórę, mają dobre właściwości myjące i pianotwórcze. Wzrost stopnia etoksylicacji (n) obniża działanie drażniące na skórę oraz poprawia właściwości pianotwórcze i rozpuszczalność w wodzie. Dostępne są sole sodowe i magnezowe. Sole magnezowe są łagodniejsze dla skóry, ale mają gorsze właściwości myjące.

Inną grupę związków powierzchniowo aktywnych stosowanych w szamponach stanowią **surfaktanty amfoteryczne, betainy i pochodne imidazolinowe**, które charakteryzują się szczególnie łagodnym działaniem na skórę, tworzą obfitą pianę oraz mają dobre właściwości zwilżające i myjące. Można je mieszać z elektrolitami oraz innymi ZPC, są nietoksyczne i niedrażniące. Jako dodatkowe substancje powierzchniowo czynne o działaniu myjącym do szamponów dodawane są produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z białkami o ogólnym wzorze:



III.4.1.2. Środki pomocnicze

Oprócz związków powierzchniowo czynnych w skład szamponów wchodzi środki pomocnicze, tj. regulatory konsystencji, które powodują zwiększenie lepkości przez powiększenie miceli ZPC oraz powstanie struktur żelowych przez pęcznienie w fazie wodnej.

W kosmetyce stosuje się następujące zagęstniki:

- **hydrokoloidy** – żywice naturalne (guma arabska, tragakant, żywica karacenowa), żywice syntetyczne (etylocelulozę, hydroksyetylocelulozę, karbopole); lepkość żywic zależy od temperatury, dlatego stężenie ich musi być odpowiednio dobrane;
- **elektrolity**, między innymi chlorek lub siarczan sodu lub amonu, szczególnie w szamponach zawierających alkilooksyetylowane siarczany, powodują zwiększenie lepkości; wraz ze wzrostem stężenie elektrolitu może wystąpić efekt wysalania, co powoduje nietrwałość układu;
- **alkanoloamidy** – mono- i dietanoloamidy kwasów tłuszczowych oraz ich pochodne, które są wbudowywane w micelle; ich działanie ulega wzmocnieniu w obecności elektrolitów;
- **zagęszczacze etoksyłowane** – etery i estry o wysokim stopniu etoksylowania.

Drugą grupę regulatorów konsystencji szamponów stanowią niskocząsteczkowe alkohole wielowodorotlenowe, tj. glikol propylenowy i gliceryna.

Kolejnymi składnikami szamponów są **środki stabilizujące**, takie jak:

- **konserwanty** – mieszaniny estrów kwasu p-hydroksybenzoesowego,
- **antyutleniacze** – kwas askorbinowy, tokoferole, BHA,
- **środki kompleksujące** – kwas etylenodiaminotertraoctowy, sole kwasu nitrylotriooctowego, fosforany,
- **filtry UV** – pochodne benzofenonu,
- **substancje buforujące** – bufony cytrynianowe, mleczanowe, fosforanowe,
- **solubilizatory, dyspergatory**.

Do środków pomocniczych zalicza się również:

- **środki zmętniające**, głównie pochodne kwasu stearynowego; stopień i rodzaj zmętnienia zależy od rodzaju i wymiaru cząstek wywołujących to zmętnienie, ich rozpuszczalności w szamponie, współczynnika odbicia światła, stężenia, a także samej technologii produkcji szamponu;
- **środki klarujące**, takie jak alkohol izopropylowy, etylowy czy butylowy, glikol propylenowy, heksylenowy; zmętnienie ciekłych szamponów wynikające z tworzenia się mydeł wapniowych lub magnezowych spowodowanych użyciem twardej wody można zmniejszyć lub całkowicie wyeliminować przez dodanie środków sekwestrujących takich jak pirofosforan, czy tripolifosforan;
- **środki zapachowe**, których zadaniem jest zamaskowanie charakterystycznego, najczęściej tłustego zapachu masy szamponowej oraz nadanie jej własnego, przyjemnego aromatu.

Ostatnią grupę związków dodawanych do szamponów stanowią **dodatki specjalne** o działaniu specjalnym: *kondycjonującym, regenerującym, leczniczym*. Do najczęściej stosowanych w szamponach surowców o działaniu kondycjonującym i regenerującym należą: ekstrakty roślinne, proteiny (jedwabiu, soi, keratyna), witaminy (A, E, F, C, D-pantenol), oleje roślinne (rycynowy, migdałowy, brzoskwiński, jojoba), lanolina, lecytyna, ceramidy, czy też silikony. Z grupy surowców o charakterze leczniczym na szczególną uwagę zasługują środki przeciwłupieżowe.

III.4. Proces prania

W procesie usuwania brudu – praniu, kąpielą czyszczącą jest zwykle wodny roztwór odpowiedniego proszku do prania, który zawiera wiele różnych składników oddziaływujących z tkaniną, brudem i sobą nawzajem. Niektóre zabrudzenia, np. sole, będące składnikami potu, czy cukry rozpuszczają się w wodzie i ich usunięcie nie sprawia żadnych kłopotów. Natomiast pozostałe zabrudzenia (tłuszcze, złuszczony naskórek, kurz, plamy z żywności, wina, herbaty, kawy, krwi itd.) wymagają oprócz wody dodatku różnorodnych substancji, które wchodzi w skład proszku do prania.

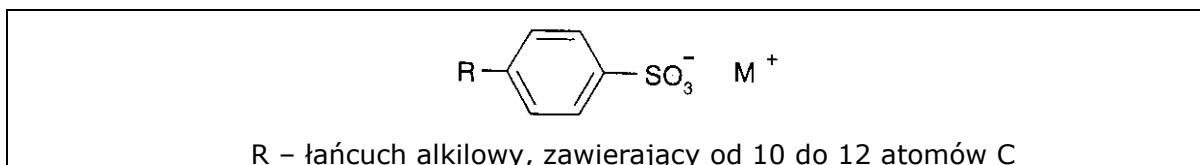
III. 4.1. Skład proszku do prania

Nowoczesne środki piorące oprócz surfaktantów zawierają wiele innych składników. Skład typowego proszku do prania można przedstawić następująco:

- anionowe i niejonowe związki powierzchniowo czynne (od 8 do 25%)
- wypełniacze, środki przeciwdziałające twardości wody (od 30 do 80%),
- środki zapobiegające osadzaniu brudu (od 0,5 do 2%),
- środki zapobiegające korozji pralki (od 4 do 6%),
- wybielacze optyczne (od 0,1 do 0,5%),
- wybielacze aktywne (od 20 do 30%),
- aktywatory wybielaczy aktywnych,
- stabilizatory wybielaczy aktywnych (od 1 do 2%),
- środki antypieniące,
- enzymy,
- środki zapachowe,
- barwniki.

III. 4.1.1. Surfaktanty

Podstawowymi składnikami środków piorących są związki powierzchniowo czynne. Zwykle stosuje się mieszaninę anionowych i niejonowych surfaktantów ze względu na **zjawisko synergetyzmu**, które polega na tym, że właściwości adsorpcyjne, pieniające i zwilżające mieszaniny są lepsze niż pojedynczych surfaktantów. W przypadku anionowych ZPC najczęściej używane są sole kwasów sulfonowych z grupą benzenową:



a jako surfaktanty niejonowe estry politlenku etylenu.

III. 4.1.2. Wypełniacze

Drugim podstawowym składnikiem proszku do prania są wypełniacze. Zwykle stosuje się kilka różnych substancji, których podstawową funkcją jest zmiękczenie wody. Twardość wody spowodowana jest obecnością rozpuszczonych w niej soli, głównie wapnia i magnezu oraz w nieznacznych ilościach kationów Fe^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Zanieczyszczenia wydzielają się w reakcjach chemicznych lub po przekroczeniu stanu nasycenia w danej temperaturze. W pierwszej kolejności wytrącają się związki, które w danych warunkach mają najmniejszy iloczyn rozpuszczalności. Jony wapnia utrudniają pranie, gdyż wiążą się z surfaktantami anionowymi, a nierozpuszczalne sole osadzają się na powierzchni tkaniny, co objawia się jej szarością po praniu. W twardej wodzie obniża się zdolność surfaktantu do emulgowania

tłuszczów i tworzenia pian. Osadzenie się kamienia kotłowego na grzałkach pralki ogranicza przepływ ciepła i może prowadzić do ich przepalenia. Wypełniacze regulują pH kąpieli piorącej, ponieważ surfaktanty anionowe są bardziej efektywne w środowisku zasadowym.

Pierwszym znanym wypełniaczem był węglan sodu potocznie zwany sodą. Na_2CO_3 wiąże jony wapnia w postaci wodorowęglanu, który pozostaje w roztworze nawet w wysokiej temperaturze. Kolejnym wypełniaczem zmiękcżającym wodę są polifosforany zwykle typu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_8$. Są one bardzo efektywne, ale mają podstawową wadę są szkodliwe dla środowiska naturalnego. Dlatego poszukuje się substancji mogących zastąpić polifosforany w proszkach do prania. Jako zamienniki stosuje się krzemian sodowy, zeolity A (glinokrzemiany o wzorze ogólnym $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$), związki organiczne wiążące jony wapnia w postaci rozpuszczalnych w wodzie kompleksów (chelaty) – kwas aminoctowy, kwas etylenodwuaminoczeroctowy (EDTA), kwas cytrynowy, winowy (wszystkie w postaci soli sodowych). Na opakowaniach proszków do prania w składzie występują one pod nazwą środki chelatujące, kompleksujące lub sekwestrany. Ponadto w proszkach do prania stosuje się kopolimery i polimery rozpuszczalne w wodzie (kwas poliakrylowy i polietylenomaleinowy) w postaci soli sodowych. Wykazują one zdolność do kompleksowania jonów wapnia. Dodatkowo do proszków dodawany jest siarczan sodowy oraz chlorek sodu.

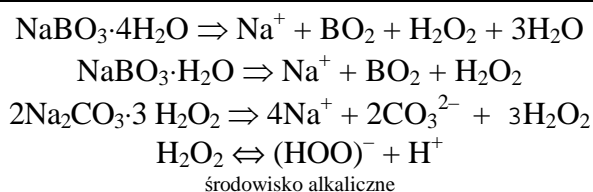
III. 4.1.3. Wybielacze chemiczne

W proszkach do prania i środkach do zmywania naczyń stosuje się wybielacze, których zadaniem jest zwiększenie efektywności usuwania barwnych składników zabrudzeń z wyrobów włókienniczych i nakryć stołowych. Ważną ich funkcją jest również dezynfekcja pranych wyrobów, a więc znacząca redukcja zanieczyszczeń biologicznych, głównie drobnoustrojów chorobotwórczych.

Ze względu na budowę chemiczną stosowane wybielacze można podzielić na:

- nadtlenowe (nadborań sodu – $\text{NaBO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nadwęglan sodu – $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$),
- podchlorynowe (podchloryn sodu lub potasu).

W wyniku rozpuszczenia w alkalicznej kąpieli piorącej tetra lub monohydratu nadboranu sodu tworzy się jon perhydroksylowy $(\text{OOH})^-$, który jest czynnikiem bielącym i dezynfekującym (podobnie jak w przypadku nadwęglanu sodu). Rozkład nadboranu sodu i nadwęglanu sodu w alkalicznych kąpielach piorących i myjących oraz tworzenie się jonu perhydroksylowego można przedstawić następująco:



Jon perhydroksylowy reaguje z barwnikami organicznymi, utleniając je do produktów bezbarwnych, rozpuszczalnych w wodzie, które są następnie łatwo usuwane z powierzchni tkaniny lub naczyń podczas kąpieli piorącej lub myjącej. Oprócz tego jon perhydroksylowy

ma bardzo korzystne, z użytkowego punktu widzenia właściwości bakteriobójcze, dezynfekujące i dezodoryzujące.

W wyniku termicznego rozkładu z nadboranu sodu powstaje boran sodu, a w przypadku nadwęglanu, węglan sodu. Oba te związki spełniają w procesie prania lub zmywania dodatkową korzystną funkcję kowypełniaczy.

III.5. Metody ilościowego oznaczania surfaktantów

Szybkemu rozwojowi produkcji i zastosowaniu ZPC towarzyszy wzrost ich stężenia w ściekach oraz wodach gruntowych i powierzchniowych. W związku z możliwością zanieczyszczenia środowiska naturalnego istnieje konieczność opracowania skutecznych, czułych, tanich i szybkich metod ilościowego oznaczania surfaktantów. W przypadku występowania pojedynczych ZPC istnieje wiele metod ich oznaczania, natomiast gdy obecne są mieszaniny surfaktantów, szczególnie jonowych, konieczny jest wcześniejszy rozdział ZPC na odpowiednie grupy.

Można wyróżnić pięć podstawowych typów metod oznaczania surfaktantów:

- metody wagowe,
- miareczkowanie,
- metody spektrofotometryczne,
- metody elektroanalityczne,
- metody chromatograficzne.

Jedną z wielu znanych w literaturze metod miareczkowych stosowanych do ilościowego oznaczania anionowych ZPC jest metoda miareczkowania anionowo–kationowego. Polega ona na reakcji zobojętniania związku anionowego kationowym lub na odwrót w układzie dwufazowym: chloroform–woda. Do miareczkowania stosuje się wskaźnik mieszany składający się z barwnika kationowego – bromku dimidiowego i barwnika anionowego – błękitu disulfonowego VN. Układ ten daje bardzo wyraźną zmianę warstwy chloroformowej z różowo-czerwonej na niebieską. Jako kationowego środka miareczkującego stosuje roztwór Hyaminy 1622.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Sprzęt:

- biureta o pojemności 25 cm³,
- erlenmajerki o pojemności 100 cm³ – 4 szt.,
- pipeta o pojemności 10 cm³ – 1 szt.,
- zlewka o pojemności 100 cm³ – 1 szt.,
- pojemniki plastikowe – 2 szt.,
- lejek – 2 szt.,
- tryskawka.

2. Odczynniki:

- roztwór wskaźnika złożonego – bromku dimidiowego i błękitu disulfinowego VN w 10% alkoholu etylowym,
- 4·10⁻³ M roztwór Hyaminy 1622,
- 4·10⁻³ M roztwór dodecylosiarczanu sodowego (SDS – M_{SDS} = 288,38 g/mol),
- chloroform,
- szampon,
- płyn do kąpieli,
- płyn do mycia naczyń,
- płyn do prania,
- proszek do prania.

B. Program ćwiczenia

1. Oznaczenie miana roztworu Hyaminy 1622 za pomocą roztworu SDS.
2. Przygotowanie roztworów środków myjących i piorących (szampon, płyn do kąpieli, płyn do mycia naczyń, płyn do prania, proszek do prania).
3. Oznaczenie ilości anionowych związków powierzchniowo czynnych w kompozycjach myjących i piorących.

C. Sposób wykonania ćwiczenia

1. Oznaczenie miana roztworu Hyaminy 1622

W celu oznaczenia miana roztworu Hyaminy 1622 pobrać 2 próbki po 12,5 cm³ roztworu dodecylosiarczanu sodu o stężeniu 4·10⁻³ M i przelać do erlenmajerek, dodać 7,5 cm³ chloroformu i 5 cm³ wskaźnika złożonego. Tak przygotowane roztwory miareczkować roztworem Hyaminy 1622. W pobliżu punktu równoważnikowego zaczyna zanikać emulsja i wydziela się różowa warstwa chloroformowa. Miareczkować do momentu całkowitego zaniku barwy różowej i zabarwienia warstwy chloroformowej na kolor szaro-niebieski. Przy nadmiarze

odczynnika warstwa chloroformowa staje się niebieska. Wyznaczyć rzeczywiste stężenie roztworu Hyaminy 1622.

2. Przygotowanie roztworów środków myjących i piorących

W plastikowym pojemniku odważyć 1g szamponu, następnie do pojemnika wlać kilka cm^3 wody destylowanej i dokładnie wymieszać. Zawartość przelać przy pomocy lejka do kolbki o pojemności 100 cm^3 . Uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Tak przygotowany roztwór przelać do butelki z napisem szampon. Analogiczne czynności wykonać w przypadku płynu do kąpieli, prania i mycia naczyń. W przypadku proszku do prania odważyć proszku (0,5g) rozpuścić w ciepłej wodzie (ok. 50 cm^3) i przelać do kolby o pojemności 100 cm^3 . Po ostudzeniu roztworu uzupełnić wodą do kreski. Przelać do butelki z napisem proszek.

3. Oznaczenie zawartości anionowych związków powierzchniowo czynnych w kompozycjach myjących i piorących

Z butelki pobrać 2 próbki po $12,5 \text{ cm}^3$ roztworu detergentu, przelać do erlenmajerek, dodać $7,5 \text{ cm}^3$ chloroformu i 5 cm^3 wskaźnika złożonego. Wykonać miareczkowanie analogicznie jak przy oznaczaniu miana Hyaminy.

Procentową zawartość anionowego związku powierzchniowo czynnego (X) obliczyć według wzoru:

$$X\% = \frac{(100/12,5) \cdot V \cdot c_m \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot 100}{a} \%$$

$$X\% = \frac{0,8 \cdot V \cdot m \cdot M}{a} \%$$

gdzie: V – objętość Hyaminy 1622, którą miareczkowano dany środek myjący lub piorący (cm^3), c_m – stężenie molowe roztworu Hyaminy (mol/dm^3), m – molowość roztworu Hyaminy (mol), M – średnia masa cząsteczkowa związku powierzchniowo czynnego (g/mol) ($M = 348,5 \text{ g}/\text{mol}$), a – odważka środka myjącego lub piorącego (g).