

Szürkevizek detergens tartalmának meghatározására alkalmas analitikai módszerek fejlesztése

Developing of analytical methods for determination of greywaters' detergent content

R. LÓ¹, A. IZBÉKINÉ SZABOLCSIK², I. BODNÁR³,

Debreceni Egyetem Műszaki Kar Környezetmérnöki Tanszék; 4028, Debrecen Ótemető utca 2-4.

¹losrekaa@gmail.com, ²szabolcsikandi@eng.unideb.hu, ³bodnari@eng.unideb.hu

Absztrakt. Kutatásunk célja a szürkevizek detergens tartalmának meghatározására alkalmas módszer fejlesztése. Laboratóriumi körülmények között előállított szintetikus szürkevíz anionaktív detergens tartalmát határoztuk meg Hyamine reagenssel, kétfázisú titrimetriás módszerrel. Adott mennyiségű szintetikus szürkevíz mintához fenolftalein indikátort, savas keverék indikátort és kloroformot adtunk, majd az elegy összerázás hatására két fázisra vált szét, kloroformos és vizes fázisra. Az elegyet kationaktív detergenst tartalmazó Hyamine reagenssel titráltuk. A vizsgálatok során változtattuk a kloroform mennyiségét, majd a Hyamine koncentrációját, illetve különböző összetételű szürkevíz mintákat készítettünk, melyek anionaktív detergens tartalmát határoztuk meg. Kutatásunkban kezelt szintetikus szürkevíz minták és valós vízminták anionos detergens tartalmát is vizsgáltuk. Vizsgálataink során a módszerfejlesztés reprezentatívnak és megbízhatónak bizonyult.

Kulcsszavak: anionaktív detergens, szürkevíz, kétfázisú titrálás.

Abstract. In our research we improved the technologies for the determinations of greywaters' detergent content. We examined the quantity of anionic detergent (ANA) in synthetic greywater with Hyamine reagent using two-phased titrimetric method. We added to the synthetic greywater samples phenolphthalein indicator, acid mixed indicator and chloroform. After we shaked the mixture, and we got two separated phase. We titrated the mixture with cation active Hyamine reagent. The quantity of the chloroform and the quality of greywater samples (syntetic and real) were also changed in these experiment to determinate the actual ANA content. It was shown that the applied method is representative and reliable, too.

Keywords: anionic detergent, greywater, two-phased titration.

Bevezetés

Napjaink egyik globális problémája az ivóvízkészleteink rohamos csökkenése, illetve a vízigények növekedése. Földünk 2/3-át víz borítja, viszont ennek a nagy mennyiségű víztömegnek csak elenyésző részét tudjuk használni, ugyanis vízkészletünk 97%-át óceánok és tengerek teszik ki. A maradék

körülbelül 3% vízmennyiséget sem tudjuk teljes egészében használni, mivel ennek nagy része - körülbelül 80%-a - a sarki jégtakaró részét képezi, azaz a közvetlenül hasznosítható édesvízkészlet a Föld vízkészletének 0,009 %-át jelenti, ezért takarékosan kell vele bánnunk [1]. Egy lehetséges módszer a víztakarékosságra az, ha a háztartásokban például vécéöblítésre, autómosásra vagy öntözésre úgynevezett szürkevizet használunk. Szürkevizeknek tekinthetők a háztartásokban mosogatás, mosás, kézmosás, fürdés során keletkező vizek, melyekhez nem tartoznak a vízöblítéses WC-k vizei [2]. A szürkevizekben nagymennyiségű felületaktív anyag, úgynevezett detergens is található, amit felhasználás vagy vízbázisokba történő kijuttatás előtt szükségszerű eltávolítani. A detergensnek a felszíni vizekbe nagy mennyiségben a háztartási szennyvízzel kerülnek, ahol a víz felszínén vékony habréteget képezhetnek, ami miatt csökken a víz felvehető oxigén mennyisége illetve az öntisztulási folyamata. Emulgeáló hatásukból adódóan gátolják az oldhatatlan szennyezők kiülepedését, így költségesebbé teszik az ivóvíz előállítását felszíni vizekből. [3]

Kutatásunk célja a szürkevizekből ezen felületaktív anyagok meghatározására alkalmas módszer fejlesztése a kezelési módszerek nyomonkövetésének támogatására. Detergens tartalom meghatározására több nemzetközi ajánlás is ismert (titrimetriás, elektroanalitikai, fotometriás), melyek változatos módszertannal végzik ezen alkotók összes mennyiségének azonosítását. A titrimetriás meghatározás ezek közül a legegyszerűbb és leggazdaságosabb módszert jelenti, mely az ISO 2271:1989 szabvány [4] alapján történik.

1. Szakirodalmi áttekintés

A gyakorlatban sokféle területen használnak felületaktív anyagokat, ezek a kémiai vegyületeknek azon csoportját képezik, melyeket széles körben használnak az iparban, a kozmetikai termékekben, háztartási termékekben, illetve egyéb más területeken, mivel képesek csökkenteni az oldószerek felületi feszültségét [4, 5]. A detergensnek amfipatikus felépítésű molekulák, melyek rendelkeznek egy apoláris (hidrofób) résszel és egy poláris (hidrofil) résszel. A molekula nagyobb része a hidrofób szénhidrogénlánc, amely vízben rosszul oldódik. A hidrofil rész pedig a COOH-csoport, ami vízben jól oldódó tulajdonsággal rendelkezik. A felületaktív anyagok képesek a folyadék felületi feszültségét csökkenteni, így nőhet az oldat nedvesítőképesége, habzása, aminek hatására a detergensnek képesek leoldani a szennyeződéseket különféle anyagok felszínéről. A detergenseket kémiai szerkezetük szerint 4 csoportba sorolhatjuk, anionaktív-, kationaktív-, nemionos és amfoter detergenset különböztetünk meg [3, 6].

A szürkevizek is jelentős mértékben tartalmaznak detergenset, melyekben elsősorban az anionaktív típusúak a gyakori összetevők. Ezen detergensnek az organolaptikus (érzékszervi) és toxikus hatása is ismeretes. A felszíni vizekbe mosószerekkel és tisztálkodó szerekkel (pl.: szappanok, tusfürdők) kerülhetnek ki, ahol habzást okozhatnak, és jelentős mértékben csökkenthetik a légköri oxigén diffúzióját. A kationaktív detergenset a háztartásokban textilöblítőkből, továbbá főként fertőtlenítőszerekben, míg a fémiparban korrózió gátlóként, a festékiparban diszpergálószerként használják őket [7, 8]. A nemionos detergensnek nincs elektromos töltésük, ezért nem érzékenyek a vízkeménységre, nem változtatják jelentősen a felszíni töltést, poláris és apoláris oldószerekben is oldódnak, gyenge habzóképeségűek [8]. Az amfoter detergensnek nagyon kíméletesek, ezért

alkalmasak a tisztálkodási szerekben és a háztartási tisztítószerekben való alkalmazásra. Az amfoter detergensek pH-érzékenyek, savakban és lúgokban egyaránt oldódnak, több funkciós csoporttal rendelkeznek, savban kationaktív és lúgban anionaktív tulajdonságúak [7,9].

A detergenseket széles körben használják háztartási és ipari termékekben. Használat után a detergensek és termékeik elsősorban a szennyvíztisztító telepekbe kerülnek, majd a felszíni vizekbe és az iszapok ártalmatlanításán keresztül a környezetbe diszpergálódnak. A detergensek különbözően viselkednek a környezetben és nagy mennyiségben károsak lehetnek. A legtöbb detergenst mikroorganizmusok bontják a környezetben, többségük nem káros az organizmusokra és a detergensek vízi krónikus toxicitása 0,1 mg/l-nél nagyobb koncentrációban azonosítható [10]. A detergensek antropogén eredetű környezetbe jutása káros lehet, mivel meggátolja az oxigén diffúzióját a vizekben, továbbá magas szulfáttartalom esetén algavirágzást okozhat. A felszíni vízben és a szennyvízben habzást, emulgeálást és egyéb károsító környezeti anyagok, szennyeződések szállítását, szolubilizálását eredményezhetik. Zavarják a szennyvíztisztítást, az ivóvíztisztítást, rontják a felszíni víz öntisztulásának a hatásfokát. A folyókban élő halak és haltáplálékok detergens érzékenysége igen jelentős. Többek között ezért tekintik a felszíni víz detergens szennyezését veszélyes, a vízi életet károsító molekulának [11].

2. Anyag és módszer

A szürkevíz olyan szennyvíz, mely elsősorban nagy mennyiségű detergenst tartalmaz, ami származhat kézmosókból, mosógépekből, mosogatógépekből, fürdő- és zuhanyzóvizekből. A szürkevizetek összetétele nagymértékben változik attól függően, hogy honnan származik az adott víz (például mosókonyha, fürdőszoba vagy konyhai szürkevíz). A Debreceni Egyetem Környezetmérnöki Tanszékén évek óta folyó kutatások során adekvát mérésekkel is sikerült bebizonyítani, hogy a szürkevizetek összetétele nagyon változó. A szürkevizetek minősége nagymértékben függ a háztartási szokásoktól, a háztartásban élők számától és életkorától, higiéniai szokásoktól stb. Ezért a Tanszéken folyó kutatások következő fázisában kidolgoztak egy szintetikus szürkevíz összetételt, mely jól reprezentálja a régióban keletkező átlagos fürdővízminimákat. Az így fejlesztett állandó összetételű vízzel többek között a detergens tartalom meghatározására szolgáló módszerfejlesztési kísérleteink eredményei is jól összehasonlíthatók egymással. Kutatásunk célja a szürkevizetek detergens tartalmának meghatározására szolgáló módszer alkalmazhatóságának vizsgálata, fejlesztése. A célunk az volt, hogy olyan esetlegesen egyedi módszert dolgozzunk ki, mellyel a szürkevizetek detergens tartalma gyorsabban, pontosabban és kevésbé környezetszennyező eljárással mérhető legyen, egyszerű titrimetriás vizsgálat segítségével. A különböző meghatározási módszerek közül a kétfázisú titrálás kiemelkedik, mivel egy nagyon egyszerű és gyors meghatározási módszer, viszonylag kevés eszköz- és vegyszerszükséglettel és nem utolsósorban olcsó meghatározási eljárásnak minősül [4]. Kísérleteinkben ezen a módszeren alapuló szabványos (ISO 2271:1989 szabvány) körülményeket használtuk, az alábbiak szerint: Meghatározott mennyiségű szürkevíz mintát zárható jódszámlombikban titráltunk. A kimért szürkevíz pH-ját fenolftalein indikátorral beállítottuk, amit a halványrózsaszín szín megjelenése vagy eltűnése jelzett. Ezt követően ún. savas keverék indikátort (dimidium bromid - diszulfín kék), majd kloroformot adtunk a mintákhoz. A jódszámlombikot ezt

követően lezártuk és erősen rázogattuk. A rázogatás hatására két fázist kaptunk, egy felső vizes fázist, illetve egy alsó kloroformos fázist, ami az indikátor hatására rózsaszín lett. Ezután a jódszámlombikban található elegyet $0,004 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú Hyamine reagenssel (benzetónium-klorid) titráltuk meg. Addig végeztük a titrást, míg a lombikban található alsó kloroformos rész halvány kék színű nem lett (az esetleges zöldes kék szín a túltitrált állapotot jelezte).

3. Eredmények

Kísérleteink során első lépésben szintetikus szürkevíz minták anionaktív detergens (röviden ANA-detergens) tartalmát határoztuk meg a nemzetközi szabványban leírt módszerrel. A szintetikus szürkevíz minta tusfürdőt, sampont, olajat és növényi tápanyagot tartalmazott. A szintetikus szürkevíz mintából adott mennyiséget mértünk be jódszámlombikba, ezután fenolftaleint adtunk hozzá, aminek hatására a szintetikus szürkevíz minta halvány rózsaszín lett. Ezt követően savas keverék indikátort és kloroformot adtunk az elegyhez, a hozzáadott indikátor és kloroform hatására a vártak megfelelően egy olyan elegyet kaptunk, ami két fázisra vált szét, egy felső vizes fázisra illetve egy alsó kloroformos fázisra, aminek a fenolftaleintől rózsaszínes színe lett. A lombikban található elegyet $0,004 \text{ mol/dm}^3$ -es Hyamine reagenssel titráltuk. A titrást dugóval ellátott jódszámlombikban végeztük, az összerázás során kismértékű gázfejlődést tapasztaltunk. A végpontjelzés lényege, hogy a kiindulási rózsaszín szín a reagens hozzáadásával halványkék színűre változzon. Vizsgáltuk a módszer reprodukálhatóságát is. Kellően intenzív rázogatás eredményeképp, a módszer reprodukálhatónak bizonyult. Az alapszintetikus megbízhatóságát igazolva, a következőkben vizsgáltuk, hogy különböző összetételű szintetikus szürkevizet vizsgálata során milyen változást tapasztalunk az anionaktív detergens tartalomban. Ezért 3 különböző szintetikus szürkevíz mintát elemeztünk, melyek kapcsán az első minta a receptben megadott összetevőket, míg a második minta ezen összetevők fele akkora mennyiségét, a harmadik minta pedig az alapreceptben leírt mennyiségek kétszeresét tartalmazta. A vizsgálat során kapott értékek igazolták a módszer megbízhatóságát. Az ANA-detergens mennyisége egy liter mintában $53,77 \text{ mg}$ lett a normál szintetikus fürdővíz mintában, míg a fele mennyiségű összetevőt tartalmazó szintetikus fürdővízben fele mennyiségű ANA-detergens tartalmat kaptunk. A kétszeres mennyiséget tartalmazó szintetikus fürdővíz szintén igazolta, hogy a kétszer több mennyiségű összetevőt tartalmazó szintetikus fürdővízben kétszer annyi ANA-detergens tartalom van. A következőkben a szintetikus szürkevizet hígabb, $0,002 \text{ mol/dm}^3$ -es Hyamine-nal titráltuk. A mérőoldat koncentrációjával arányosan változik a fogyás adat és a mért ANA detergens érték. Alacsonyabb értékek meghatározásánál a hígabb oldattal végezett mérés magasabb fogyásértékei könnyebben követhetőek. Ez a kísérlet hasznosnak bizonyult a módszer megbízhatóságának vizsgálata kapcsán, mivel bebizonyosodott, hogy az 50 cm^3 vízmintát $0,002 \text{ mol/dm}^3$ -es Hyamine-nal titrálva ugyanazt az eredményt kaptuk, mint amikor 100 cm^3 vízmintát titráltunk $0,004 \text{ mol/dm}^3$ -es Hyamine-nal. Vizsgáltunk továbbá szűrővel kezelt szürkevíz minták detergens tartalmának változását is. Elsőként a kezeletlen szintetikus szürkevíz mintát, majd különböző szűrőközegeken szűrt mintákat titráltunk. Az alkalmazott szűrőközegek, a zeolit réteg, kombinált zeolit és kvarchomok réteg, kombinált aktív szén és kvarchomok réteg, tiszta kvarchomok réteg illetve egy olyan szűrés mely során elsőként a kvarchomokon szűrtük a vízmintát ezt követően pedig zeolit rétegen. A szintetikus szürkevízhez

képest a legnagyobb ANA-detergens tartalom csökkenés (78,19%-os) az aktív szén és kvarchomok kombinált szűrőrétegen volt tapasztalható.

Vizsgáltuk valós szűrkevíz minták ANA-detergens tartalmát is, mely során 3 különböző összetételű vízmintát és ezen mintákból egy kevert mintát titráltunk (a kevert minta azonos mennyiségben tartalmazott 300-300 cm³-t mindhárom szűrkevíz mintából). A valós vízminták ANA-detergens tartalma az első mintában kiemelkedően magas volt (135,32 mg/l), ami a nagyobb mennyiségű tisztálkodó szerek használatának tudható be, míg a másik két minta detergens tartalma (71,69; 67,57 mg/l) körülbelül a laboratóriumban előállított szintetikus szűrkevíz mintákéhoz hasonlónak adódott. Az első 3 vízminta ANA-detergens értékeit átlagolva, közel hasonlónak adódott a kevert vízminta ANA-detergens értéke (84,24 mg/l).

Összefoglalás

Anionos detergensok meghatározására a kétfázisú titrálásos módszert alkalmazva megállapítható, hogy a vizsgált alaprecept szerint készített szintetikus szűrkevíz detergens tartalma körülbelül 50 és 70 mg/l közötti. Javasolt a szabvány szerint előírt 5 ml kloroform mennyiségét megduplázni, mivel a kétszeres kloroform mennyiségben biztosabban észlelhető a színváltozás és a végpont. A különböző vízminták vizsgálata során megállapítható, hogy a recept szerinti fele és kétszeres mennyiségű anionos detergenst tartalmazó vízminta ANA-detergens értéke ténylegesen fele illetve kétszeres, mely igazolja a módszer megbízhatóságát szűrkevizek elemzésében. Alacsony anionaktív detergens tartalmú minták esetén hasznos lehet, a mérőoldat koncentrációját 0,002 mol/dm³-re csökkenteni, és kisebb mintatérfogattal titrálni. Kísérleteink alapján megállapítható, hogy az anionaktív detergens tartalom ezen kétfázisú módszer használatával megbízhatónak bizonyult elsősorban a különböző kezelések nyomonkövetésének ellenőrzésére, mely értékek meghatározásával az ilyen jellegű szűrkevíz szennyezők visszatartása mérhető. A módszer állandó összetételű szintetikus vizek példáján vizsgálva valós szűrkevíz minták elemzése esetében is megbízható eredményeket hozott.

Hivatkozások

- [1] „A Föld vízkészlete,” <https://www.ervzrt.hu>. [Hozzáférés dátuma: 03.10.2017]
- [2] Ghaitidak, D. M., Yadav, K. D. (2013) *Characteristics and treatment of greywater—A review*. Environmental Science and Pollution Research, 20(5) pp. 2795-2809.
- [3] Lelkesné Erős M., Juhász É. (1979) *Felületaktív anyagok zsebkönyve*, [Hozzáférés dátuma: 06.09.2017]
- [4] Toledo, M. *Good Titration Practice in surfactant titration*. [Hozzáférés dátuma: 21.09.2017]
- [5] Galović, O., Samardžić, M., Petrušić, S., Sak-Bosnar, M. (2014) *A new sensing material for the potentiometric determination of anionic surfactants in commercial products*. Int. J. Electrochem. Sci, 9, pp. 3802-3818. [Hozzáférés dátuma: 09.11.2017]
- [6] Barótfi I. „Szolgáltatástechnika,” [Hozzáférés dátuma: 09.11.2017]

- [7] Patzkó Á., „*Kolloidika laboratóriumi gyakorlatok,*” [Hozzáférés dátuma: 10.11.2017]
- [8] Ketola, A (2016) „*Determination of surfactants in industrial waters of paper- and board mills,*” [Hozzáférés dátuma: 15 11 2017].
- [9] Tóthné Hajdú G., „*Szerves alapanyagok ismerete, diszperz rendszerek készítése,*” [Hozzáférés dátuma: 10.11.2017].
- [10] Ying, G. G. (2006) *Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment.* Environment international, 32 (3) pp 417-431. [Hozzáférés dátuma: 11.11.2017].
- [11] Sujbert. L., „*Tenzid xenobiotikumok az emberi környezetben, kölcsönhatásaik a humán ökoszisztémával,*” [Hozzáférés dátuma: 12.11.2017].