

中华人民共和国国家标准

阳离子表面活性剂(氯化物和
氢溴化物) 临界胶束浓度的测定
反离子活度测量法GB 11276—89
ISO 6840—1982Cationic surface active agents
(hydrochlorides and hydrobromides)—
Determination of critical micellization concentration—
Method by measurement of counter ion activity

本标准等同采用国际标准 ISO 6840—1982《阳离子表面活性剂(氯化物和氢溴化物)——临界胶束浓度的测定——反离子活度测量法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用多晶膜离子选择电极、参比电极组成的电池测量阳离子表面活性剂(氯化物和氢溴化物)在蒸馏水或其他水体系反离子活度,从而求得其临界胶束浓度的方法。

本标准适用于溶解于水和具有克拉夫特(Krafft)温度低于60℃的经提纯或未提纯的阳离子表面活性剂(氯化物和氢溴化物)。

2 引用标准

GB 5327 表面活性剂 名词术语

GB 6372 表面活性剂和洗涤剂 粉状样品分样法

3 术语

3.1 胶束

在高于一定的临界胶束浓度的表面活性剂溶液中,由分子或离子组成的聚集体。

3.2 临界胶束浓度(c. m. c)

表面活性剂在溶液中特定浓度(实际上是一个窄的浓度范围内)。在高于此浓度时,胶束的出现和增大会引起浓度和溶液的某些物理性质之间的突然变化。

3.3 克拉夫特(Krafft)温度

离子型表面活性剂溶解度陡增时的温度(实际上是在一个窄的温度范围内)。在此温度时,其溶解度等于临界胶束浓度(c. m. c)

4 原理

以多晶膜离子选择电极、参比电极组成的电池测定一系列浓度包括预期临界胶束浓度的阳离子表面活性剂溶液的电位值,根据电极电势与离子活度关系式——能斯特方程,得知响应的氯离子或溴离子活度,绘出电位值与浓度对数函数的图,临界胶束浓度相当曲线上的奇点。

中华人民共和国化学工业部1989-02-15批准

1990-01-01实施

5 试剂及标准溶液

5.1 试剂

- 5.1.1 蒸馏水或与蒸馏水纯度相当的水；
 5.1.2 氯化钾(GB 646):分析纯；
 5.1.3 溴化钾(GB 649):分析纯；
 5.1.4 硝酸钾(GB 647):分析纯。

5.2 标准溶液

- 5.2.1 氯化钾标准溶液: $c(\text{KCl})=10^{-4}\sim 10^{-2}\text{mol/L}$ ；
 5.2.2 溴化钾标准溶液: $c(\text{KBr})=10^{-4}\sim 10^{-2}\text{mol/L}$ 。

6 仪器

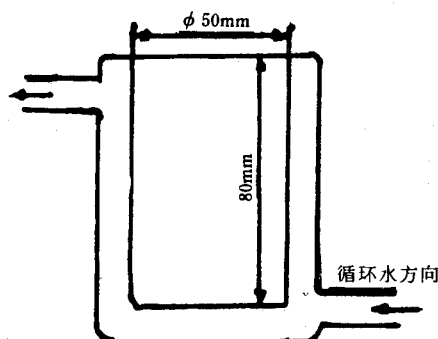
实验室常用仪器以及

- 6.1 多晶膜氯离子选择电极:对氯化物敏感(硫化银+氯化银)；
 6.2 多晶膜溴离子选择电极:对溴化物敏感(硫化银+溴化银)；
 6.3 参比电极:具有饱和硫酸钾溶液盐桥的汞-硫酸亚汞电极或双盐桥甘汞电极,后者用饱和硝酸钾溶液充满外盐桥。

注:如果盐桥含硫酸根离子,最浓和最稀表面活性剂溶液应与一些该盐桥溶液进行试验,应无沉淀被观察到,如果有沉淀产生,则须更换其他类型的盐桥。

- 6.4 电位计:量程扩大的高输入阻抗毫伏计,灵敏度2 mV。(电位-500~+500 mV)；
 6.5 恒温控制水浴:能控制被测溶液温度差异在0.5℃范围；
 6.6 电磁搅拌器；
 6.7 具夹套双层玻璃烧杯:

盖具有适合插入二个电极和温度计的开口。



7 取样

按照 GB 6372的规定制备和贮存阳离子表面活性剂实验室样品。

8 测定步骤

8.1 试液的配制

称取一定数量试样,准确至0.0001 g,溶解于热水,并将其在容量瓶中配制成比预期临界胶束浓度

GB 11276—89

约浓10倍的溶液500 mL,设此溶液浓度为C,然后用逐级稀释法配制浓度为C/2、C/4、C/8、C/16、C/32、C/64和C/128的溶液各200 mL。在测量前将上述一系列试样溶液放置于恒温控制水浴中,保持测定温度至少1 h,但不得多于3 h。

8.2 测量温度

为减少热滞后和电滞后的影响,注意使电极、清洗水、标准溶液和试液的温度差异不大于0.5℃,测量温度在任何时候应尽可能为20℃。

8.3 电位计的校准

按照制造厂的说明书操作,用标准氯化钾或溴化钾溶液校准装有多晶膜离子选择电极和参比电极的电位计。在开始测定前要有充分的时间来获得良好的电稳定性;注意参比电极的内液与大气压平衡,使其通过盐桥不受抑制;校正电位计零点,在正常测定情况下不再改变。

8.4 多晶膜离子选择电极的校准

将卤化物标准溶液由稀至浓(10^{-4} ~ 10^{-2} mol/L)分别依次加入夹层玻璃烧杯中,然后在每份卤化物标准溶液中加入适量的离子强度调节剂,以电磁搅拌器搅拌,同时浸没电极,插入温度计,温度应控制为 20 ± 0.5 ℃,继续搅拌直至读数恒定(在1 mV 差异之内),取最后读数前停止搅拌,绘制以电位值(mV)为纵坐标和卤离子浓度(mol/L)的对数函数为横坐标校准曲线图,验证卤离子浓度为测量电位严格线性函数,该直线的斜率即为电极的实际斜率,离子选择电极对一价离子理论斜率为59.16 mV,实际斜率达到理论斜率的70%以上可以看成电极处于它的线性范围内。

注:对于氯化钾标准溶液所加离子强度调节剂为硝酸钾;对于溴化钾标准溶液所加离子强度调节剂为硫酸钾,每100 mL 卤化物标准溶液加离子强度调节剂为2 g。

8.5 标准卤化物溶液校准曲线的绘制

除不加离子强度调节剂外,其他操作皆同8.4条,绘制以电位值为纵坐标和卤离子浓度的对数函数为横坐标的校正曲线图。

8.6 临界胶束浓度的测定

按照8.4条相同的方式进行,仅溶液浓度为C/2……至C/128的阳离子表面活性剂溶液,从稀至浓依次测定。

8.7 绘制曲线图

绘制一个以电位值(mV)为纵坐标和以阳离子表面活性剂溶液浓度(g/L 或 mol/L)的对数为横坐标的曲线图,该图近似地相当于两条直线。

注:① 测定未提纯的工业阳离子表面活性剂,浓度以g/L表示;测定提纯的阳离子表面活性剂,以mol/L表示。

② 如果从绘制图中看出假定的临界胶束浓度估计不正确,则重新估计临界胶束浓度,配制新的一系列溶液,重新测定。

9 结果表示

8.7条曲线图中两直线交点相对应的横坐标之数值,即为被测阳离子表面活性剂的临界胶束浓度。

10 再现性

相同试样在两个不同实验室所得结果之差,应不大于求得的平均值的5%。

11 试验报告

试验报告应包括如下项目:

- a. 产品特性:尽可能详细写出其外观、纯度、活性物含量及相对分子量;
- b. 溶解、稀释及测量电位时的温度;
- c. 测定的浓度范围;

- d. 作为卤离子浓度函数的电位值；
 - e. 所用电极的类型；
 - f. 以电位值作为浓度对数函数的曲线图；
 - g. 临界胶束浓度(c. m. c)的数值；
 - h. 在本标准中未包括的任何操作,以及会影响结果的任何情况。
-

附加说明:

本标准由上海市染料研究所归口。

本标准由上海市染料研究所负责起草。

本标准主要起草人李蕾荪、王美芳、肖毅。