

中华人民共和国国家标准

表面活性剂和洗涤剂 阴离子活性物的测定 直接两相滴定法

GB/T 5173—1995

代替 GB 5173—85

Surface active agents and detergents
—Determination of anionic-active matter by
direct two-phase titration procedure

本标准等效采用国际标准 ISO 2271:1989《表面活性剂——洗涤剂——用手工或机械直接两相滴定法测定阴离子活性物》。

本标准只采用了 ISO 2271 规定的手工滴定法,并在混合指示剂中增加溴化乙啶鎓与溴化底米鎓并行使用,但仲裁时仍用溴化底米鎓。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定阴离子表面活性剂和洗涤剂中阴离子活性物的两相滴定法。

本标准适用于分析烷基苯磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基羟基硫酸盐、烷基酚硫酸盐、脂肪醇甲氧基及乙氧基硫酸盐和二烷基琥珀酸酯磺酸盐,以及每个分子含一个亲水基的其他阴离子活性物的固体或液体产品。

本标准不适用于有阳离子表面活性剂存在的产品。

若以质量百分含量表示分析结果时,阴离子活性物的相对分子量必须已知或预先测定。

注:① 在洗涤剂中作为水助溶剂的低相对分子量磺酸盐(甲苯及二甲苯磺酸盐)的含量低于阴离子活性物的 15% 时,不干扰分析结果,而高于 15% 时,应估计其影响。

② 肥皂、尿素和乙二胺四乙酸盐和羧甲基纤维钠不干扰。

③ 存在非离子表面活性剂时,需视各特殊情况估计其影响。

④ 洗涤剂配方中的典型无机组分,如氯化钠、硫酸钠、硼酸钠、三聚磷酸盐、过硼酸钠、硅酸钠等不干扰,但过硼酸钠以外的漂白剂在分析前应予以破坏,且样品应完全溶于水。

2 引用标准

GB/T 13173.1 洗涤剂样品分样法

3 原理

在水和三氯甲烷的两相介质中,在酸性混合指示剂存在下,用阳离子表面活性剂[氯化苄苏鎓(Benzethonium chloride)]滴定,测定阴离子活性物。

注:滴定反应过程如下,阴离子活性物和阳离子染料生成盐,此盐溶解于三氯甲烷中,使三氯甲烷层呈粉红色。滴定过程中水溶液中所有阴离子活性物与氯化苄苏鎓反应完,氯化苄苏鎓取代阴离子活性物-阳离子染料盐内的阳离子染料(溴化底米鎓),因溴化底米鎓转入水层,三氯甲烷层红色褪去,稍过量的氯化苄苏鎓与阴离子染料(酸性蓝-1)生成盐,溶解于三氯甲烷层中,使其呈蓝色。

4 试剂

分析中应使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

4.1 三氯甲烷(GB 682)。

4.2 硫酸(GB 625), 245 g/L 溶液。

4.3 硫酸, $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ mol/L}$ 标准溶液。

4.4 氢氧化钠(GB 629), $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 标准溶液。

4.5 月桂基硫酸钠, $c[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}]=0.004 \text{ mol/L}$ 标准溶液。

所用月桂基硫酸钠用气液色谱法测定,其中小于 C_{12} 的组分应小于 1.0%,使用前如需干燥,温度应不超过 60℃。

检验月桂基硫酸钠的纯度并同时配制标准溶液。

4.5.1 月桂基硫酸钠纯度的测定

称取 $2.5 \pm 0.2 \text{ g}$ 月桂基硫酸钠(试剂级),称准至 1 mg,放入具有磨砂颈的 250 mL 圆底玻璃烧瓶中,准确加入 25 mL 硫酸标准溶液(4.3),装上水冷凝管,将烧瓶置于沸水浴上加热 60 min。在最初的 5~10 min 溶液会变稠并易于强烈发泡,对此可将烧瓶撤离热源和旋摇烧瓶中内容物的办法予以控制。再经 10 min,溶液会变清,停止发泡,再移至电热板上加热回流 90 min。移去热源,冷却烧瓶,先用 30 mL 乙醇接着用水小心冲洗冷凝管。加入数滴酚酞溶液(4.7)用氢氧化钠标准溶液(4.4)滴定。

用氢氧化钠溶液(4.4)滴定 25 mL 硫酸溶液(4.3)进行空白试验。

月桂基硫酸钠的纯度以毫摩尔每克(mmol/g)表示,按式(1)计算:

$$P = \frac{(V_1 - V_0)c_1}{m_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中: P ——月桂基硫酸钠的纯度, mmol/g;

V_0 ——空白试验耗用氢氧化钠溶液的体积, mL;

V_1 ——试样耗用氢氧化钠溶液的体积, mL;

c_1 ——氢氧化钠溶液的浓度, mol/L;

m_1 ——月桂基硫酸钠的质量, g。

4.5.2 0.004 mol/L 月桂基硫酸钠标准溶液的配制:

称取 1.14~1.16 g 月桂基硫酸钠,称准至 1 mg,并溶解于 200 mL 水中,移入 1 000 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度。溶液的浓度 c_2 以 $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na})$ 摩尔每升(mol/L)表示,按式(2)计算:

$$c_2 = \frac{m_2 \cdot P}{1\,000} \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_2 ——月桂基硫酸钠的质量, g;

P ——月桂基硫酸钠的纯度, mmol/g。

4.6 氯化苄苏鎓, $c(\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{ClNO}_2)=0.004 \text{ mol/L}$ 标准溶液

氯化苄苏鎓(Benzethonium Chloride)——苄基二甲基-2-[2-4(1,1,3,3-四甲丁基)苯氧-乙氧基]-乙基氯化铵单水合物 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

注:海明 1622(Hyamime 1622)为适用商品。当没有此试剂时,可以用其他阳离子试剂,如溴化十六烷基三甲基铵,溴化或氯化十二烷基二甲基苄基铵。但仲裁时只用氯化苄苏鎓。

4.6.1 溶液的配制

称取 1.75~1.85 g 氯化苄苏鎓,称准至 1 mg,溶于水并定量转移至 1 000 mL 容量瓶内,用水稀释至刻度。

注:为配制 0.004 mol/L 溶液,将氯化苄苏鎓于 105℃ 干燥,干燥器内冷却,称取 1.792 g,精确至 1 mg,溶于水中,并稀释至 1 000 mL。

4.6.2 溶液的标定

4.6.2.1 用移液管(5.4)移取 25.0 mL 月桂基硫酸钠标准溶液(4.5)至具塞量筒(5.1)中,加 10 mL 水,15 mL 三氯甲烷(4.1),10 mL 酸性混合指示剂溶液(4.8.2)。

4.6.2.2 用氯化苜苏脲溶液(4.6.1)滴定。开始时每次加入约 2 mL 滴定溶液后,塞上塞子,充分振摇,静置分层,下层呈粉红色。继续滴定并振摇,当接近滴定终点时,由于振荡而形成的乳状液较易破乳。然后逐滴滴定,充分振摇。当三氯甲烷层的粉红色完全退去,变成淡灰蓝色时,即达到终点。

4.6.3 浓度的计算

氯化苜苏脲溶液的浓度 c_3 ,以 $(C_{27}H_{42}ClNO_2)$ 摩尔每升(mol/L)表示,按式(3)计算:

$$c_3 = \frac{c_2 \times 25}{V_2} \dots\dots\dots(3)$$

式中: c_2 ——月桂基硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定时耗用氯化苜苏脲溶液的体积, mL。

4.7 酚酞(GB 10729), 10 g/L 乙醇溶液

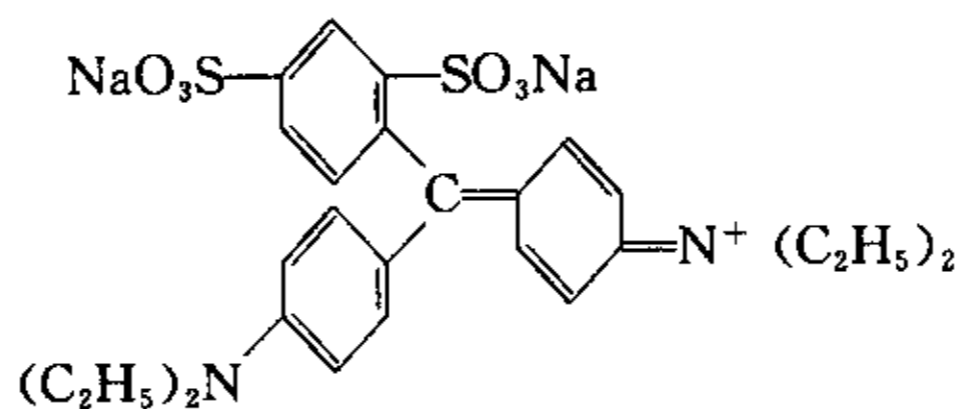
溶解 1 g 酚酞于 100 mL 95% 乙醇(GB 679)中。

4.8 混合指示剂

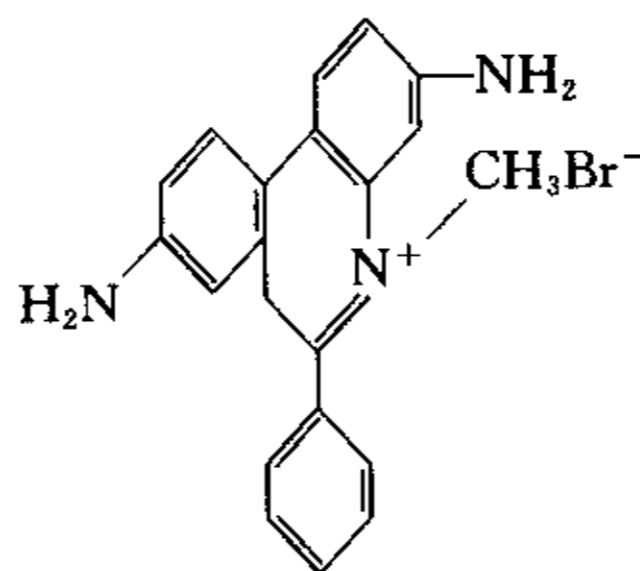
4.8.1 贮存液

由阴离子染料——酸性蓝-1 和阳离子染料——溴化底米脲或溴化乙啶脲^{1]}配制。

4.8.1.1 酸性蓝-1[4,4'-双(二乙氨基)三苯基甲烷-2'',4''-二磺酸二钠]。



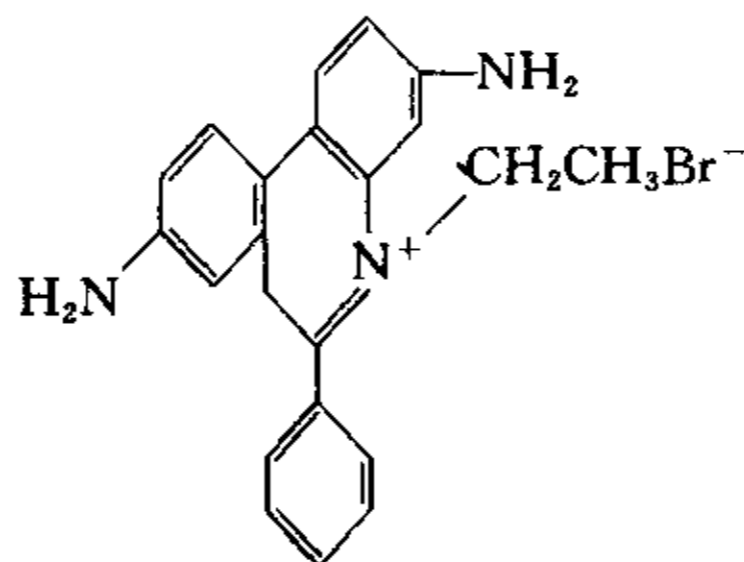
4.8.1.2 溴化底米脲[Dimidium bromide(溴化 3,8-二氨基-5-甲基-6-苯基菲啶脲)]



4.8.1.3 溴化乙啶脲[Ethidium bromide(溴化 3,8-二氨基-5-乙基-6-苯基菲啶脲)]

采用说明:

1] ISO 2271 只规定用溴化底米脲,未规定用溴化乙啶脲。试验表明用溴化乙啶脲与用溴化底米脲分析结果相同,但仲裁时应使用溴化底米脲。



4.8.1.4 贮存液的配制

称取 0.5 ± 0.005 g 溴化底米鎗(4.8.1.2)或溴化乙啶鎗(4.8.1.3)于一个 50 mL 烧杯内,再称 0.25 ± 0.005 g 酸性蓝-1(4.8.1.1)于另一个 50 mL 烧杯中,均称准至 1 mg。

向每一烧杯中加入 20~30 mL 10%(V/V)热乙醇,搅拌使其溶解。将两种溶液转移至同一个 250 mL 容量瓶内,用 10%乙醇冲洗烧杯,洗液并入容量瓶,再稀释至刻度。

4.8.2 酸性混合指示剂溶液

吸取 20 mL 贮存液(4.8.1)于 500 mL 容量瓶中,加 200 mL 水,再加入 20 mL 245 g/L 硫酸(4.2),用水稀释至刻度并混合。避光贮存。

5 仪器¹⁾

普通实验室仪器,和:

- 5.1 具塞玻璃量筒,100 mL;
- 5.2 滴定管,25 mL 和 50 mL;
- 5.3 容量瓶,250 mL、500 mL 和 1 000 mL;
- 5.4 移液管,25 mL。

6 试样的制备

按照 GB/T 13173.1 的规定制备和贮存实验室样品。

7 程序

预防措施:由于三氯甲烷的毒性,操作应在通风柜或通风良好的环境下进行。

7.1 试验份

称取含有 3~5 mmol 阴离子活性物的实验室样品,称准至 1 mg,至一 150 mL 烧杯内。

表 1 是按相对分子量 360 计算的取样量,可作参考。

表 1 试验份质量

样品中活性物含量,%(m/m)	试验份质量,g
15	10.0
30	5.0
45	3.2
60	2.4
80	1.8
100	1.4

采用说明:

1] ISO 2271 还规定有用于机械滴定的自动滴定管和滴定池,本标准未规定。

7.2 测定

将试验份溶于水,加入数滴酚酞溶液(4.7),并按需要用氢氧化钠溶液(4.4)或硫酸溶液(4.3)中和到呈淡粉红色。定量转移至1 000 mL的容量瓶(5.3)中,用水稀释到刻度,混匀。

用移液管(5.4)移取25 mL试样溶液至具塞量筒(5.1)中,加10 mL水,15 mL三氯甲烷(4.1)和10 mL酸性混合指示剂溶液(4.8.2),按4.6.2.2所述,用氯化苄苏脲溶液(4.6)滴定至终点。

8 结果的表示

8.1 计算

阴离子活性物含量 X 以质量百分数(%)表示,按式(4)计算:

$$X = \frac{4 \times V_3 \times c_3 \times M_r}{m_3} \dots\dots\dots(4)$$

阴离子活性物含量 mB 以毫摩尔每克(mmol/g)表示,按式(5)计算:

$$mB = \frac{40 \times V_3 \times c_3}{m_3} \dots\dots\dots(5)$$

式中: X ——阴离子活性物含量,%;

m_3 ——试样质量,g;

M_r ——阴离子活性物的平均相对分子量;

c_3 ——氯化苄苏脲溶液的浓度,mol/L;

V_3 ——滴定时所耗用的氯化苄苏脲溶液体积,mL;

mB ——阴离子活性物含量,mmol/g。

8.2 精密度

8.2.1 重复性

对同一样品,由同一分析者用同一仪器,两次相继测定结果之差应不超过平均值的1.5%。

8.2.2 再现性

对同一样品,在两个不同的实验室中,所得结果之差应不超过平均值的3%。

9 试验报告

试验报告应包括下列各项:

- a. 所用的方法;
- b. 所得的结果及表示方法;
- c. 标准未具体规定的或外加的操作,以及任何可能影响结果的意外现象;
- d. 试样的名称、类型、等级状态和生产厂;
- e. 试验日期和试验人员。

附加说明:

本标准由中国轻工总会提出。

本标准由全国表面活性剂洗涤用品标准化中心归口。

本标准由上海市日用化学工业研究所负责起草。

本标准主要起草人:潘海燕、孔佳华、甘平平。