

ICS 71.100.40
分类号: G73
备案号: 55599-2016

QB

中华人民共和国轻工行业标准

QB/T 4969—2016

表面活性剂 原材料和按配方制造产品中 阳离子表面活性剂含量的测定 电位滴定法

Surface active agents—Determination of cationic surfactant in raw materials
and formulated products—Potentiometric titration method

2016-07-11 发布

2017-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国轻工业联合会提出。

本标准由全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会（SAC/TC 272）归口。

本标准主要起草单位：中国日用化学工业研究院[国家洗涤用品质量监督检验中心（太原）]、山西大学、表面活性剂和洗涤剂行业生产力促进中心。

本标准主要起草人：杜志平、王俊伟、王万绪、台秀梅、薛伟、王天壮、姚晨之。

本标准首次发布。

表面活性剂 原材料和按配方制造产品中 阳离子表面活性剂含量的测定 电位滴定法

1 范围

本标准规定了测定表面活性剂原材料和按配方制造的产品中阳离子表面活性剂的电位滴定法。

本标准适用于分析阳离子表面活性剂，具体的表面活性剂类型见附录A。

若以质量分数表示分析结果时，则阳离子表面活性剂的平均相对分子质量已知或预先测定。

本标准不适用于有阴离子表面活性剂或两性表面活性剂存在时的测定。

注1：尿素和乙二胺四乙酸盐和羧甲基纤维钠不干扰。

注2：存在非离子表面活性剂时，需视各特殊情况估计其影响。

注3：洗涤剂配方中的典型无机组分，如氯化钠、硫酸钠、硼酸钠、三聚磷酸钠、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 规范性引用标准

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是标注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不标注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 13173—2008 表面活性剂 洗涤剂试验方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

QB/T 2739—2005 洗涤用品常用试验方法 滴定分析（容量分析）用试验溶液的制备

3 原理

表面活性剂离子选择电极对离子型表面活性剂有选择性响应，在滴定过程中，电极电位将随表面活性剂浓度改变而变化。在水溶液中用阴离子表面活性剂（如，十二烷基硫酸钠）滴定阳离子表面活性剂时，两者发生反应生成沉淀，使游离的阳离子表面活性剂浓度降低。当水溶液中阳离子表面活性剂与滴定剂反应完成后，电位呈现明显的突跃，在滴定曲线上的突变点为滴定终点，记录此时消耗的滴定剂的用量，根据被测物与滴定剂的反应的摩尔比，能计算出试样中被测物的量。

4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682规定的三级水。

4.1 十二烷基硫酸钠， $c(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na})=0.004 \text{ mol/L}$ 标准溶液，按QB/T 2739—2005中4.23配制。

4.2 盐酸， 0.5 mol/L 溶液。

4.3 氢氧化钠， 0.5 mol/L 溶液。

4.4 盐酸， 0.005 mol/L 溶液。

4.5 饱和氯化钾溶液。

4.6 异丙醇。

5 仪器

普通实验室仪器和以下仪器。

5.1 电位仪，配有可调速磁力搅拌。

注：在电位滴定过程中，需要配合搅拌，此时注意电极的浸入部分放置在适当的（避开搅拌子）的位置，以防碰撞。

搅拌速度应适宜，保证搅拌及时、充分、均匀，同时应避免产生过量泡沫。

5.2 阳离子表面活性剂离子选择电极，电极参数如下（相当者）：

使用温度：0℃～50℃；

pH适用范围：满足测定时溶液的pH范围。测定时溶液pH范围根据被测表面活性剂种类确定，具体见附录A中所列的推荐或可滴定的pH范围。

线性响应浓度范围（以十六烷基三甲基溴化铵为例）： 4.6×10^{-7} mol/L～ 8.1×10^{-4} mol/L。

检出下限浓度： 4.0×10^{-7} mol/L（以十六烷基三甲基溴化铵为例）。

注：电极的处理与保养，参考附录B。

5.3 Ag/AgCl 参比电极，内外充饱和氯化钾溶液（4.5）。

5.4 高型烧杯，100 mL。

5.5 磁力搅拌子，7 mm×25 mm。

5.6 容量瓶，500 mL。

5.7 移液管，25 mL。

6 试样的制备

按GB/T 13173—2008第4章的规定制备和贮存试验样品。

7 程序

7.1 试验份

称取含有0.002 mol～0.004 mol阳离子表面活性剂的实验室样品至100 mL高型烧杯（5.4），称准至0.001 g。配制试样浓度应以消耗十二烷基硫酸钠标准溶液体积10 mL～20 mL为参考。

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

样品中表面活性剂的含量（质量分数）/%	试验份质量/g
5	14.0
10	7.0
20	3.5
50	1.4
100	0.7

7.2 试验溶液

7.2.1 对低分子量（200～500）样品用水溶解试验份（7.1），定量转移至500 mL容量瓶（5.6），用水稀释至刻度，混合均匀。

7.2.2 对中分子量（500～700）样品溶解试验份（7.1）于20 mL异丙醇（4.6）中，必要时加热，加水约50 mL，搅拌溶解，定量转移至500 mL容量瓶（5.6），用水稀释至刻度，混合均匀。

注：若配制的溶液仍为混浊状（即未完全溶解），可采用7.2.3的方法进行制备。

7.2.3 对高分子量（>700）样品溶解试验份（7.1）用1：1异丙醇水溶液溶解，必要时加热，加1：1异丙醇水溶液，搅拌溶解，定量转移至500 mL容量瓶（5.6），用水稀释至刻度，混合均匀。

7.3 测定

用移液管（5.7）准确移取25.00 mL试样溶液（7.2）至100 mL高型烧杯（5.4）中，并向其中加入磁力搅拌子（5.5）进行搅拌（如果需要，可用盐酸（4.2）或氢氧化钠（4.3）调节测试溶液的pH至适合滴定的范围，见附录A）。以阳离子表面活性剂离子选择电极（5.2）为指示电极，Ag/AgCl（5.3）为参比

电极，用十二烷基硫酸钠标准溶液（4.1）滴定，记录电位变化，以滴定剂加入体积与对应的溶液电位变化作滴定曲线，确定滴定曲线上电位发生跃变的转折点即为滴定终点（参见附录C），记录对应消耗的滴定剂的体积。

注1：滴定过程中，需要连续搅拌，注意电极的浸入部分放置在适当的位置，以防打碎。匀速搅拌，速度适当，保证搅拌及时、充分、均匀，同时应避免或减少泡沫的产生。

注2：采用自动电位滴定仪测量时，同时参考相应的仪器使用说明。

7.4 电极的清洗

每次滴定完后，先用水冲洗电极，用盐酸（4.4）冲洗电极，再用水冲洗电极，至电极在水中的电位稳定为止。

8 结果计算

8.1 阳离子表面活性剂含量的计算

阳离子表面活性剂含量 m_B 以毫摩尔每克（mmol/g）表示，按公式（1）计算：

$$m_B = \frac{V_1 \times V \times c}{V_2 \times m_0} \quad (1)$$

式中：

V_1 —— 试验份的定容体积，单位为毫升（mL）；

V —— 滴定时所耗用的十二烷基硫酸钠标准溶液体积，单位为毫升（mL）；

c —— 十二烷基硫酸钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_2 —— 滴定所移取试验份体积，单位为毫升（mL）；

m_0 —— 试样质量，单位为克（g）。

阳离子表面活性剂含量 X 以质量分数（%）表示，按公式（2）计算：

$$X(\%) = \frac{m_B \times M_r}{1000} \times 100 \quad (2)$$

式中：

m_B —— 阳离子表面活性剂含量，单位为毫摩尔每克（mmol/g）；

M_r —— 阳离子表面活性剂的平均摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

8.2 精密度

8.2.1 重复性

对同一样品，用相同的试验方法在同一个实验室中通过同一个操作者使用同一台仪器在较短的时间间隔内测得，两次相继测定结果之差不应超过平均值的1.5%。

8.2.2 再现性

用相同的试验方法在不同实验室，不同操作者使用不同仪器得到的，两个独立的测定结果的相对差值不应超过平均值的3%。

9 试验报告

试验报告应包括以下各项：

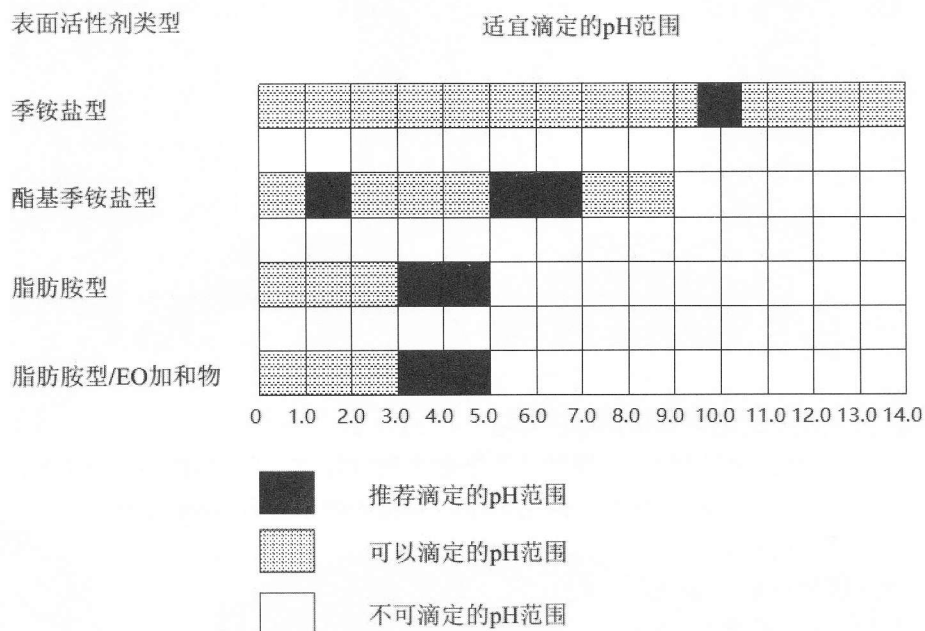
- a) 所用方法；
- b) 所得结果及表示方法；
- c) 试样的名称、类型、等级状态和生产厂；
- d) 标准中未涉及到的操作细节，以及对结果有影响的其他操作；
- e) 试验日期和试验人员。

附录 A
(规范性附录)

不同类型阳离子表面活性剂含量测定适宜的 pH 范围

对于不同类型的阳离子表面活性剂，适宜测定的 pH 范围各不相同，详见表 A.1。

表 A.1 不同类型阳离子表面活性剂含量测定适宜的 pH 范围



注1：通常情况下，在pH=2.0的条件下测定柔顺剂产品中添加的酯基季铵盐型表面活性剂的含量。但是，部分酯基季铵盐型表面活性剂在pH=5.0或pH=7.0的条件下与阴离子表面活性剂形成的沉淀最稳定，对于这类表面活性剂，应在pH=5.0或pH=7.0的条件下进行测定。

注2：通过此方法，不能测定甜菜碱型和两性表面活性剂的含量。但在强酸性环境下（pH=0~1.0），甜菜碱型和两性表面活性剂的存在会干扰其他表面活性剂的测定。

附录 B
(资料性附录)

表面活性剂离子选择电极的处理与保养

B.1 表面活性剂离子选择电极的前处理

活化：表面活性剂离子选择电极在使用前浸入 10^{-3} mol/L 的待测表面活性剂溶液中，过夜。

冲洗：活化完后，用水冲洗电极 3 次，将电极表面的水用滤纸吸尽。

连接参比电极与表面活性剂离子选择电极，并将其置于水中，至电位稳定。

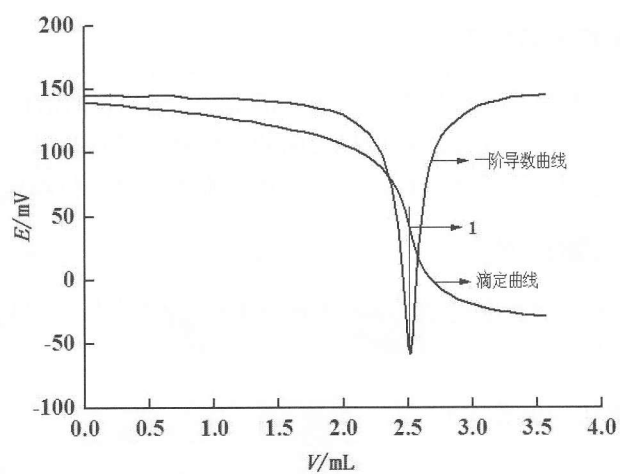
B.2 表面活性剂离子选择电极的后处理

每次滴定完后，先用去离子水冲洗电极，再用盐酸（4.4）冲洗电极，最后用去离子水冲洗电极，至电极在水中的电位稳定为止。

B.3 表面活性剂离子选择电极的保养

表面活性剂离子选择电极若长期不用，应将电极的头部密封后保存。避免使用对聚合物膜有溶解作用的有机溶剂冲洗和浸泡电极。

附录 C
(资料性附录)
电位滴定典型滴定曲线



说明:

1 —— 滴定终点;

E —— 滴定时溶液中的电压;

V —— 滴定时所耗用的十二烷基硫酸钠标准溶液体积。

图C.1 电位滴定典型滴定曲线