



Vízszám érték meghatározására alkalmas módszer továbbfejlesztése

Készítette:

Demcsák Norbert

Témavezető:

Bejczy Rebeka

Tanszéki mérnök

Hartyányi Máté

Tudományos segédmunkatárs, PhD hallgató

2023



Pannon Egyetem

Mérnöki Kar

TDK téma címe: Vízszám meghatározás módszerének fejlesztése felületaktív anyagok vizsgálatához

Témavezető(k):

Hartyányi Máté, PhD hallgató

Bejczy Rebeka, Tanszéki mérnök

A kidolgozás helye: MOL Ásványolaj és Széntechnológiai
Intézeti Tanszék

Téma leírása:

A különböző felületaktív anyagok, vagy más néven tenzidek a mindennapi életben és a vegyiparban is szinte minden területen megtalálhatók. Ezen kettős tulajdonsággal (poláris és apoláris) rendelkező anyagok igen változatosak lehetnek a felhasznált hidofil és lipofil csoportoktól függően. Ezen két tulajdonság nagy mértékben befolyásolja a tulajdonságaikat, funkciójukat és alkalmazhatóságukat. A víz és olajoldhatóság arányát a HLB értékkel (hydrophilic-lipophilic balance), vagy az ezzel szorosan összefüggő vízszámmal szokták jellemezni, azonban ezen érték meghatározására régóta jól működő vizsgálati módszerhez használt segédanyagok és vegyszerek jelentős részéről kiderült, hogy súlyos egészségkárosító hatással bírnak és kivezetésre kerültek a mindennapi laboratóriumi használatból.

A TDK munka célja olyan oldószer és vegyszer kombináció keresése, amivel a korábban használt veszélyes anyagok kiválthatók.

Célcsoport: vegyészmérnök

Téma megkezdésének feltétele: -

Tervezett létszám: 1

Kapcsolat: C-516/514, hartyanyi.mate@mk.uni-pannon.hu, bejczy.rebeka@mk.uni-pannon.hu

Tartalmi összefoglaló

A különböző felületaktív anyagok, vagy más néven tenzidek a mindennapi életben és a vegyiparban is szinte minden területen megtalálhatók. Amfipatikus jellegük nagymértékben befolyásolja a tulajdonságaikat, funkciójukat és alkalmazhatóságukat. A vízben és az olajban való oldhatóság arányát a HLB értékkel (hydrophilic-lipophilic balance), vagy az ezzel szorosan összefüggő vízszámmal szokták jellemezni. Ezen érték meghatározására régóta jól bevált vizsgálati módszer áll rendelkezésre, ám az ehhez használt segédanyagok és vegyszerek jelentős részéről napjainkban kiderült, hogy súlyos egészségkárosító hatással bírnak és kivezetésre kerültek a mindennapi laboratóriumi használatból.

A kísérleti munka során cél volt egy olyan oldószert vagy oldószer kombinációt találni, amellyel a vízszám meghatározási módszer kivitelezhető. Továbbá célunk volt olyan oldószereket vizsgálni, mely környezetvédelmi és humánbiológiai szempontból kevésbé káros, ezen kívül könnyen és olcsón beszerezhető.

Kulcsszavak: Felületaktív anyagok, HLB, vízszám, módszerfejlesztés

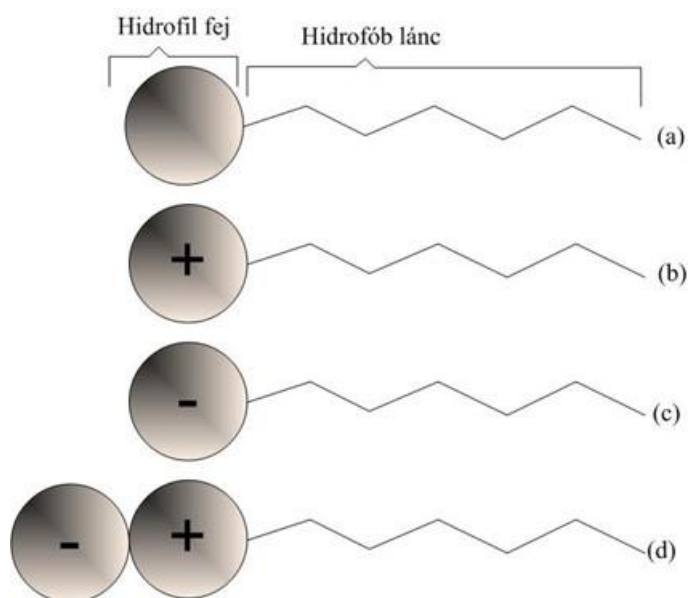
Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	1
2	Emulziók jellemzése	3
3	Hidrofil-lipofil egyensúly érték.....	6
3.1	Kozmetika és szépségipar	6
3.2	Élelmiszeripar	7
3.3	Gyógyszeripar	7
3.4	Vegyipar és tisztítószeresek	7
3.5	Műszaki és textilipar	7
3.6	Kőolajipar	7
3.7	HLB érték meghatározásának módszerei	8
4	A HLB érték és a vízszám érték kapcsolata.....	11
4.1	Vízszám érték	11
4.2	Vízszám érték meghatározásának módszere.....	11
4.3	A HLB és vízszám kapcsolatának gyakorlati jelentősége	12
5	Szakirodalmi összefoglaló	13
6	Kísérleti rész.....	14
6.1	Felhasznált anyagok.....	14
6.2	Alkalmazott módszerek	17
6.3	Módszerfejlesztés.....	18
6.3.1	Az „A” elegy vizsgálata	20
6.3.1.1	Megbízhatóság vizsgálat.....	24
6.3.2	A „D” elegy vizsgálata	26
6.3.2.1	Megbízhatóság vizsgálat.....	28
6.3.3	Az „E” elegy vizsgálata.....	29
6.3.3.1	Megbízhatósági vizsgálat.....	31

7	Összefoglalás.....	34
	Irodalomjegyzék.....	36

1 Bevezetés

A felületaktív anyagokat vagy más néven tenzideket mosó-, tisztító-, nedvesítő-, emulgeálóképessége miatt széles körben alkalmazzák szinte minden iparterületen. Az élelmiszeriparban, textiliparban, a gyógyszeriparban, az orvosi kémiában, a szőrmeiparban, valamint a bányászati iparágakban is használnak tenzideket. A kozmetika iparban a kozmetikumok alapanyagául szolgálnak, továbbá a modern olajipar is előszeretettel alkalmazza őket olajkitermelésre és kenőanyagok adalékaként termékeikben. A tenzidek hatásukat elsősorban a határfelületeken fejtik ki, a felületi feszültség csökkentésével [1–11].



1. ábra Tenzidek típusai az ionos jelleg szerint, a) nemionos, b) kationos, c) anionos, d) amfoter

Amfipatikus felépítésük alapján (1. ábra) hidofil és lipofil résszel is rendelkeznek, emiatt képesek oldódni apoláros és poláros oldószerekben is, valamint képesek különböző polaritású fázisokat egymással stabilan emulgeálni [3, 9, 12].

Az emulziók olyan kolloid rendszerek, melyekben egymással nem keveredő fázisok (pl. olaj-víz) homogén keverékét tartalmazzák. Az emulziók széles körben használatosak élelmiszeriparban, kozmetikai iparban gyógyszeriparban és sok más területen egyaránt.

Bevezetés

Az élelmiszeriparban ilyen emulzió például a tejföl és majonéz, a kozmetikai iparban a krémek, samponok, míg a gyógyszeriparban általában a rendszer az adott hatóanyag célba jutását hivatott elősegíteni [4, 13–15].

Az emulgeálásra alkalmazandó tenzid kiválasztásához az alábbi tulajdonságok meghatározása nyújthat segítséget:

- (határ)felületi feszültség
- hidrofil-lipofil egyensúly (HLB) érték
- kritikus micellakonzentráció (CMC)
- diszperziós stabilitás
- részecskeméret
- előállított emulzió reológiai tulajdonságai.

A felületi feszültség a határfelületen lévő molekulák szétválasztásához szükséges erő miatt fontos, minél kisebb az érték annál könnyebben emulgeálható a folyadék. A HLB érték a hidrofil és lipofil részek arányáról szolgáltat információt, míg a CMC azt a koncentráció értéket mutatja meg, amelynél mikroszkopikus micellaképződés veszi kezdetét. A diszperzió stabilitás és részecskeméret két erősen összefüggő tulajdonság, mivel a jó emulgálószer megakadályozza a részecskék egymáshoz tapadását, ezáltal stabilizálva az emulziót [1, 2, 4, 6, 16, 17].

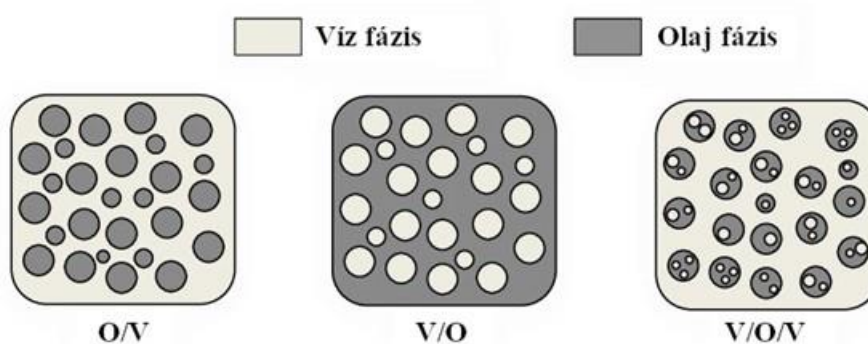
A HLB érték meghatározásához a vízszám érték fontos információt szolgáltat. A vízszámérték azt a tulajdonságot számszerűsíti, hogy adott tenzid milyen mértékben hajlamos a víz fázissal kölcsönhatásba lépni, és azzal mikró emulziókat létrehozni. A vízszám ismeretében képesek vagyunk következtetni a felületaktív anyag HLB értékére, szerkezetére és típusára. Mértékegységét tekintve kifejezhető százalékban és grammban is, utóbbi a tenzid tömegéhez viszonyítva mutatja meg, hogy mennyi vizet képes felvenni és eloszlatni mikró emulzió formájában. A vízszám érték sokat elárul a tenzid tulajdonságáról és annak alkalmazhatóságáról. Nagy vízszámú tenzidek hatékonyabban képesek vízzel kölcsönhatásba lépni és ezáltal vízbázisú emulziókat és oldatokat létrehozni. Az érték ismerete segít abban, hogy a céloknak megfelelő felületaktív anyagot lehessen kiválasztani [1, 2, 4, 6, 8, 16–19].

A munka célja a különböző felületaktív anyagok titrimetriás vízszám mérési módszerének felülvizsgálata, elemzése volt. Ezen belül a módszerben alkalmazott 1,4-dioxán oldószer kiváltása, annak munkabiztonsági és egészségügyi kockázata miatt.

2 Emulziók jellemzése

Az emulziók olyan kolloid diszperziók, amelyekben két egymással nem elegyedő folyadék, például víz és olaj, kis cseppekben találkozik egy stabilizáló tenziddel, amely amfipatikus felépítésének köszönhetően tökéletesen alkalmas diszpergálásra micellák kialakításával. Az emulziók az ipari élet számos részében megjelennek, például kozmetikumként, tisztítószerként, gyógyszerként, élelmiszeripari terméként, valamint az olajiparban a harmadlagos kőolajkitermelési eljárásokban is [5, 13, 14, 20–27].

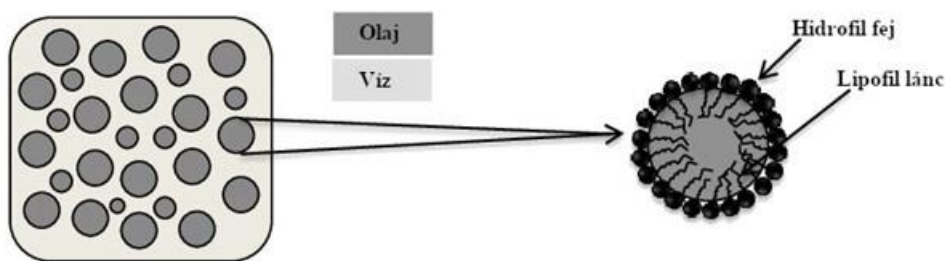
Fő csoportosítási szempont szerint megkülönböztetünk az olaj külső fázisú víz az olajban (V/O) és az víz külső fázisú olaj a vízben (O/V) emulziókat, továbbá érdekességként létezik a víz az olajban a vízben (V/O/V) emulzió (2. ábra). A V/O és O/V típusok előállításában különbségek figyelhetők meg, köszönhetően a bázis sajátosságainak. Ilyen eltérés a diszpergált közeg, mint azok nevei is sugallják. A V/O típus emulziók esetében a diszpergált vizes fázis a lipofil tulajdonságú felületaktív anyagok segítségével stabilizálható. A közeg küllemét tekintve opálos jellegű, függetlenül a bázis küllemétől, sűrűsége pedig a vizes bázisú emulziókhöz képest kisebb. Az ilyen V/O rendszerek előállítása alacsonyabb vízszámú tenzidekkel történik [5, 13, 14, 20–27].



2. ábra Emulziók típusai [13]

Emulziók jellemzése

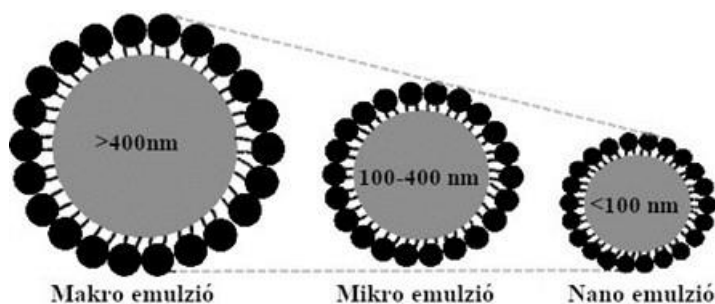
Az O/V rendszer (3. ábra) az előzőekkel ellentétesen hidrophil vegyület jelenlétében stabilizálódik, általánosságban, ha a közeg engedi akkor átlátszó, illetve enyhén opálos jelleget mutat, aminek köszönhetően lehetővé teszi a vizuális megfigyelhetőséget.



3. ábra O/V emulzió felépítése [13]

Ezen rendszerek létrehozása történik elsősorban a gyógyszeripari, háztartási vagy háztartásvegyipari és kozmetikai termékek előállításánál és alkalmazásánál. A típusok között azonban megfigyelhetők hasonlóságok is. Ilyen hasonlóság a felületaktív anyagok jelenléte is, ami a felületi feszültség csökkentésével lehetővé teszi a részecskék könnyebb egymásba hatolását apróbb cseppek formájában és mindeközben megakadályozzák a részecskék koaleszcenciáját. Mind a két típus előnyös a szállíthatóság, biológiai hozzáférhetőség és reakciók gyorsítása terén [5, 13, 14, 20–27].

Az emulziók csoportosíthatók cseppméret alapján is, ami szerint megkülönböztetünk nano-, mikro- és makroemulziókat (4. ábra).



4. ábra Emulzió típusok a cseppméretek alapján [28]

A vízszám mérés szempontjából a mikro- és makroemulziós rendszerek a jelentősebbek. A lényeges különbség a kettő rendszer között a nevéből is adódóan a

Emulziók jellemzése

rendszer méretétől függ [5, 13, 14]. A mikro- és makroemulziók közötti fő különbségeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat Mikro- és makroemulzió közötti fő különbségek

Jellemzők	Mikroemulziók	Makroemulziók
Cseppméret	Nanométer nagyságrend: 100-400 nm	Mikrométer tartomány: >400 nm
Fajlagos felület	Nagy fajlagos felület	Kis fajlagos felület
Stabilitás	Hosszútávú tárolás és stabilitás	Kis stabilitás
Viszkozitás	Alacsony viszkozitás	Magasabb viszkozitás
Küllem	Transzparens/ enyhén opálos	Opálos jelleg

A kolloid rendszerek kialakításánál az alkalmazott tenzid tulajdonsága nagyban befolyásolja a rendszer tulajdonságait, a legmeghatározóbb tulajdonsága a felületaktív anyagoknak a dolgozat szempontjából a HLB érték. Ilyen tekintetben a HLB érték mérése és ismerete megkönnyíti az alkalmazni kívánt vegyület kiválasztását a tulajdonságok eléréséhez, jobb és tökéletesebb emulziók és diszperziók hozhatók létre. A HLB érték egy skála, amin elhelyezhetjük a tenzideket, az értékekhez adott jellemzők is társíthatók.

A HLB érték és a kolloid rendszer közötti összefüggés a bázicitás alapján történik. Korábbi részben a V/O és O/V típusokról volt már szó. Említésre került a vízszám érték és annak fontossága, ami a jelen helyzetben is kitüntetett szerepet kap. Ha a vízszám nagyobb, akkor a HLB érték is nagyobb lesz. Ellenben ha kisebb, akkor a HLB érték is kisebb [20–28].

Ezen információk által látható, hogy a HLB értéke így a vízszám is, a kolloid rendszerek kulcsfontosságú tényezője a tenzidek részéről a megfelelő tulajdonságú emulzió vagy diszperzió előállítása szempontjából. A HLB ismeretében lehetőség nyílik a megfelelő tenzidek kiválasztására, az emulzió optimalizálására, javítva a kolloid rendszerek stabilitását, és segítve azok működésének megértését [14, 20–28].

3 Hidrofil-lipofil egyensúly érték

A hidrofil-lipofil egyensúly (HLB) érték egy alapvetően nagyon meghatározó tulajdonsága felületaktív anyagok karakterizálásában és alkalmazásában. Meghatározza, hogy milyen mértékben hajlamos a vízhez, illetve olajhoz kapcsolódni és ezáltal hogyan viselkedik emulziós és diszperziós rendszerekben. A felületaktív anyagokban találhatóak hidrofil és lipofil funkciós csoportok, melyek a poláros, illetve apoláros vegyületek között segítik elő az elegyedést bizonyos mértékben. A HLB ezen csoportok arányát fejezi ki. Maga az érték kulcsfontosságú az emulziók, diszperziók és más kozmetikai, gyógyszerészeti és ipari alkalmazások hatékonyságának és stabilitásának szempontjából, továbbá segít a szakembereknek az anyagok megfelelő kiválasztásában a kívánt tulajdonságok eléréséhez [16–19, 29, 30].

Az HLB érték egy számérték, amely meghatározza egy felületaktív anyag hidrofil és lipofil tulajdonságainak arányát. Az alacsony HLB érték azt jelzi, hogy az anyag inkább lipofil, míg a magas HLB érték hidrofil jellegre utal. A szám növekedésével az emulziók létrehozása is könnyebbé válik a poláros és apoláros oldószerek között. A HLB skála (Griffin skála) általában 0-tól 20-ig terjed, de vannak esetek mikor ennél magasabb értéket kapunk. A HLB érték ezen formája nem veszi figyelembe a hőmérsékletet, pH értéket, ionok jelenlétét az adott tenzid koncentrációját és a határfelületi feszültséget, csak a molekula szerkezetét veszi figyelembe.

Ipari megközelítésben számos területen tekintik a HLB értéket kitüntetett fontosságúnak. Kiemelkedően fontos paraméter a termékfejlesztés és az alkalmazás optimalizálás területein, lehetővé teszi a megfelelő tenzidek kiválasztását és alkalmazását [8, 16–19].

3.1 Kozmetika és szépségipar

A kozmetikai és szépségiparban kritikus fontosságot kap a HLB érték a kozmetikumok, krémek, balzsamok, samponok és más az ipar által létrehozott termékek fejlesztésében. Az megfelelő HLB érték kiválasztása lehetővé teszi a termék stabilitásának és textúrájának javítását, valamint elősegíti a hatóanyag megfelelő felszívódását [31–34].

3.2 Élelmiszeripar

Az élelmiszeriparban a tenzidek nagy jelentőséggel bírnak a termékstabilitás terén. Az emulziók (szószok, mártások) előállításában az optimális HLB érték meghatározása alapvető a fázisok szétválásának gátlásához, és a termék konzisztencia fenntartásához [24, 31, 35, 36].

3.3 Gyógyszeripar

Gyógyszeripari szempontból a hatóanyagok célzott eljuttatásában játszanak szerepet a felületaktív anyagok. A különböző HLB értékekkel rendelkező tenzidek alkalmasak bizonyos hatóanyagok specifikus eljuttatását hidrofil vagy lipofil környezetekbe, ez javítja a hatóanyag hatékonyságát és csökkenti a mellékhatásokat [28, 31, 37, 38].

3.4 Vegyipar és tisztítószer

A HLB érték ismerete nagy fontosságú a tisztító- és fertőtlenítőszer fejlesztésében. A jó HLB érték kiválasztása lehetővé teszi a hatékony felületaktív anyagok alkalmazását a kívánt feladatokhoz. Például a magas HLB érték kiváló zsíros olajos szennyeződések oldására [37, 39].

3.5 Műszaki és textilipar

A megfelelően kiválasztott anyagok segítenek a felületkezelésben, egyes tenzidek különböző felületi tulajdonságai segítik a festési és védelmi funkciókat [31, 40, 41].

3.6 Kőolajipar

A fejlesztésünk elsődleges célja az olajipari alkalmazhatóságból eredeztethető. Mint minden más iparágban itt is fontos a HLB érték. Az olajipar különböző területein hasonló szerepet tölt be, mint más iparágakban. Az olajiparban gyakran szükség van olaj-víz vagy víz-olaj emulziók és diszperziók létrehozására, ahol hatványozottabban fontos a megfelelő, stabil emulziót előállító felületaktív anyag kiválasztása. A harmadlagos kőolaj kitermelés során az emulziók kritikus szerepet töltenek be mind a föld alól történő

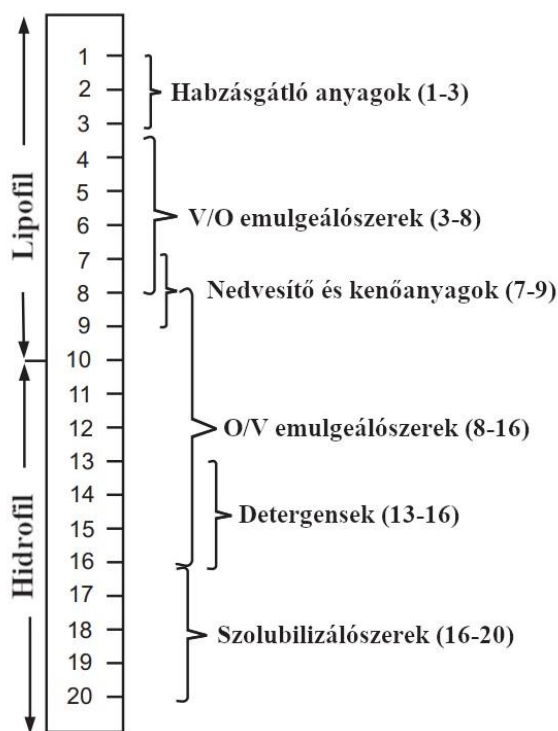
Hidrofil-lipofil egyensúly érték

felszínre juttatás és a szállítás során a folyadékáramlás javítása érdekében. Mindemellett az olajiparban fellelhető szennyeződések eltávolításában és lebontásában is szerepük van a tenzideknek, ahol a megfelelő HLB érték a hatékony tisztítást segíti elő [31,37,42–46].

Látszik, hogy a tenzidek minden téren jelen vannak és segítenek a folyadék fázisú termékek előkészítésben és előállításában, amihez kivétel nélkül minden esetben szükséges a HLB érték ismerete, másképp a kiválasztás hosszadalmasabb és költségesebb folyamat lenne.

3.7 HLB érték meghatározásának módszerei

A HLB koncepciója 1948-ban kezdődött az Atlas Powder Company-nél. Egy évvel később William C. Griffin, a cég kémikusa, hivatalosan bemutatta a HLB koncepciót, és egy saját skálán osztályozta az értékeket, amelyet ma Griffin-skálának nevezünk (5. ábra). A Griffin-skála 1-től 20-ig osztályozza a tenzideket [47].



5. ábra Griffin féle HLB skála, tenzid funkciókkal és tartományokkal [29]

A HLB érték meghatározása fontos a megfelelő tenzid kiválasztásához, és számos módszer áll rendelkezésre ehhez. Az egyik korai módszer a Greenwald és társai által kifejlesztett titrimetriás módszer volt, amelyben az 1,4-dioxán és benzol elegyét vízzel titrálják, amíg stabil zavarosodást nem lehet tapasztalni [2].

Hidrofil-lipofil egyensúly érték

Egy másik módszer a H/L számok bevezetése volt, amit Moore és Bell alkalmaztak a polioxi-etilénnel rendelkező nemionos tenzidekre. A H/L-szám magas értéke azt jelzi, hogy a felületaktív anyag elsődlegesen hidrofil tulajdonságú [34, 48].

J. T. Davies az emulziók koaleszcencia rátájáról szóló tanulmányában megállapította, hogy a tenzidek HLB értéke közelítőleg következetesen kiszámítható közvetlenül a vegyületek kémiai képletéből a csoportszámok összege alapján [15].

J. E. Robbers és társa Bathia is folytatott kutatásokat a HLB kapcsán, aminek eredménye ként kifejlesztettek egy technikát a HLB és a kívánt HLB értékek gyors meghatározására. A módszer szerint olyan emulziósorozatot kell előállítani, melyek lefedik a HLB értékek két törzsemulziói közötti tartományt. Az egyes törzsoldatokból kívánt mennyiséget 15 ml-es centrifugacsőbe kell mérni, egy másik csőben összesen 10 grammnak megfelelő kevert emulzió legyen. 1500 1/perc-es centrifugálás után az ismeretlen mintát össze kell vetni az ismertekkel, és a leghasonlóbb eredményeket egyenlőnek lehet tekinteni [49].

Chun és társa Martin egy felületi feszültségen alapuló módszert dolgozott ki a vízben oldódó tenzidek HLB értékének megállapítására. a tenzid 0,1%-os vizes oldatát toluollal „fedték” be és megmérték a felületi feszültségét. A felületi feszültség és a HLB érték között lineáris összefüggést figyeltek meg [50].

V. H. Huebner módszert fejlesztett a felületaktív anyagok relatív polaritásának meghatározására. A módszere a metanol és az n-szénhidrogének „visszahúzóási” idejének összehasonlításán alapul, amikor egy felületaktív anyagot használnak folyadékfázisként egy gáz-folyadékkromatográfiás oszlopban. Huebner meghatározta a „polaritási indexet” ami a HLB tulajdonságokkal arányos [8].

Gorman és társa Hall lineáris kapcsolatot fedezett fel a dielektromos állandó és a HLB érték között, valamint az olajok logaritmikus dielektromos állandója és a szükséges HLB érték között [51].

Becker és Birkmeier Huebnerhez hasonlóan gáz-folyadékkromatográfiával határozta meg a HLB értéket. Két folyadék retenciós ideje (az egyik folyadék poláros a másik nem) lehetővé teszi a tenzidkeverékek HLB értékének meghatározását, ha azt gáz-folyadékkromatográfiánál szubsztrátként alkalmazzák [52].

Shinoda kifejlesztett egy fázis inverziós (PIT) rendszert emulgeálószer kiválasztására. A rendszert összevetette a HLB értékrendszerrel, és megállapította, hogy

Hidrofil-lipofil egyensúly érték

a nemionos felületaktív anyagok HLB értéke a hőmérséklettel változik és van olyan emulziótípus, amelyben előfordul a fázisinverzió, ahol a két tulajdonság éppen kiegyenlítődik. Ezek alapján elmondható, hogy a PIT módszer egy specifikus hőmérsékleti értékkel működik, amelynél az emulzió típusa megfordul [53].

Ben-Et és Tatarsky nemionos kereskedelmi tenzidek HLB értékét határozta meg nagyfelbontású NMR (magrezonancia) segítségével. Az eredmények összhangban vannak a megadott HLB értékekkel. A módszer előnye, hogy gyors, pontos, kis mennyiségű mintát igényel és roncsolásmentes [54].

R. C. Little matematikai kapcsolatot alkalmazott az oldhatósági paraméter és a HLB érték között, amelyet anionos és nemionos tenzideken tesztelt (kationos tenzidekkel nem működik) [55].

H. Scott különféle nemionos felületaktív anyagok oldhatósági paramétereit és HLB értékeit vetette össze. Az eredmények szerint szinte lineáris kapcsolat áll fenn az oldhatósági paraméterek és az HLB értékek között, annak ellenére, hogy ezek a felületaktív anyagok különböző szerkezeti tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a szénlánc rész kémiai jellege csak korlátozott hatással van az oldhatósági paraméterekre [56, 57].

Graciaa és munkatársai szerint az emulziók stabilitása a felületaktív anyag HLB számától függ az olaj és víz határterületén. Ez a HLB szám általában eltér az emulzióhoz hozzákevert emulgeálószer HLB értékétől, mivel az emulgeálószer molekulák részben feloldódnak az olajban és a vízben, és a határfelületen is adszorbeálódnak. A szerzők egyenletet adtak meg a határfelületen lévő emulgeálószer HLB számának kiszámítására [58].

4 A HLB érték és a vízszám érték kapcsolata

A HLB és vízszám értékek két alapvető fogalom a felületaktív anyagok világában, mely értékek egymáshoz közvetlenül kapcsolódnak. Fontos szerepet játszanak a tenzidek emulzió és diszperzió képző és stabilitási tulajdonságainak leírásában. A kapcsolat értelmezése egyszerű, de mégis bonyolult. Lényegében a két érték arányos egymással, amennyiben az egyik nő, úgy a másik érték is növekszik. Alacsony HLB értéknél, a vízszám értéke is alacsonyabb lesz, ez azt jelenti számunkra, hogy az adott tenzid inkább lipofil tulajdonságokat hordoz és jobban keveredik olajjal. Ellenkező esetben, magas HLB érték mellé magasabb vízszámérték társul, ami pedig az inkább hidrophil jelleget mutatja, így jobban keveredik vízzel. A vízszám HLB értékhez a víz révén kapcsolódik [2,8–11, 27].

4.1 Vízszám érték

A tenzidek vízszáma azt a mennyiségű vizet jelenti, amelyet egy tenzid képes mikro emulzióba vinni. A vízszám mérése a tenzidek hidrophil tulajdonságainak és vízzel való kölcsönhatásának jellemzésére szolgál. A tenzidek vízszám mérésének eredményei információt nyújtanak az adott tenzid hidrophil tulajdonságairól. Minél magasabb a tenzid vízszáma, annál nagyobb a hidrophilitása, és könnyebben képes felszívni és eloszlatni a vizet, valamint emulziók és diszperziók létrehozására is alkalmasabb vizes közegben. A kapott vízszám segít meghatározni az alkalmazhatóságot továbbá abban is segít, hogy könnyebben tudjuk kiválasztani a hasznosabb felületaktív anyagokat. A tenzidek vízszámából lehet következtetni az adott felületaktív anyag HLB értékére aminek köszönhetően további információkat tudhatunk meg az adott anyag tulajdonságairól.

4.2 Vízszám érték meghatározásának módszere

A titrimetriás vízszámmérési módszerek elődjét H. L. Greenwald és társai dolgozták ki a 20. század közepén. Több kísérlet után alkották meg a ma általunk is használt mérési módszer korai elődjét. A véglegesített módszerük szerint a kiválasztott tenzid 1 grammját pontosan ki kell mérni egy Erlenmeyer-lombikba, majd 30 cm³ oldószerben fel kell oldani. Oldószernek szerves vegyületek keverékét használták, ami a végső módszernél benzol/1,4-dioxán 4/96 (4 tf% benzol) elegye lett megállapítva. A pontosítás érdekében

A HLB érték és a vízszám érték kapcsolata

több titrálási sebességgel és több keménységű vízzel vizsgáltak azonos körülmények között azonos tenzid oldatokat [2].

4.3 A HLB és vízszám kapcsolatának gyakorlati jelentősége

A vízszám és HLB értékek jelentősen fontos az emulziók, diszperziók és kolloid rendszerek tervezésében és fejlesztésében. Az alacsony vízszámú tenzidek például az olaj alapú krémekhez lehetnek fontosak, míg a magas vízszámúak a samponok mosószerekhez. Az értékek lehetővé teszik a tudósok és kutatók számára, hogy kiválaszthassák a megfelelő tenzideket a céljaikhoz, javítva a termékstabilitást és a tulajdonság optimalizálást [3, 4, 8, 29].

5 Szakirodalmi összefoglaló

A felületaktív anyagokat az iparterületeken széles körben alkalmazzák. Ezek a tenzidek hatásukat a határfelületeken fejtik ki a felületi feszültség csökkentésével. Az amfipatikus jellegükből adódóan hidrofil és lipofil résszel is rendelkeznek, ami lehetővé teszi számukra, hogy emulgeálják egymással különböző polaritású fázisokat.

Az HLB és vízszám értékek közvetlenül összefüggenek, és kiemelkedő szerepet játszanak a tenzidek tulajdonságainak leírásában. A két érték arányosan változik egymáshoz képest, így az egyik növekedésével a másik is emelkedik. Alacsony érték esetén a tenzid lipofil, míg magas érték esetén hidrofil jellegű. Az HLB és vízszám értékek kulcsfontosságúak az emulziók, diszperziók és kolloid rendszerek tervezésében és fejlesztésében. Ezek az értékek lehetővé teszik a tudósok és kutatók számára, hogy megfelelő tenzideket válasszanak ki céljaikhoz és optimalizálják a felületaktív anyag keverék tulajdonságait.

A vízszám mérés módszerét H. L. Greenwald és társai dolgozták ki. A vizsgált tenzid 1 gramm mennyiségét oldották 30 ml benzol/1,4-dioxán (4 V/V% benzol) keverékben, majd desztillált vízzel titrálásra került, egészen addig, amíg tartós opálosodás nem következett be. Ennek az eljárásnak köszönhetően gyors és megbízható analitikai eredményeket lehet nyerni, amelyek segítenek megismerni a vizsgált tenzid főbb tulajdonságait. Ezért rendkívül fontos a módszer rendszeres felülvizsgálata és továbbfejlesztése. A különbség az eredeti módszerhez képest az, hogy az alkalmazott módszerben ciklohexán kerül használatra benzol helyett.

A kísérletek során egy fontos feladat, hogy olyan oldószert találjunk, amely megfelelő tulajdonságokkal rendelkezik a vízszám meghatározási módszerhez, emellett használata minimális munkabiztonsági kockázatot jelent. Elvárás az is, hogy kevésbé káros legyen, mint a jelenleg használt oldószer, valamint könnyen és költséghatékonyan beszerezhető legyen.

A kísérleti munka során céлом volt egy olyan oldószer megtalálása, amely helyettesítheti az 1,4-dioxán oldószer komponenst, és megfelel az elvárt követelményeknek.

6 Kísérleti rész

A kísérleti munkám során célom volt olyan oldószert találni az 1,4-dioxán oldószer kiváltására, amely megfelelő tulajdonsággal rendelkezik a vízszám meghatározási módszerhez. A keresett oldószer követelményei a következők:

- Tulajdonságai megfelelnek a korábban leírtak szerinti vizsgálathoz és a munkabiztonsági kockázat csökkentéséhez.
- Kevésbé káros a jelenleg használt oldószernél.
- Könnyen és olcsón beszerezhető.

A kiválasztott lehetséges oldószerek, előzetes kutatások alapján lettek kiválasztva.

A módszer fejlesztésének szükségességét az 5/2020 ITM rendeletben foglaltak miatt tekintjük fontosnak, melyben az egyik felhasznált oldószer komponens, az 1,4-dioxán is szerepel, mint olyan veszélyes és mérgező oldószer, ami fokozott figyelmet igényel a vele dolgozó személyektől, és azok egészségét súlyosan károsíthatja mind gőz, mind folyadék fázisban. A vízszám meghatározása egy gyors és pontos analitikai vizsgálat, melyből a vizsgált tenzid fontos tulajdonságai ismerhetők meg ezért fontos a módszer felülvizsgálata és továbbfejlesztése. [59]

6.1 Felhasznált anyagok

A Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszékén évek óta folynak kutatások és kísérletek a különböző felületaktív anyagok előállítására, azok tulajdonságainak vizsgálatára és a felületaktív anyagokból készült kompozíciók tulajdonságainak meghatározására. Ezen kísérletek elsődlegesen kőolajipari céllal történnek. A felületaktív anyagok néhány jellemző tulajdonságára annak vízszámából is lehet következtetést levonni. Ezért fontos a már alkalmazott módszerünk fejlesztése, oly módon, hogy a vegyszerekkel való munka közben betarthassuk az előírt balesetvédelmi szabályzatot, és mindemellett a lehető legkisebb expozíciónak tegyük ki a személyzetet.

A mérések során többféle szerves oldószer került bevizsgálásra, annak reményében, hogy valamelyik hasonló tulajdonságokat mutat a már bevált módszerben alkalmazott oldószer komponenshez. A felhasznált felületaktív anyagok kiválasztásánál fontos

Kísérleti rész

szempont volt, hogy lehetőség szerint lefedjenek minden nagyobb tenzid típuscsoportot (amorf, ionos, nem ionos). A kísérletekhez felhasznált minden felületaktív anyag listázásra került, melyek kereskedelmi neve, és néhány fontosabb jellemző tulajdonsága, ezen információk a 2. táblázatban alább megtekinthető.

A lehetséges 1,4 dioxán helyettesítő oldószernek az acetone, az acetonitril, a diklórmétán, az etil-acetát és a tetrahydrofurán került alkalmazásra.

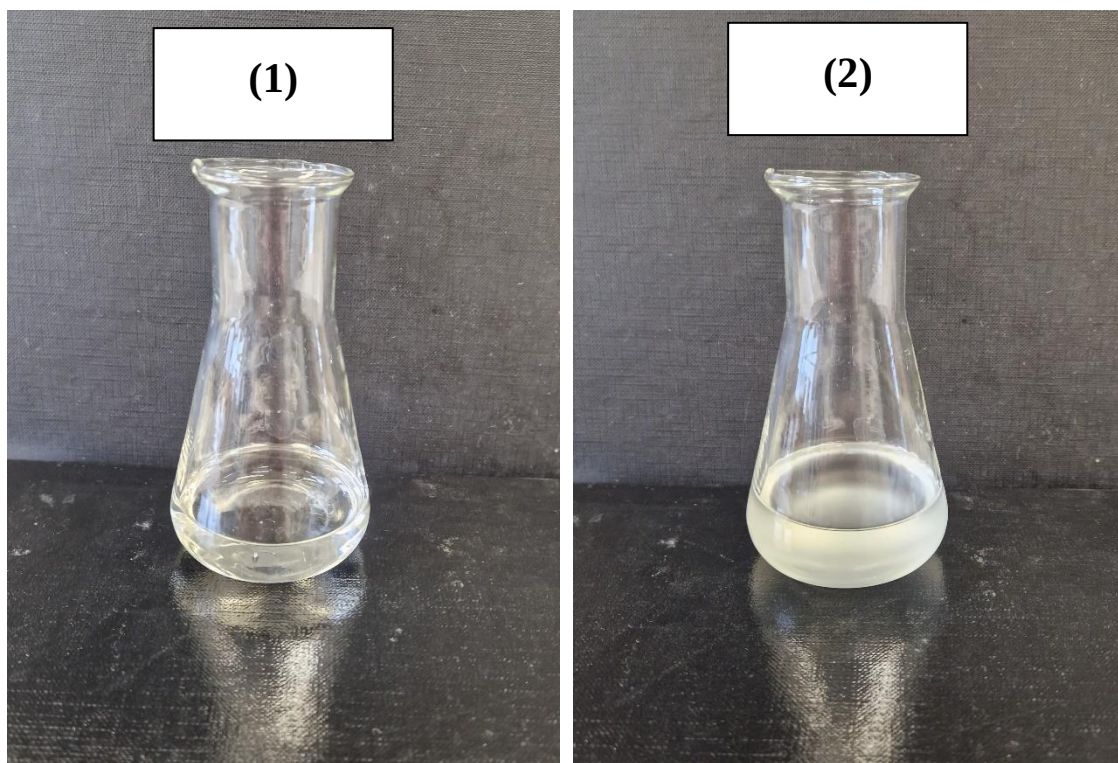
2. táblázat Kísérletek során használt tenzidek és azok néhány tulajdonsága

	Típusa	Hatóanyag típusa	Aktív hatóanyag tartalom (wt%)	pH érték (1 wt%-os vizes oldat)	HLB tartomány
2-butoxi-etanol	Oldószer	2-butoxi-etanol	100	7	7,5-8,5
Coco-DEA	Nemionos	Kokoamid-dietanolamid	100	5-7	11-14
Disponil AES 48	Anionos	Nonil-fenil-éter-szulfát NH ₄ sója	68-71	6-7,5	12-13
Disponil AES 60	Anionos	Nonil-fenil-éter-szulfát NH ₄ sója	58-62	7-8,5	12-13
Disponil FES 993	Anionos	Nátrium-lauréter-5 szulfát	33-35	6,5-8,5	13-14
Genagen CAB 818	Amfoter	Alkyl-amidopropil-betain	29-32	6-7,5	14
Genapol OA 040	Nemionos	Oktilfenol-etoxilát	100	5-7,5	12-13
Hostapur SAS 60	Anionos	Nátrium (C14-16) Olefin-szulfonát	60	7,5-9	12
Komad 704	Nemionos	Zsírsav- alkilén- glikol észter	90	7,5-9	9,5-11
Lutensit A-EP	Anionos	Nátrium (C14-17) szek-alkil-szulfonát	30-32	7-9	13-15
Lutensit AES	Anionos	Nátrium-lauril-éter-szulfát (Na-LES)	70	6,5-8,5	12-13
Lutensol GD 70	Nemionos	Alkoxilált-alkohol	70	7	14
Lutensol ON 110	Nemionos	Alkoxilált-alkohol	100	7	15
Lutensol XA 50	Nemionos	Zsíralkohol-epoxilát (C9-11)	100	6,5-7,5	16-17
Lutensol XL 100	Nemionos	Zsíralkohol-epoxilát (C12-15)	100	6-8	15-16
Lutensol XP50	Nemionos	Zsíralkohol-epoxilát (C12-15)	100	6,5-7,5	14-15
Lutensol XP 89	Nemionos	C10 Guerbet alkohol etoxilát POE (8)	85	7	14

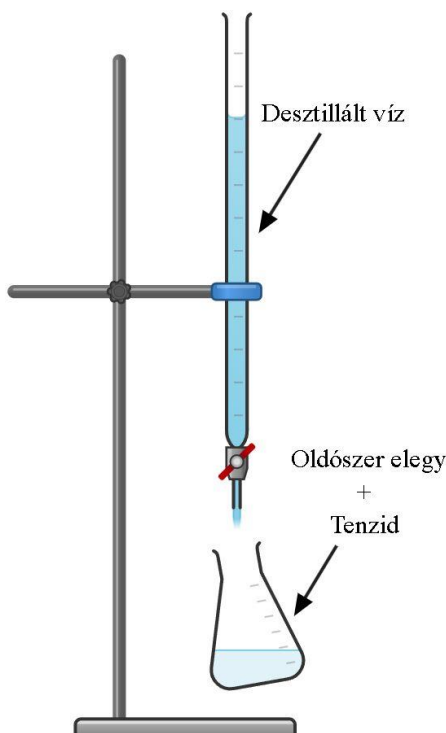
6.2 Alkalmazott módszerek

Az alkalmazott mérési technika korábban már fejlesztésre került az Tanszék munkatársai által, ez a fejlesztett módszer van jelenleg is alkalmazásban.

A mérés a kiválasztott tenzid 1 grammjának (két tizedesjegy) pontos bemérésével kezdődik. A tenzidhez a bemérés után 30 cm^3 96/4 arányú (4 tf % ciklohexán) ciklohexán/1,4-dioxán elegyet adunk. Az elegyben óvatos kevergetéssel feloldjuk a felületaktív anyagot. Az elkészült oldatot bürettába töltött desztillált vízzel megtitráljuk. A végpont jelzésére külön indikátor hozzáadása nem szükséges, ugyanis a végpont jelzése a víz által fog történni, mikor az oldat áttetszősége megszűnik. A végpont elérése akkor következik be, ha az oldat opálossága rövid idő (kb 1 perc) elteltével rázogatas hatására sem tűnik el. Ekkor leolvassuk a víz fogyását. A titrálás előtti és utáni megjelenésről a 6. ábra ad tájékoztatást, míg a titrálás elvi kivitelezéséről a 7. ábra szolgáltat információt.



6. ábra Elegy megjelenése titrálás előtt (1) és után (2)



7. ábra Titrálás sematikus rajza

Az alkalmazott módszer megmutatja, hogy a felületaktív anyag 1 grammja hány cm^3 vizet képes mikroemulzióba vinni.

A kísérletet megvalósítását befolyásolhatják a különböző tenzidek az oldás során, ekkor lehetséges, hogy az oldat már elkészülés időpontjában opálosságot mutat, esetenként megfigyelhetők lebegő „csapadékok” az oldatban. Amennyiben ezen zavaró tényezők nem szűnnek meg a mérés megkezdésénél, már a bürettából való víz adagolásával, a kísérlet az adott tenziddel nem végezhető el. Fontos megjegyezni, hogy a kísérletnél a már megtitrált oldatok hosszabb várakozás után visszanyerhetik áttetszőségüket, ezeknek az oldatoknak a tovább titrálása már meghamisítja a mérési adatokat.

6.3 Módszerfejlesztés

A módszerfejlesztés első fázisában diklórmétán, acetonitril, etil-acetát, acetón és tetrahidrofurán oldószereket alkalmaztam az 1,4-dioxán kiváltására. Ezekből a fentebb leírt módszer szerint 96/4 (4 V/V %-ban ciklohexán) arányú elegyeket készítettem és három különböző tulajdonságú tenzidet vizsgáltam meg, majd összehasonlítottam a kapott eredményeket az eredeti 1,4- dioxánt tartalmazó elegyével.

Kísérleti rész

Az alkalmazott elegyek összetételét a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat Alkalmazott oldószer elegyek összetétele (*V/V%)

Elegy jele	Ciklohexán *	1,4-dioxán*	Diklórmétán*	Acetonitril*	Aceton*	THF*	Etil-acetát
A	4	96	-	-	-	-	-
B	4	-	96	-	-	-	-
C	4	-	-	96	-	-	-
D	4	-	-	-	96	-	-
E	4	-	-	-	-	96	-
F	4	-	-	-	-	-	96

Minden további említésnél az elegyek betűjeleit alkalmazom az egyszerűség kedvéért.

A mérések során az alkalmazott buretta 0,05 pontosságra volt képes, így az értékeket két tizedesjegy pontossággal adom meg minden esetben. Az oldószer elegyekkel végzett mérési eredményeket a 4. táblázatban foglaltam össze.

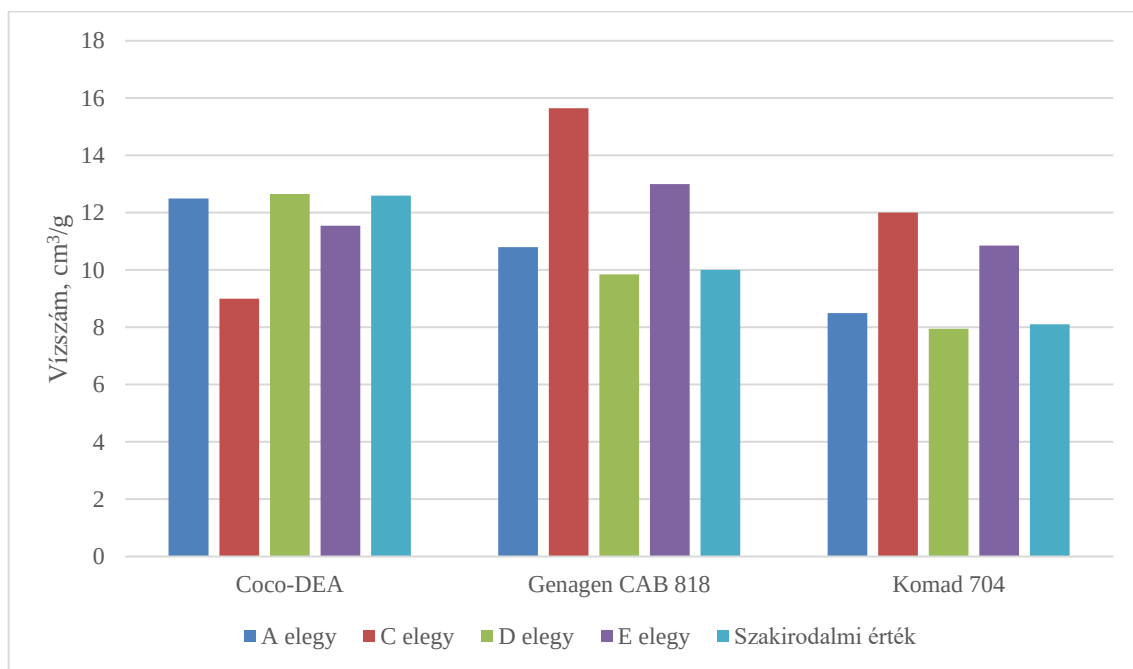
4. táblázat Kiválasztott oldószer komponensek mért vízsám összehasonlítása

Oldószer elegy	A elegy	B elegy	C elegy	D elegy	E elegy	F elegy	Szakirodalmi érték
Coco-DEA	12,50	Nem oldható	9,00	12,65	11,55	Nem oldható	12,60
Genagen CAB 818	10,80	Nem oldható	15,65	9,85	13,00	Nem oldható	10,00
Komad 704	8,50	Nem oldható	12,00	7,95	10,85	Nem oldható	8,10

Kísérleti rész

A B és az F elegyek nem alkalmasak a további vizsgálatokra, ugyanis ezen elegyekben a tenzidek nem oldódnak fel olyan módon, mint azt a vizsgálat szükségessé tenné. Ezáltal további vizsgálatok ezen elegyekkel nem kerülnek elvégzésre.

A különböző oldószer eleggyel végzett vizsgálati eredmények összehasonlítását a 8. ábra segítségével szemléltetem.



8. ábra Vizsgált oldószer elegyek vízszám értékeinek összehasonlítása

Az ábrán látható, hogy a „D” és „E” jelű elegyek mért értékei megközelítik a szakirodalmi értékeket és a jelenlegi módszerben alkalmazott „A” jelű elegy értékeit is. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a „C” elegy mérési eredményei nagyban eltérnek, ezért a C elegy nem került további vizsgálatra. Az első mérések elvégzésével az oldószerkörét csökkentettük a visszakapott adatok alapján, így az acetonos (D elegy) és a tetrahidrofurános (E elegy) szerves oldószer elegyek kerültek további vizsgálatokra.

6.3.1 Az „A” elegy vizsgálata

Az „A” elegy vizsgálatának eredményeit a későbbiekben referenciának használom, ezzel megvizsgálva a „D” és „E” jelű elegyek módszerben történő alkalmazhatóságát és megfelelését.

Kísérleti rész

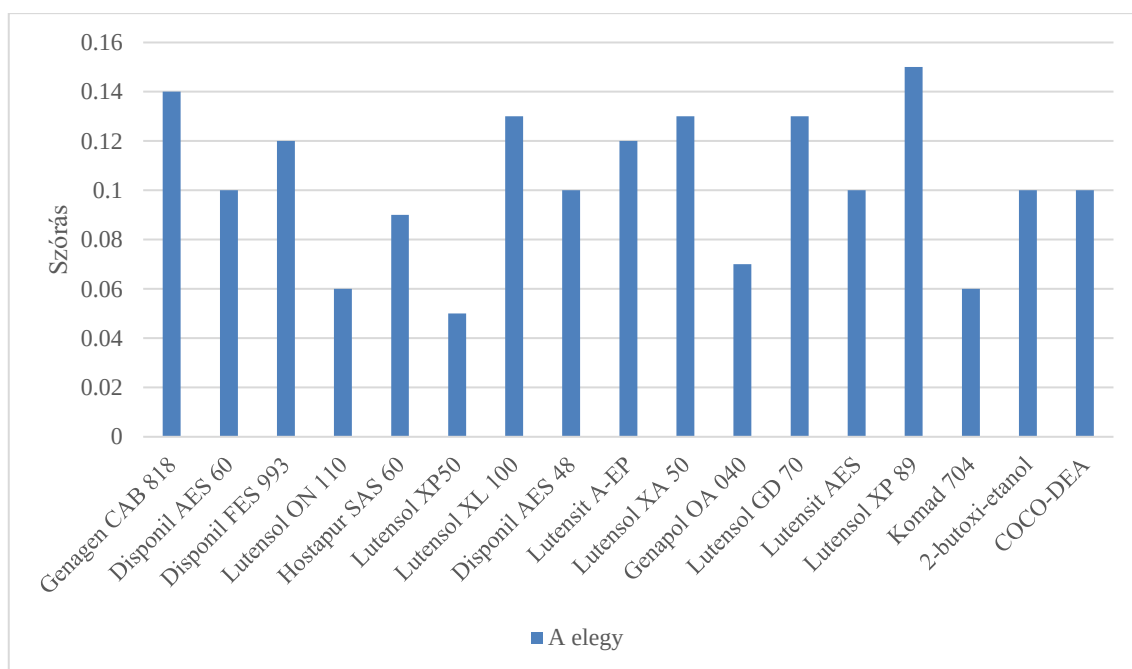
Első lépésként méréseket végeztem a jelenleg is alkalmazott „A” jelű oldószer eleggyel. Ez a lépés a későbbi összehasonítások miatt fontos. Az ebből a mérésből kapott adatokat használom referenciának a „D” és „E” jelű elegyek módszerben történő alkalmazhatóságának vizsgálására.

A lehetséges elérhető oldószerek körének szűrése után a megfelelő elegyek további vizsgálatokra kerültek. A további vizsgálatok első lépéseként először a módszerben alkalmazott „A” eleggyel 5 párhuzamos mérést végeztem különböző tenzidekkel, a kapott adataiból átlagot és szórást számoltam. Ezen mérések eredményeit az 5. táblázat foglalja magában.

5. táblázat „A” elegy párhuzamos méréseinek eredményei

A elegy							
Tenzid	1. mérés	2. mérés	3. mérés	4. mérés	5. mérés	Szórás	Átlag
Genagen CAB 818	12,20	12,10	11,90	12,30	12,20	0,14	12,14
Disponil AES 60	11,15	11,10	11,30	11,20	11,00	0,10	11,15
Disponil FES 993	11,25	11,10	11,40	11,40	11,40	0,12	11,31
Lutensol ON 110	12,45	12,30	12,40	12,40	12,30	0,06	12,37
Hostapur SAS 60	13,45	13,35	13,55	13,45	13,60	0,09	13,48
Lutensol XP50	12,80	12,70	12,80	12,80	12,70	0,05	12,76
Lutensol XL 100	12,55	12,40	12,40	12,70	12,70	0,13	12,55
Disponil AES 48	12,95	13,00	12,95	12,80	13,10	0,10	12,96
Lutensit A-EP	13,20	13,25	13,40	13,05	13,30	0,12	13,24
Lutensol XA 50	12,90	13,10	12,75	12,80	12,75	0,13	12,86
Genapol OA 040	11,20	11,30	11,10	11,20	11,10	0,07	11,18
Lutensol GD 70	12,40	12,40	12,20	12,60	12,30	0,13	12,38
Lutensit AES	12,45	12,40	12,40	12,60	12,30	0,10	12,43
Lutensol XP 89	11,90	11,70	12,10	11,90	12,10	0,15	11,94
Komad 704	8,50	8,50	8,50	8,60	8,40	0,06	8,50
2-butoxi-etanol	13,15	13,10	13,30	13,00	13,10	0,10	13,13
COCO-DEA	12,50	12,60	12,50	12,30	12,40	0,10	12,46

Az „A” elegy méréseinek értékeiből számított szórás szemléltetését a 9. ábra mutatja.



9. ábra „A” elegy mérési eredményeinek szórása

A módszer megbízhatóságát statisztikai számításokkal végeztem a mérés során kapott adatok alapján. A tényleges értéktől való eltérést az abszolút hibafüggvénnyel (H_i) lehet jellemezni, amely a pontos érték (x_0) és a mérték érték (x_i) különbsége:

$$H_i = |x_i - x_0| \quad (6.1)$$

A relatív hibafüggvény (h_i), az abszolút hiba és a pontos érték százalékos aránya:

$$h_i = \frac{H_i}{|x_0|} \cdot 100 \quad (6.2)$$

A mérések abszolút és relatív hibáját a

Kísérleti rész

6. táblázatban foglaltam össze.

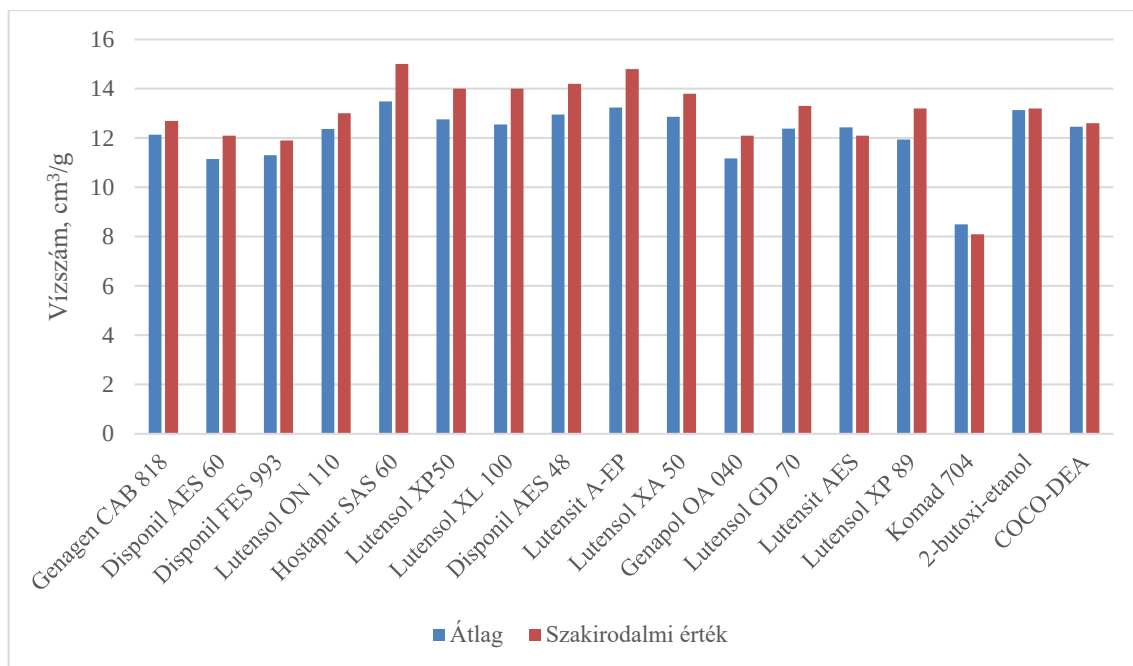
6. táblázat „A” elegy mérési eredményeinek abszolút és relatív hibája

Tenzid	Átlag	Szakirodalmi érték	Abszolút hiba	Relatív hiba
Genagen CAB 818	12,14	12,70	0,56	4,6
Disponil AES 60	11,15	12,10	0,95	8,5
Disponil FES 993	11,31	11,90	0,59	5,2
Lutensol ON 110	12,37	13,00	0,63	5,0
Hostapur SAS 60	13,48	15,00	1,52	11,2
Lutensol XP50	12,76	14,00	1,24	9,7
Lutensol XL 100	12,55	14,00	1,45	11,5
Disponil AES 48	12,96	14,20	1,24	9,5
Lutensit A-EP	13,24	14,80	1,56	11,7
Lutensol XA 50	12,86	13,80	0,94	7,3
Genapol OA 040	11,18	12,10	0,92	8,2
Lutensol GD 70	12,38	13,30	0,92	7,4
Lutensit AES	12,43	12,10	0,33	2,6
Lutensol XP 89	11,94	13,20	1,26	10,5
Komad 704	8,50	8,10	0,4	4,7
2-butoxi-etanol	13,13	13,20	0,07	0,5
COCO-DEA	12,46	12,60	0,14	1,1

6.3.1.1 Megbízhatóság vizsgálat

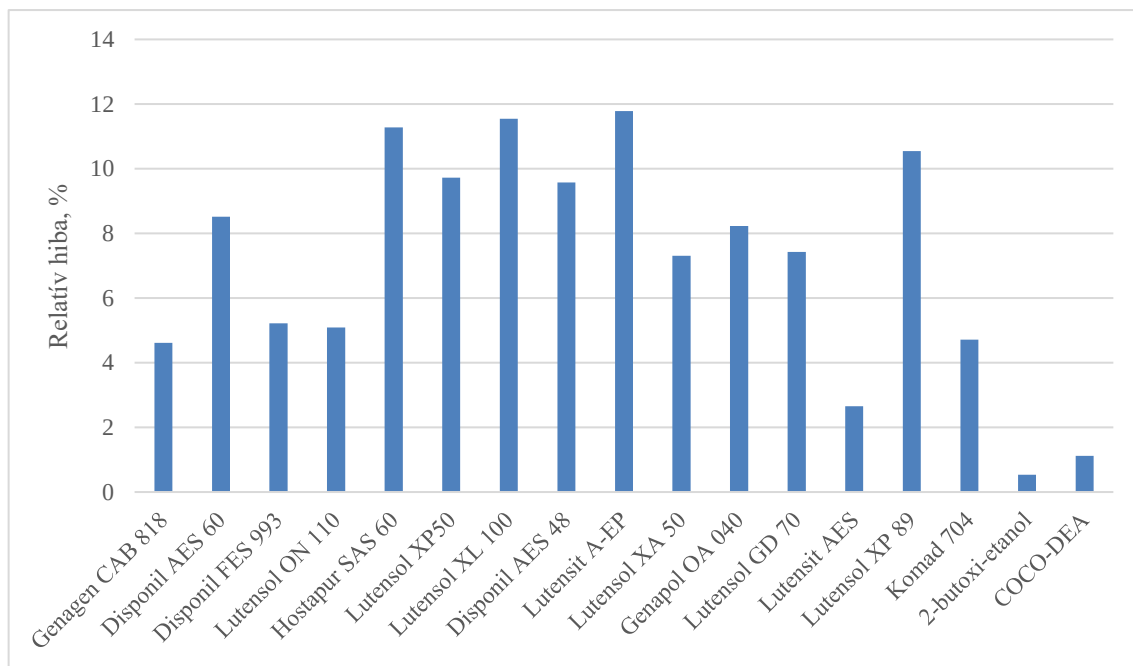
A módszer megbízhatóságának vizsgálatára szükség van, hogy pontosan el tudjuk dönteni melyik elegy ad pontosabb eredményeket. Ennek érdekében egyrészt a korábbiakban a mérésekhez szórást számítottam, ami vizuálisan behatárolja a pontosságot. Másrészt az eltérések szemléltetésére átlagos, és a pontos eltérés megadása érdekében abszolút és relatív eltérést kell számítani.

Az „A” elegy mérési eredményeinek átlag vízszám értékét és a szakirodalom szerinti vízszám értéket a 10. ábra segítségével hasonlítottam össze.



10. ábra „A” eleggyel mért tenzidek vízszám értékeinek átlaga és szakirodalmi értékeinek összehasonlítása

Az ábrán látszik, hogy az alkalmazott módszerrel való vizsgálatnak is van egy hibája, és nem minden esetben ad teljesen pontos eredményt. A hiba pontosítására a statisztikai hibaszámítások közül a mérés relatív hibáját a 11. ábra segítségével mutatom be.



11. ábra „A” elegy méréseinek relatív hibái

Kísérleti rész

Az ábrán a legmagasabb oszlop értékét tekintem a mérés hibájának. Ez alapján a jelenleg is használatban lévő „A” elegy hibája $\pm 11,7\%$.

6.3.2 A „D” elegy vizsgálata

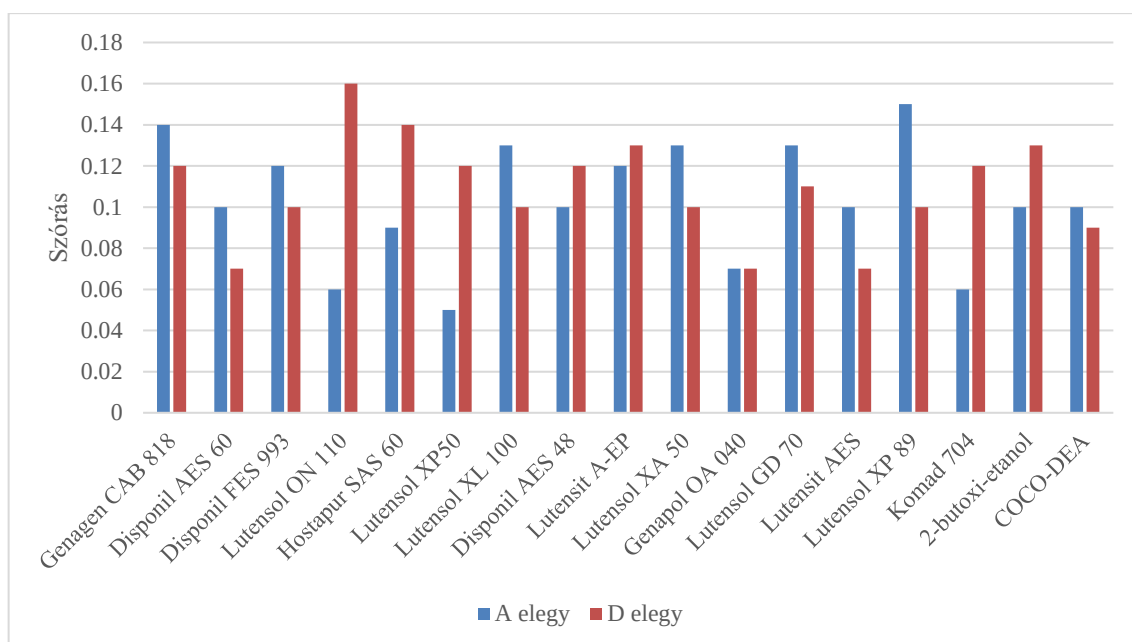
A következő lépésben a korábbi módhoz hasonlóan elvégeztem a méréseket a „D” eleggyel is. Ezen párhuzamos mérések eredményeit, szórását és átlagát a

7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat „D” elegy párhuzamos méréseinek eredményei

D elegy							
Tenzid	1. mérés	2. mérés	3. mérés	4. mérés	5. mérés	Szórás	Átlag
Genagen CAB 818	12,80	12,90	13,00	12,65	12,80	0,12	12,83
Disponil AES 60	12,05	12,05	12,10	12,20	12,20	0,07	12,12
Disponil FES 993	11,65	11,75	11,50	11,70	11,80	0,10	11,68
Lutensol ON 110	13,35	13,55	13,25	13,55	13,15	0,16	13,37
Hostapur SAS 60	14,20	14,35	14,00	14,30	14,05	0,14	14,18
Lutensol XP50	13,70	13,70	13,90	13,85	13,55	0,12	13,74
Lutensol XL 100	13,50	13,65	13,35	13,45	13,55	0,10	13,50
Disponil AES 48	13,55	13,50	13,40	13,75	13,60	0,12	13,56
Lutensit A-EP	13,80	13,70	13,65	13,90	14,00	0,13	13,81
Lutensol XA 50	13,10	12,95	12,95	13,20	13,15	0,10	13,07
Genapol OA 040	12,00	12,05	12,20	12,05	12,10	0,07	12,08
Lutensol GD 70	13,05	13,05	13,25	12,95	12,95	0,11	13,05
Lutensit AES	13,00	13,15	12,95	13,10	13,05	0,07	13,05
Lutensol XP 89	12,75	12,95	12,70	12,90	12,90	0,10	12,84
Komad 704	8,00	7,90	8,20	7,85	8,00	0,12	7,99
2-butoxi-etanol	14,60	14,60	14,80	14,40	14,55	0,13	14,59
COCO-DEA	12,60	12,55	12,40	12,50	12,65	0,09	12,54

Az „A” elegyhez hasonlóan, és annak a szórásával összehasonlítva szemléltetem a „D” elegy szórását a 12. ábra segítségével.



12. ábra „D” és „A” elegyek mérési eredményeinek szórásának összehasonlítása

A mérések eredményeinek megbízhatóságát a korábban bemutatott számítások (6.1) és (6.2) alapján végeztem, aminek eredményeit a 8. táblázat tartalmazza.

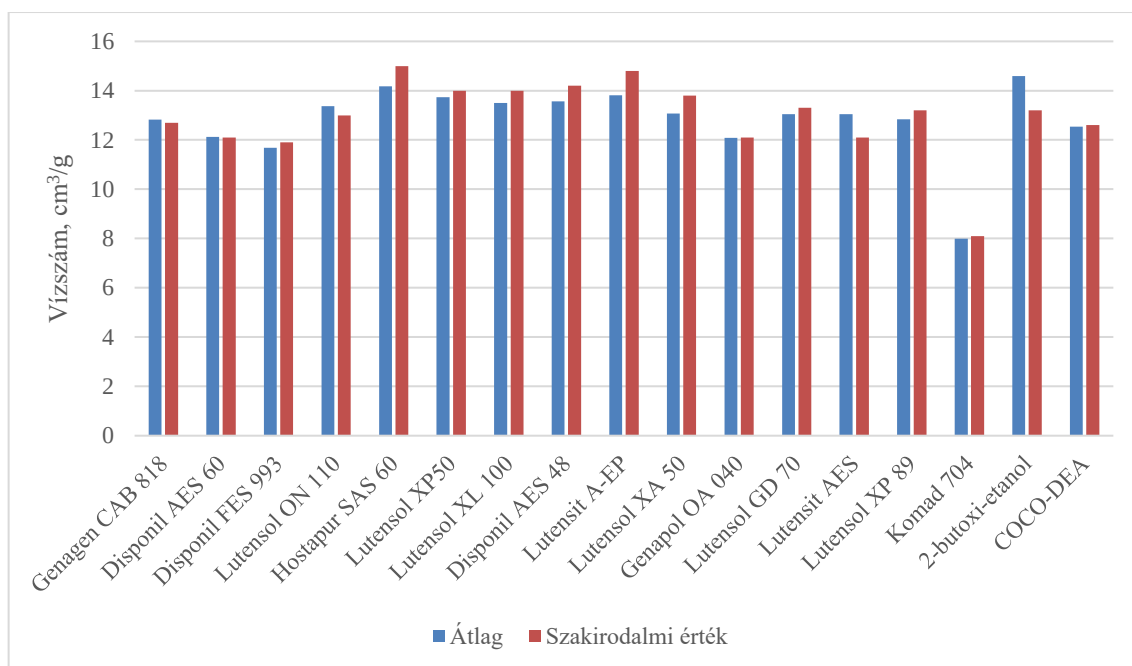
8. táblázat „A” elegy mérési eredményeinek abszolút és relatív hibája

Tenzid	Átlag	Szakirodalmi érték	Abszolút hiba	Relatív hiba
Genagen CAB 818	12,83	12,70	0,13	1,0
Disponil AES 60	12,12	12,10	0,02	0,2
Disponil FES 993	11,68	11,90	0,22	1,9
Lutensol ON 110	13,37	13,00	0,37	2,8
Hostapur SAS 60	14,18	15,00	0,82	5,8
Lutensol XP50	13,74	14,00	0,26	1,9
Lutensol XL 100	13,50	14,00	0,5	3,7
Disponil AES 48	13,56	14,20	0,64	4,7
Lutensit A-EP	13,81	14,80	0,99	7,2
Lutensol XA 50	13,07	13,80	0,73	5,6
Genapol OA 040	12,08	12,10	0,02	0,2
Lutensol GD 70	13,05	13,30	0,25	1,9
Lutensit AES	13,05	12,10	0,95	7,3
Lutensol XP 89	12,84	13,20	0,36	2,8
Komad 704	7,99	8,10	0,11	1,4
2-butoxi-etanol	14,59	13,20	1,39	9,5
COCO-DEA	12,54	12,60	0,06	0,5

6.3.2.1 Megbízhatóság vizsgálat

Az „A” elegyhez hasonlóan a „D” elegyre is kiszámítottam a szórás, átlag és eltérések értékeit. Majd ezeket az értékeket összevettem a az „A” elegy referenciának tekintett értékeivel a különbségek megvizsgálása érdekében.

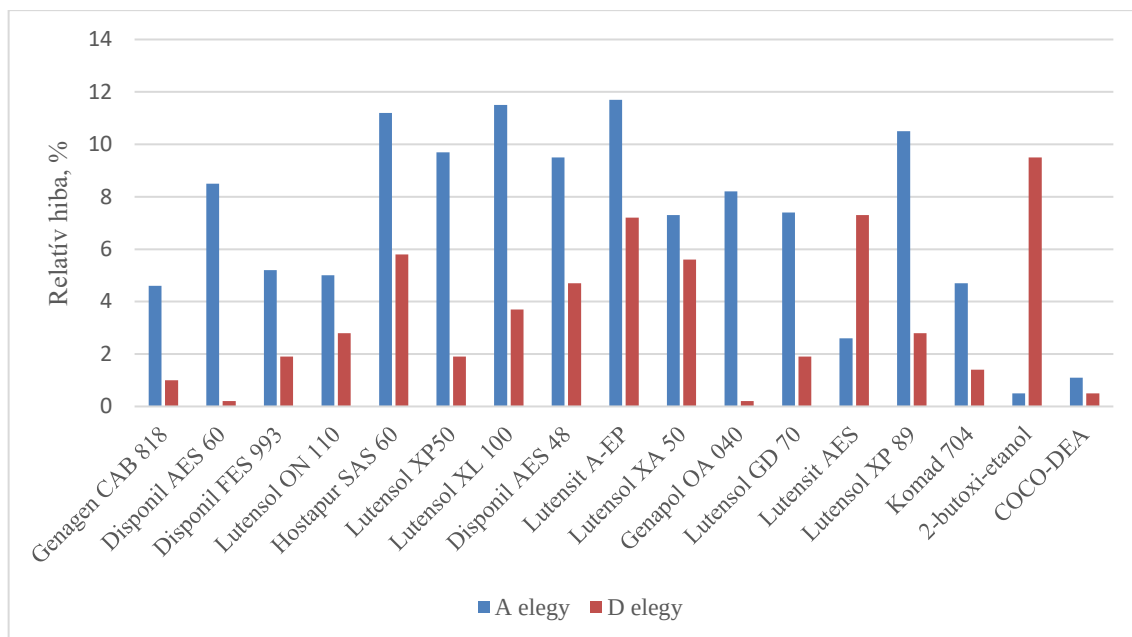
A számítások elvégzése után a „D” elegy esetében is összevettem a mért vízszámokat a szakirodalmi adatokkal. Ezt a 13. ábra szemlélteti.



13. ábra „D” eleggyel mért tenzidek vízszám értékeinek átlagainak és szakirodalmi értékeinek összehasonlítása

Az ábrán látható, hogy a „D” elegy esetében a mért értékek és a szakirodalmi értékek rendkívül közel esnek egymáshoz, ebből kifolyólag az oldószer elegy ígéretesnek látszik.

A „D” elegy számított relatív hibájának és az „A” elegy relatív hibájának összevetését a 14. ábra segítségével mutatom be.



14. ábra „D” és „A” elegy méréseinek relatív hibáinak összehasonlítása

Az ábrán jól látható, hogy a D elegy kisebb hibával rendelkezik az eddig használt módszerhez képest. A mérésnek a hibájának a legnagyobb „D” elegyre vonatkozó oszlop értéket tekintem, ez az érték $\pm 9,5\%$.

6.3.3 Az „E” elegy vizsgálata

Az „A” és „D” elegyekhez hasonlóan végeztem párhuzamos méréseket az „E” eleggyel is. Ennek a méréseknek az eredményeinek átlagát és szórását a 9. táblázat foglalja magában.

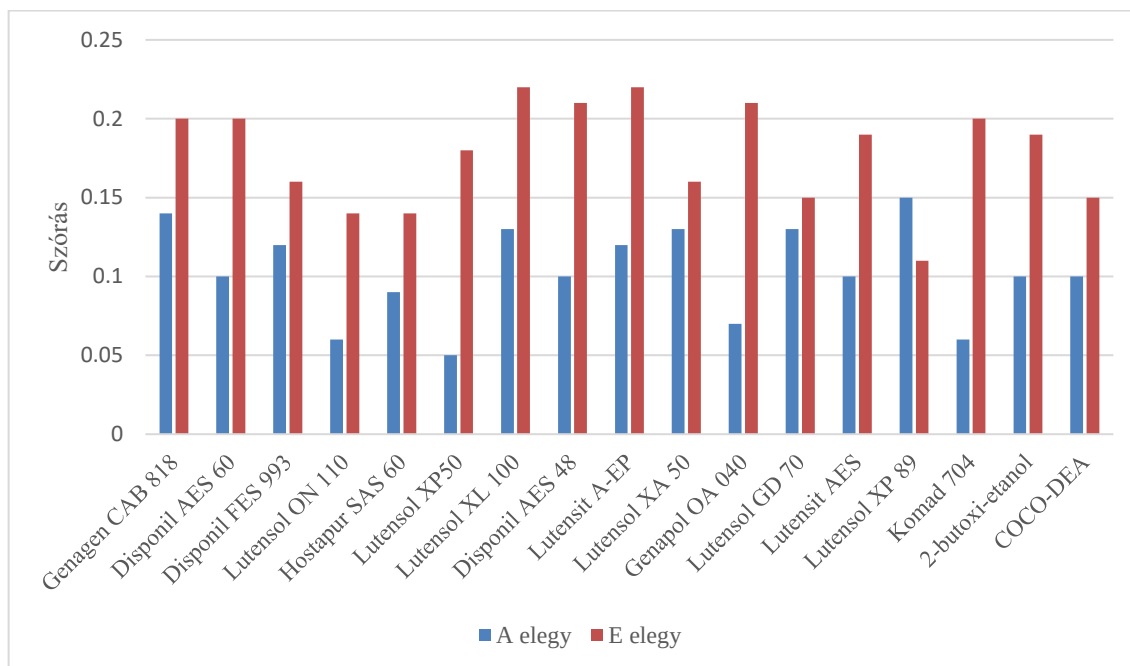
9. táblázat „E” elegy párhuzamos méréseinek eredményei

E elegy							
Tenzid	1. mérés	2. mérés	3. mérés	4. mérés	5. mérés	Szórás	Átlag
Genagen CAB 818	11,60	12	11,50	11,60	11,4	0,20	11,62
Disponil AES 60	11,55	11,8	11,20	11,70	11,6	0,20	11,57
Disponil FES 993	11	11,2	10,90	11,35	11,15	0,16	11,12
Lutensol ON 110	13,6	13,55	13,80	13,60	13,9	0,14	13,69
Hostapur SAS 60	17,5	17,4	17,15	17,50	17,55	0,14	17,42
Lutensol XP50	11,8	11,8	11,45	12,00	11,85	0,18	11,78
Lutensol XL 100	13,35	12,95	12,95	13,20	13,5	0,22	13,19
Disponil AES 48	13,5	13,45	13,85	13,25	13,7	0,21	13,55
Lutensit A-EP	13,05	13,05	13,25	12,70	13,35	0,22	13,08
Lutensol XA 50	12,6	12,7	12,45	12,90	12,8	0,16	12,69
Genapol OA 040	13,3	13,6	13,00	13,30	13,1	0,21	13,26
Lutensol GD 70	12,1	11,9	12,00	12,00	12,35	0,15	12,07

Kísérleti rész

Lutensit AES	12,9	13,05	12,50	12,95	12,8	0,19	12,84
Lutensol XP 89	10,8	10,6	10,65	10,45	10,65	0,11	10,63
Komad 704	8,7	8,9	8,90	8,80	8,35	0,20	8,73
2-butoxi-etanol	13,95	13,75	14,20	13,90	14,25	0,19	14,01
COCO-DEA	11,5	11,75	11,30	11,40	11,5	0,15	11,49

A korábbiakhoz hasonló szórás összehasonlítást az „A” és „D” elegyre vonatkozóan a 15. ábra szemlélteti.



15. ábra „D” és „A” elegyek mérési eredményeinek szórásának összehasonlítása

Jól látható, hogy az „E” elegy az eddig használatban lévő „A” elegyhez képest jóval nagyobb szórást produkál. Tényleges összehasonlítási alapot a korábban is használt (6.1) és (6.2) számítások alapján végzett abszolút és relatív hiba tud szolgáltatni, amely számítások eredményeit a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat „E” elegy mérési eredményeinek abszolút és relatív hibája

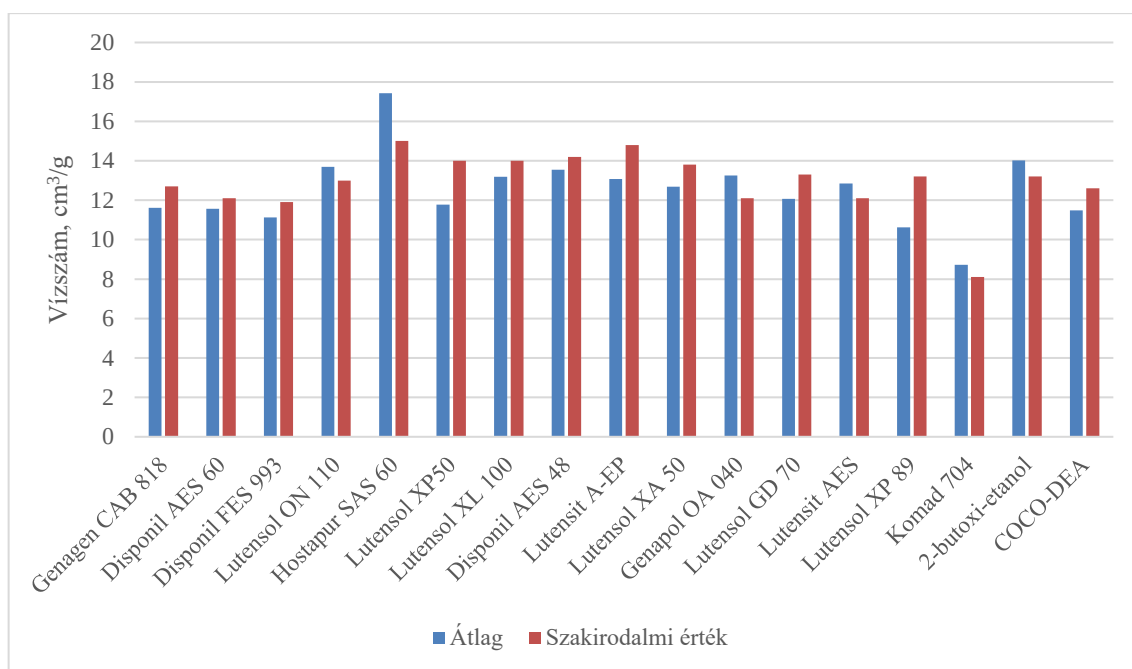
Tenzid	Átlag	Szakirodalmi érték	Abszolút hiba	Relatív hiba
Genagen CAB 818	11,62	12,70	1,08	9,2
Disponil AES 60	11,57	12,10	0,53	4,5
Disponil FES 993	11,12	11,90	0,78	7,0
Lutensol ON 110	13,69	13,00	0,69	5,0
Hostapur SAS 60	17,42	15,00	2,42	13,8
Lutensol XP50	11,78	14,00	2,22	18,8
Lutensol XL 100	13,19	14,00	0,81	6,1
Disponil AES 48	13,55	14,20	0,65	4,8
Lutensit A-EP	13,08	14,80	1,72	13,1
Lutensol XA 50	12,69	13,80	1,11	8,7
Genapol OA 040	13,26	12,10	1,16	8,7
Lutensol GD 70	12,07	13,30	1,23	10,1
Lutensit AES	12,84	12,10	0,74	5,7
Lutensol XP 89	10,63	13,20	2,57	24,1
Komad 704	8,73	8,10	0,63	7,2
2-butoxi-etanol	14,01	13,20	0,81	5,7
COCO-DEA	11,49	12,60	1,11	9,6

6.3.3.1 Megbízhatósági vizsgálat

A korábbi két elegyhez hasonlóan kiszámítottam a statisztikai értékeket az „E” elegy esetében is. Ezen eredményeket összevetettem az „A” elegy referenciának tekintett értékeivel, majd a szemléltetés érdekében ezeket ábrázoltam.

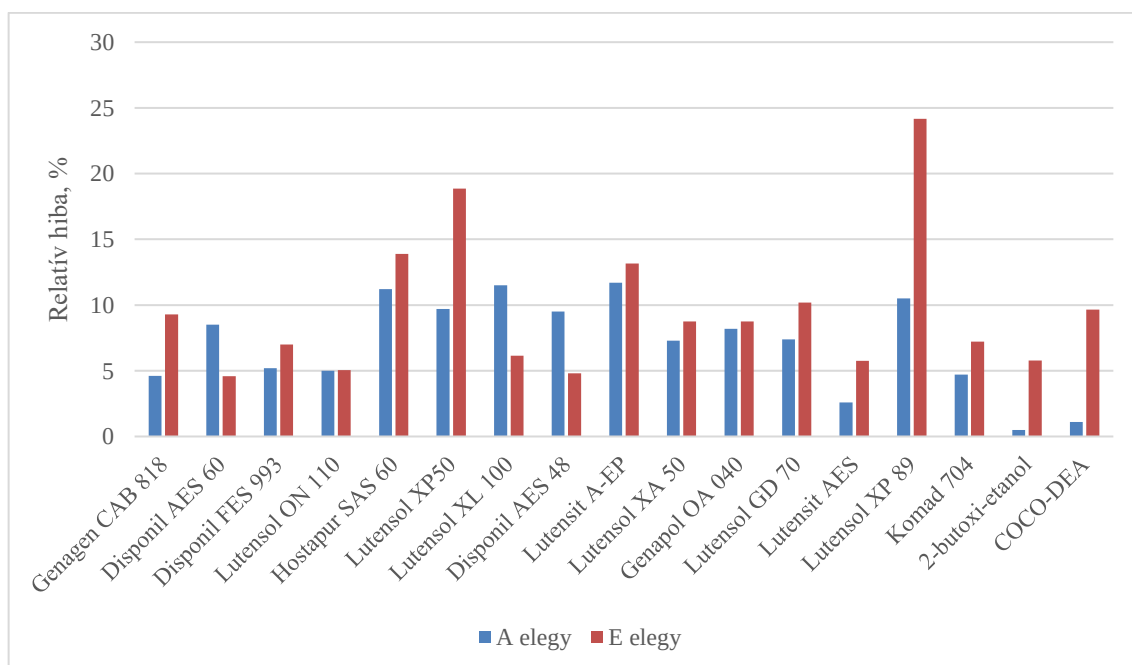
A következő 16. ábra tartalmazza az „E” elegy mérési eredményeinek átlagának és a szakirodalmi értékek összehasonlítását.

Kísérleti rész



16. ábra „E” eleggyel mért tenzidek vízszám értékeinek átlagainak és szakirodalmi értékeinek összehasonlítása

A 17. ábra a korábbiakban is látott összehasonlítást tartalmazza a most tárgyalt „E” elegy és a használatban lévő „A” elegy között.

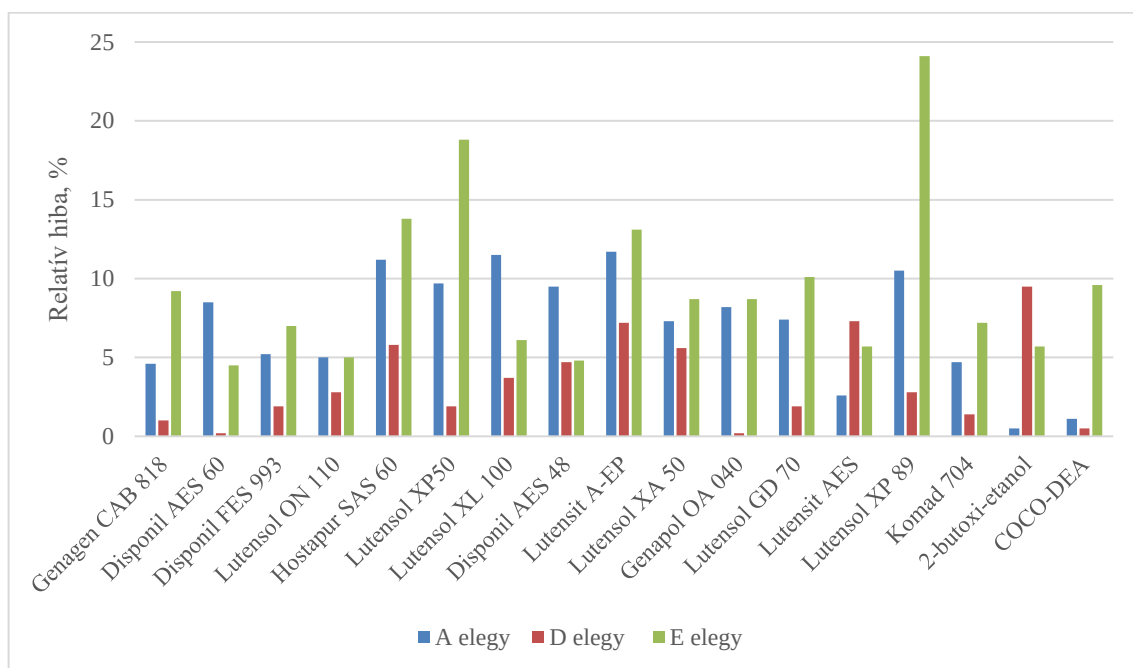


17. ábra „E” és „A” elegyek méréseinek relatív hibáinak összehasonlítása

Kísérleti rész

Az ábrán jól látható, hogy minden esetben nagyobb az „E” eleggyel mért adatok relatív hibája. A módszer hibáját a legmagasabb oszlophoz tartozó értéknek tekintem. Az elmondottak alapján az „E” elegy hibája $\pm 24,1\%$.

Mivel a három elegyet külön alfejezetben tárgyaltam, a lényeges eredmények összehasonlítása, a kiválasztás szempontjából és a szemléletesség miatt a 18. ábra tartalmazza a három elegy relatív hibáinak értékét.



18. ábra Kiválasztott elegyek relatív hibáinak összehasonlítása

Az ábrán nagyon jól látszik, hogy a „D” elegy a legtöbb esetben kisebb relatív hibával használható a többi oldószer kombinációval szemben. Ez alapján az „E” elegy alkalmasnak bizonyul az 1,4-dioxán oldószer komponens kiváltására.

A méréseim eredményei és az azokból számított adatok az mutatják, hogy az oldószer komponens, ami képes az 1,4 dioxán kiváltására az aceton. Az új oldószer elegy így 4/96 összetételű ciklohexán/aceton elegye. Ez az összetétel a vizsgálatok során sokkal jobb eredményeket produkált az eddigi összetételhez képest, kisebb szórással és kisebb hibahatárral.

7 Összefoglalás

Célom volt a Pannon Egyetem MOL Ásványolaj- és Széntechnológia Intézeti Tanszékén alkalmazott titrimetriás vízszámmérési módszer felülvizsgálata és fejlesztése. Ennek az 5/2020 ITM rendeletben kiadott veszélyes laboratóriumi vegyszerek listája miatt láttam szükségességét, mely kimondja, hogy a módszerben alkalmazott 1,4-dioxán a vele dolgozó személyzetre fokozott veszélyt jelent mind folyadék, mind gőz formában.

A szakirodalmi részben ismertettem a tenzidek főbb jellemzőit, azok fontosabb meghatározó tulajdonságait. Kiemeltem az emulziós és diszperziós rendszereket, melyek a vízszám mérés alapkövét jelentik, és segítik annak megértését, hogy miben térnek el a különböző rendszerek és hogyan működik a vízszám érték meghatározása. Egyik legfontosabb tulajdonságként külön említettem a HLB értéket, aminek rövid történetét és hogy milyen területeken fontos a használata. Bemutatásra került továbbá a vízszám érték, annak fogalma és jelentősége. Ismertettem az eredeti H. L. Greenwald és társai által fejlesztett vízszám mérési módszerét. Külön megemlítettem a kapcsolati jelentőséget a HLB és vízszám értékek között.

A munkám során a vízszám mérési módszer felülvizsgálata és módszer fejlesztését tartottam a céloknak. Ezen belül is az alkalmazott 4/96 összetételű ciklohexán/1,4-dioxán oldószer elegy dioxán komponensének kiváltását és eltávolítását a módszerből a fentebb említett rendeletre hivatkozva. A kiváltáshoz olyan oldószert kerestem, amely alkalmas a leírt vízszám mérési módszer szerinti meghatározásra, könnyen és gazdaságosan beszerezhető és legfontosabb tényezőjeként, kevésbé ártalmas a módszert alkalmazó személyzet egészségére.

Összegyűjtöttem és megvizsgáltam a szóba kerülhető a tanszéken fellelhető oldószereket és kiválasztottam a legalkalmasabbnak tűnő lehetséges komponenseket. Öt (diklórmétán, acetonitril, aceton, THF, etil-acetát) ilyen oldószert találtam a kutatásaim során, melyeket először ciklohexánnal megfelelő arányban összekevertem, majd néhány tenziddel megvizsgáltam. Ennek eredményeképpen kiderült, hogy diklórmétán és az etil-acetát oldószer komponensek egyáltalán nem alkalmasak a módszerben történő alkalmazásra. Az acetonitril eredményei kiugróan eltérő eredményeket mutattak, de az aceton és a THF oldószerek nagyon ígéretesnek tűntek, annak ellenére, hogy ott is eltéréseket figyeltem meg.

Összefoglalás

A aceton és a THF további vizsgálatainak során megvizsgáltam a módszer megismételhetőségét és gyűjtöttem adatot a módszer fejlesztéséhez és megbízhatóságának vizsgálatához. Ehhez több egymástól független mérést végeztem az elővizsgálatokhoz képes nagyobb számú, több típusú tenziddel. A mérések végeztével az eredményeket táblázatokba gyűjtöttem majd átlagot, szórást, abszolút és relatív hibát számoltam belőlük, és ezeket az elegyekhez külön grafikusán ábrázoltam az eredeti jelenleg is alkalmazott eleggyel összehasonlítva.

A számítások, ábrázolások összehasonlítások után arra a megállapításra jutottam, hogy az „E” jelű tetrahidrofuran tartalmú elegy alkalmatlan a vizsgálatra, nagy szórása, eltérése a szakirodalmi értéktől és relatív hibája miatt. Megállapítottam, hogy a „D” jelű acetons oldószert alkalmazva kisebb relatív hibát tapasztaltam, a jelenlegi 1,4-dioxánt tartalmazó eleggyel történő méréssel szemben.

Az eredmények alapján kijelentem, hogy a méréseim során vizsgált lehetséges komponensek közül az aceton a legmegfelelőbb a dioxán kiváltására, így az új elegy összetételét 4 V/V% ciklohexán és 96V/V% acetonra állapítom meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Kothencz R, Nagy R and Bartha L 2017 Determination of HLB values of some nonionic surfactants and their mixtures *Studia Universitatis Babes-Bolyai. Chemia* **62** 451–9
- [2] Greenwald H L, Brown G L and Fineman M N 1956 Determination of Hydrophile-Lipophile Character of Surface Active Agents and Oils by Water Titration *Anal. Chem.* **28** 1693–7
- [3] Juhász É, Lelkesné Erős M, Dr Pályi G and Dr Székely G 1979 *Felületaktív anyagok zsebkönyve* (Budapest: Műszaki Könyvkiadó)
- [4] Niczinger N A 2018 *Hatóanyagleadó rendszerek HLB-értékének vizsgálata*
- [5] Ngai T and Bon S A F 2014 *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids: Formation and Applications* (Royal Society of Chemistry)
- [6] Wu J, Yan F, Jia Q and Wang Q 2021 QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **611** 125812
- [7] Nagy R and Kothenez R 2015 Surfactants and their investigation for Petroleum Industrial Applications *International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering* **1** 11–21
- [8] Pasquali R, Sacco N and Bregni C 2009 The Studies on Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB): Sixty Years after William C. Griffin's Pioneer Work (1949-2009) *Latin American Journal of Pharmacy* **28**
- [9] TAGAWA K, Shigerei I and OBA N 1961 Water Number of Nonionic Surfactants. I. *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **10** 547–51
- [10] TAGAWA K, IINO S and OBA N 1961 Water Number of Nonionic Surfactants. II. Polyoxyethylene Derivatives of Fatty Acid and Alkylphenols *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **10** 749–54
- [11] TAGAWA K, IINO S and OBA N 1962 Water Number of Nonionic Surfactants, III. Polyoxy Alkylene Derivatives of Fatty Alcohols *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **11** 14–9
- [12] Esumi K and Ueno M 2003 *Structure-Performance Relationships in Surfactants* (CRC Press)
- [13] Nour A H 2018 Emulsion Types, Stability Mechanisms and Rheology: A Review
- [14] Kale S N and Deore S L 2017 Emulsion micro emulsion and nano emulsion: a review *Systematic Reviews in Pharmacy* **8** 39
- [15] Davies J T 1957 A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface*.

- Proceedings of the International Congress of Surface Activity* vol 1 (Citeseer) pp 426–38
- [16] Gadhave A 2014 Determination of hydrophilic-lipophilic balance value *Int. J. Sci. Res* **3** 573–5
 - [17] Proverbio Z E, Bardavid S M, Arancibia E L and Schulz P C 2003 Hydrophile–lipophile balance and solubility parameter of cationic surfactants *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **214** 167–71
 - [18] Shi Y, Yan F, Jia Q and Wang Q 2019 Norm descriptors for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) and critical micelle concentration (CMC) of anionic surfactants *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **583** 123967
 - [19] Binks B P 2002 Particles as surfactants—similarities and differences *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **7** 21–41
 - [20] Zolfaghari R, Fakhru'l-Razi A, Abdullah L C, Elnashaie S S and Pendashteh A 2016 Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry *Separation and Purification Technology* **170** 377–407
 - [21] Yang Y, Fang Z, Chen X, Zhang W, Xie Y, Chen Y, Liu Z and Yuan W 2017 An Overview of Pickering Emulsions: Solid-Particle Materials, Classification, Morphology, and Applications *Frontiers in Pharmacology* **8**
 - [22] Wong S F, Lim J S and Dol S S 2015 Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions *Journal of Petroleum Science and Engineering* **135** 498–504
 - [23] Pawignya H, Prasetyaningrum A, Dyartanti E R, Kusworo T D and Pramudono B 2016 Estimation hydrophilic-lipophilic balance number of surfactants *AIP Conference Proceedings* vol 1710 (AIP Publishing)
 - [24] Zhao Q, Jiang L, Lian Z, Khoshdel E, Schumm S, Huang J and Zhang Q 2019 High internal phase water-in-oil emulsions stabilized by food-grade starch *Journal of Colloid and Interface Science* **534** 542–8
 - [25] Ushikubo F Y and Cunha R L 2014 Stability mechanisms of liquid water-in-oil emulsions *Food Hydrocolloids* **34** 145–53
 - [26] Abdulredha M M, Hussain S A, Abdullah L C and Hong T L 2022 Water-in-oil emulsion stability and demulsification via surface-active compounds: A review *Journal of Petroleum Science and Engineering* **209** 109848
 - [27] Bera A, Mandal A, Ojha K and Kumar T 2011 Water solubilization capacity and conductance behaviors of anionic and cationic microemulsion systems *Journal of Chemical & Engineering Data* **56** 4422–9
 - [28] Ma Z, Zhang B, Fan Y, Wang M, Kebebe D and Liu Z 2019 Traditional Chinese medicine combined with hepatic targeted drug delivery systems: A new strategy for the treatment of liver diseases *Biomedicine & Pharmacotherapy* **117** 109128

- [29] Mistry S 2021 HLB Scale (Hydrophilic Lipophilic Balance) *Solution Pharmacy*
- [30] Gao Y, Li N, Zheng L, Bai X, Yu L, Zhao X, Zhang J, Zhao M and Li Z 2007 Role of Solubilized Water in the Reverse Ionic Liquid Microemulsion of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/TX-100/Benzene *J. Phys. Chem. B* **111** 2506–13
- [31] Sun Z, Yan X, Xiao Y, Hu L, Eggersdorfer M, Chen D, Yang Z and Weitz D A 2022 Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles *Particuology* **64** 153–63
- [32] Llamas S, Guzmán E, Ortega F, Baghdadli N, Cazeneuve C, Rubio R G and Luengo G S 2015 Adsorption of polyelectrolytes and polyelectrolytes-surfactant mixtures at surfaces: a physico-chemical approach to a cosmetic challenge *Advances in Colloid and Interface Science* **222** 461–87
- [33] Chen S, Hanning S, Falconer J, Locke M and Wen J 2019 Recent advances in non-ionic surfactant vesicles (niosomes): Fabrication, characterization, pharmaceutical and cosmetic applications *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **144** 18–39
- [34] Moore C and Bell M 1956 Nonionic surface-active agents and their utilization in cosmetic preparations *Soap Perfum. Cosmet.* **29** 893–6
- [35] Neta N S, Teixeira J A and Rodrigues L R 2015 Sugar Ester Surfactants: Enzymatic Synthesis and Applications in Food Industry *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **55** 595–610
- [36] Sharma R 2018 Surfactants: Basics and Versatility in Food Industries **2** 17–29
- [37] Thakur P, Sonawane S, Potoroko I and Sonawane S H 2021 Recent Advances in Ultrasound-Assisted Synthesis of Nano-Emulsions and their Industrial Applications *Current Pharmaceutical Biotechnology* **22** 1748–58
- [38] Pereyra R B, Schulz E P, Durand G A, Rodriguez J L, Minardi R M, Ritacco H A and Schulz P C 2017 Equation-Oriented Mixed Micellization Modeling of a Subregular Ternary Surfactant System with Potential Medical Applications *Ind. Eng. Chem. Res.* **56** 10972–80
- [39] Xian M, Wawrzyniak P, Rückert B, Duan S, Meng Y, Sokolowska M, Globinska A, Zhang L, Akdis M and Akdis C A 2016 Anionic surfactants and commercial detergents decrease tight junction barrier integrity in human keratinocytes *Journal of Allergy and Clinical Immunology* **138** 890-893.e9
- [40] Rebello S, Asok A K, Mundayoor S and Jisha M S 2014 Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants *Environ Chem Lett* **12** 275–87
- [41] Bento R M F, Almeida M R, Bharmoria P, Freire M G and Tavares A P M 2020 Improvements in the enzymatic degradation of textile dyes using ionic-liquid-based surfactants *Separation and Purification Technology* **235** 116191
- [42] Sheng J J 2015 Status of surfactant EOR technology *Petroleum* **1** 97–105

- [43] Kamal M S, Sultan A S and Hussein I A 2015 Screening of amphoteric and anionic surfactants for cEOR applications using a novel approach *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **476** 17–23
- [44] Mehrabianfar P, Bahraminejad H and Manshad A K 2021 An introductory investigation of a polymeric surfactant from a new natural source in chemical enhanced oil recovery (CEOR) *Journal of Petroleum Science and Engineering* **198** 108172
- [45] Hirasaki G J, Miller C A and Puerto M 2011 Recent Advances in Surfactant EOR *SPE Journal* **16** 889–907
- [46] Torres L, Moctezuma A, Avendaño J R, Muñoz A and Gracida J 2011 Comparison of bio- and synthetic surfactants for EOR *Journal of Petroleum Science and Engineering* **76** 6–11
- [47] Griffin J 1954 Soc. cosmet. Chem. 1. 311 (1949). s. DISPERSE SYSTEMS AND ADHESION 445. Griffin J. Soc. cosmet. Chem 5 4
- [48] Moore C and Bell M 1956 Nonionic surface-active agents and their utilization in cosmetic preparations *Soap Perfum. Cosmet.* **29** 893–6
- [49] Robbers J E and Bhatia V N 1961 Technique for the Rapid Determination of HLB and Required-HLB Values *Journal of Pharmaceutical Sciences* **50** 708–9
- [50] Chun A and Martin A 1961 Measurement of Hydrophile-Lipophile Balance of Surface-Active Agents *Journal of pharmaceutical sciences* **50** 732–6
- [51] Gorman W and Hall G 1963 Use of Dielectric Constants in the Classification of Surfactants *Journal of pharmaceutical sciences* **52** 442–6
- [52] Becher P and Birkmeier R 1964 The determination of hydrophile-lipophile balance by gas-liquid chromatography *Journal of the American Oil Chemists' Society* **41** 169–72
- [53] SHINODA K 1968 The Comparison between the PIT System and HLB-value System to Emulsifier Selection *Nippon kagaku zasshi* **89**
- [54] Ben-Et G and Tatarsky D 1972 Application of NMR for the determination of HLB values of nonionic surfactants *Journal of The American Oil Chemists Society - J AMER OIL CHEM SOC* **49** 499–500
- [55] Little R 1978 Correlation of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) with solubility parameter *Journal of Colloid and Interface Science - J COLLOID INTERFACE SCI* **65** 587–8
- [56] Schott H 1990 Comments on Hydrophile–Lipophile Balance Systems *Journal of pharmaceutical sciences* **79** 87–8
- [57] Schott H 1984 Solubility Parameter and Hydrophilic-Lipophilic Balance of Nonionic Surfactants *Journal of pharmaceutical sciences* **73** 790–2

Irodalomjegyzék

- [58] Graciaa A, Lachaise J, Marion G and Schechter R 1989 A study of the required hydrophile-lipophile balance for emulsification *Langmuir* 5
- [59] Kft W K H 5/2020. (II. 6.) ITM rendelet a kémiai kóroki tényezők hatásának kitett munkavállalók egészségének és biztonságának védelméről - Hatályos Jogszabályok Gyűjteménye