



中华人民共和国国家标准

GB/T 11276—2007

代替 GB/T 11276—1989, GB/T 11278—1989

表面活性剂 临界胶束浓度的测定

Surface active agents—Determination of the critical
micellization concentration

上海轩准仪器有限公司

2007-08-13 发布

2008-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准中反离子活度测量法对应于 ISO 6840:1982《阳离子表面活性剂的氢氧化物和氢溴化物临界胶束浓度的测定 反离子活度测量法》，与 ISO 6840:1982 的一致性程度为非等效；圆环测定表面张力法对应于 ISO 4311:1979《阴离子和非离子表面活性剂 临界胶束浓度的测定 用平板或圆环测定表面张力的方法》，与 ISO 4311:1979 的一致性程度为非等效。

本标准经整合后同时代替 GB/T 11276—1989《阳离子表面活性剂(氢氧化物和氢溴化物) 临界胶束浓度的测定 反离子活度测量法》和 GB/T 11278—1989《阴离子和非离子表面活性剂 临界胶束浓度的测定 圆环测定表面张力法》。

本标准与 GB/T 11276—1989 和 GB/T 11278—1989 相比较主要差异如下：

- 标准名称规范为《表面活性剂 临界胶束浓度的测定》；
- 将两个国家标准中相同内容合并成一个章节；
- 增加了前言。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由化学工业表面活性剂标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：上海染料研究所有限公司。

本标准起草人：庄永斌、曹丹。

本标准于 1989 年首次发布。

表面活性剂 临界胶束浓度的测定

1 范围

本标准规定了表面活性剂临界胶束浓度的测定。

本标准中反离子活度测量法适用于阳离子表面活性剂临界胶束浓度的测定；圆环测定表面张力法适用于阴离子和非离子表面活性剂临界胶束浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议和各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 5549 表面活性剂 用拉起液膜法测定表面张力(neq ISO 304:1985)

GB/T 6372 表面活性剂和洗涤剂 样品分样法(GB/T 6372—2006, ISO 607:1977, IDT)

3 术语和定义

3.1

胶束 micelle

在高于一定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) critical micellization concentration

表面活性剂在溶液中的特定浓度，实际上是在一个窄的温度范围内。在高于此特定浓度时，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关系的突然变化。

3.3

克拉夫特(Krafft)温度 Krafft temperature

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

4.1 阳离子表面活性剂临界胶束浓度测定

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电位值，根据电极电势与离子活度关系式——能斯特方程，得知相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。

4.2 阴离子和非离子表面活性剂临界胶束浓度的测定

测定一系列不同浓度的阴离子和非离子表面活性剂溶液的表面张力，其浓度包括临界胶束浓度。绘制以表面张力作纵坐标，溶液浓度的对数作横坐标的曲线，这曲线上的奇点即为临界胶束浓度。

5 试剂和材料

5.1 蒸馏水：符合实验室用水规格的三级水要求；

5.2 无水乙醇：化学纯；

5.3 氯化钾：分析纯；

- 5.4 溴化钾:分析纯;
5.5 硝酸钾:分析纯;
5.6 氯化钾标准溶液: $c(\text{KCl})=10^{-4} \text{ mol/L} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$;
5.7 溴化钾标准溶液: $c(\text{KBr})=10^{-4} \text{ mol/L} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

6 仪器和设备

- 6.1 温度计: $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$;
6.2 低型烧杯:容量 50 mL;
6.3 容量瓶:容量 250 mL、500 mL;
6.4 表面皿:直径 $\phi 90 \text{ mm}$;
6.5 移液管:容量 1 mL、5 mL、10 mL、50 mL;
6.6 测定杯:直径 $\phi 100 \text{ mm}$;
6.7 界面张力仪;
6.8 水浴锅:能控制溶液温度在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内;
6.9 多晶膜氯离子选择电极:对氯化物敏感(硫化银+氯化银);
6.10 多晶膜溴离子选择电极:对溴化物敏感(硫化银+溴化银);
6.11 参比电极:具有饱和硫酸钾溶液盐桥的汞-硫酸亚汞或双盐桥甘汞电极,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盐进行试验,若无沉淀被观察到,如果有沉淀产生,则须更换其他类型的盐桥。

- 6.12 电位计:量程扩大的高输入阻抗毫伏计,灵敏度 2 mV;
6.13 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(见图 1);

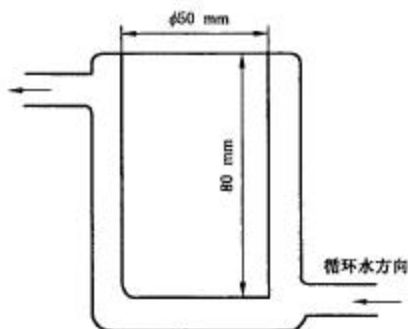


图 1 夹套双层玻璃烧杯

- 6.14 电磁搅拌器。

7 测定方法

按照 GB 6372 的规定制备和贮存表面活性剂实验室样品。

- 7.1 阳离子表面活性剂临界胶束浓度的测定反离子活度测量法

7.1.1 试液的配制

称取一定数量试样,准确至 0.000 1 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。

7.1.2 测量温度

为减少热效应和电滞后的影响,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°C 。测量温度应尽可能为 20°C 。

7.1.3 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;校正电位至零点,在正常测定情况下不再改变。

7.1.4 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} mol/L ~ 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 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,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调节剂为 2 g 。

7.1.5 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 7.1.4,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。

7.1.6 临界胶束浓度的测定

按照 7.1.4 相同的方式进行,配制溶液浓度为 $c/2$ 、 $c/4$ 、 $c/8$ 、 $c/16$ 、 $c/32$ 、 $c/64$ 、 $c/128$ 的阳离子表面活性剂溶液,从稀至浓依次测定。

7.1.7 绘制曲线

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。

注 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。

7.1.8 结果表示

7.1.7 所绘制曲线图中两条直线交点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。

7.1.9 再现性

相同试样在两个不同实验室所得结果之差,应不大于求得平均值的 5%。

7.2 阴离子和非离子表面活性剂临界胶束浓度的测定—环测定表面张力法

7.2.1 试液的配制

按照 GB/T 5549 中的 3.1 有关规定进行。配制 10 个不同浓度的溶液,包括预期的临界胶束浓度。每一个溶液称取 50 g ,如浓度低于 200 mg/L ,用含有 200 mg/L 的储液稀释。对于较高浓度的试样,以溶解部分实验室样品配制。

7.2.2 清洗仪器

按 GB/T 5549 中的 3.2 有关规定进行。

7.2.3 仪器校正

按 GB/T 5549 中的 3.3.1 的有关规定进行。

7.2.4 临界胶束浓度的测定

7.2.4.1 测定方法

按 GB/T 5549 中的 3.3.2 的有关规定进行。

7.2.4.2 临界胶束浓度范围的近似测定

将水浴温度调整至所选择的测定温度。对于阴离子表面活性剂,若克拉夫特(Krafft)温度低于或等于 15°C ,则在 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 测定。若不是这种情况,则选择测定温度至少高于克拉夫特(Krafft)温度 5°C 。对于非离子表面活性剂在 20°C 测定。

盛有试样溶液的每个烧杯各用一块表面皿盖上,将烧杯置于控温的水浴中,静置 3 h 以上,方可按 GB/T 5549 中的 3.3.2 有关规定进行测定。

7.2.4.3 临界胶束浓度的测定

按 7.2.4.2 测得的结果,重新配制包括临界胶束浓度在内的 6 个很接近的不同浓度新鲜溶液。配制溶液不用搅拌器搅拌,用手旋动烧杯使其搅动,并小心不使其产生泡沫。在水浴中静置 3 h 以上,并在测定温度到达后方可按 GB/T 5549 中的 3.3.2 有关规定进行。

如果相同连续三次测定结果未出现任何渐进的有规则的变化,那么测定前的静置时间是足够的。每次变化浓度时,用无水乙醇冲洗圆环,然后用蒸馏水冲洗,才能进行测定。

7.2.4.4 绘制曲线

取表面张力值作纵坐标,以每克数表示的浓度对数作横坐标,绘制曲线。每个浓度测定值为三次连续测定的平均值,7.2.4.2 和 7.2.4.3 二次测定总共有十六个值出现在曲线上。然后用这条曲线求出临界胶束浓度。最好对一个预先测定过临界胶束浓度的溶液进行测定,证实结果。

7.2.5 结果的表示

阴离子和非离子表面活性剂的临界胶束浓度,以每升克数表示。按 7.2.4.4 的有关规定绘制曲线,并将它与下面三张图中的任一张进行比较,在图上示出图 2、图 3、图 4。

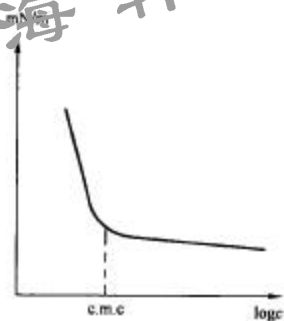


图 2

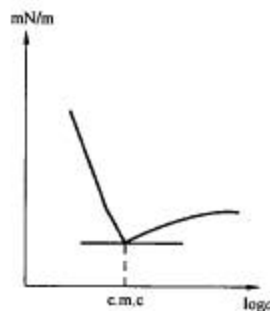


图 3

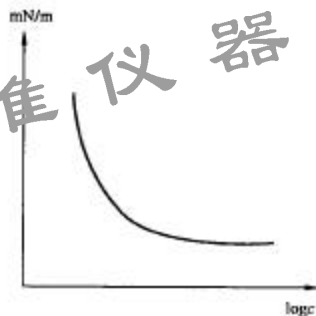


图 4

图 2——临界胶束浓度相当于曲线上斜率发生突变之点。

图 3——临界胶束浓度范围相当于曲线上表面张力明显低于较高浓度时的点。根据定义,横坐标上最小值即为临界胶束浓度范围。

图 4——实验上不能确定临界胶束浓度的范围。由于处理错误或测及到某种特殊现象导致无用的结果,推荐重新测定。若重新测定仍得不到最小值的曲线,说明该样品不能测得临界胶束浓度的范围。

7.2.6 再现性

相同的样品在两个不同的实验室中所得结果之差不大于所得平均值的 10%。

8 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。