



中华人民共和国国家标准

GB/T 5178—2008
代替 GB/T 5178—1985

表面活性剂 工业直链烷基苯磺酸钠 平均相对分子质量的测定 气液色谱法

Surface active agents—Determination of mean relative molecular mass for
technical straight-chain sodium alkylbenzenesulfonates—
Gas-liquid chromatographic method

(ISO 6841:1988, Surface active agents—Technical straight-chain sodium
alkylbenzenesulfonates—Determination of mean relative molecular mass by
gas-liquid chromatography, MOD)

2008-12-30 发布

2009-09-01 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

本标准修改采用国际标准 ISO 6841:1988《表面活性剂 工业直链烷基苯磺酸钠 平均相对分子质量的测定 气液色谱法》。

本标准根据 ISO 6841:1988 重新起草。对于修改采用 ISO 标准的内容,所存在的技术性差异用垂直线标示在它们所涉及条款的页边右侧空白处,并在附录 A 中列出了本条款与有关 ISO 标准的对应信息,给出了技术性差异及其原因一览表以供参考。

本标准代替 GB/T 5178—1985《工业直链烷基苯磺酸钠平均相对分子质量的测定 气液色谱法》。

本标准与 GB/T 5178—1985 相比主要变化如下:

——标准名称变为“表面活性剂 工业直链烷基苯磺酸钠平均相对分子质量的测定 气液色谱法”;

——增加了利用微波消解法脱去磺酸基,该方法较原标准方法更为简单,且缩短了脱磺时间。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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归口。

本标准起草单位:国家洗涤用品质量监督检验中心(太原)、中国日用化学工业研究院、浙江赞宇科技股份有限公司。

本标准主要起草人:严方、姚晨之、周卯星、黄亚茹。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 5178—1985。

表面活性剂 工业直链烷基苯磺酸钠 平均相对分子质量的测定 气液色谱法

1 范围

本标准规定了测定工业直链烷基苯磺酸钠平均相对分子质量的方法。

本标准适用于直链烷基苯的测定。

本标准不适用于支链烷基苯的测定(因支链烷基苯的色谱峰无法进行鉴定)。

2 原理

试样在浓磷酸介质中脱磺酸基,并用石油醚萃取释出的烷基苯。用气液色谱法测定萃取烷基苯的平均相对分子质量。

计算烷基苯磺酸钠的平均相对分子质量。利用气液色谱法测定脱磺酸基烷基苯的平均相对分子质量,然后以加 SO_3Na 基的式量减去一个氢的原子量来计算。

3 试剂和参考样品

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和无二氧化碳的蒸馏水或去离子水或纯度相当的水。

3.1 磷酸。

3.2 石油醚,馏程 $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.3 无水硫酸钠。

3.4 氢氧化钠,160 g/L 溶液。

3.5 丙酮。

3.6 参考烷基苯:已知链长的烷基苯混合物,例如 $\text{C}_9\sim\text{C}_{15}$ 烷基苯。可采用一已知组分的产品作为参考样品,此参考样品可用来检验色谱仪的性能是否正常。

4 仪器

4.1 热裂解管:外径 11 mm,长 60 mm(壁厚约 1 mm)的硬质玻璃管,管口翻边,见图 1a)。

4.2 螺帽及空心螺栓:可用其垫硅橡胶和聚四氟乙烯膜将热裂解管(4.1)密封,见图 1b)和图 1c)。

单位为毫米

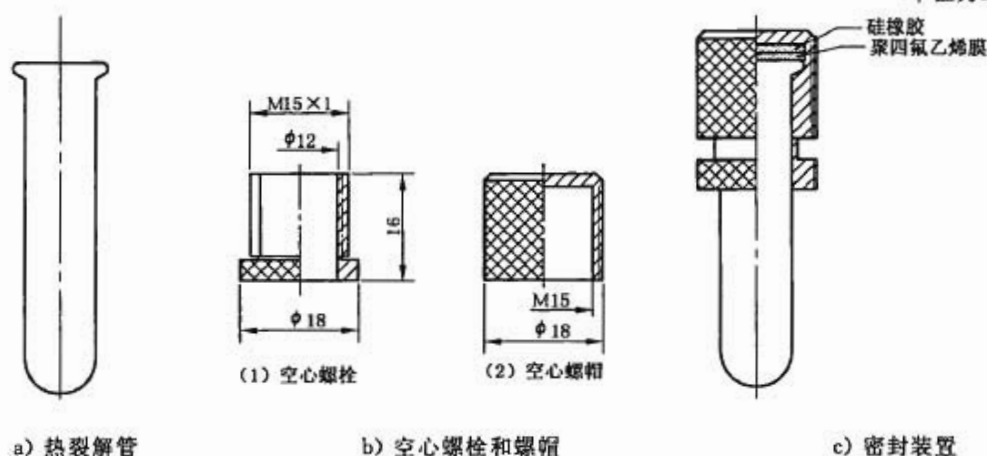


图 1 热裂解管及密封装置

4.3 金属安全管:可容纳热裂解管(4.1),以预防热裂解破裂,顶部配以螺盖,见图2。

单位为毫米

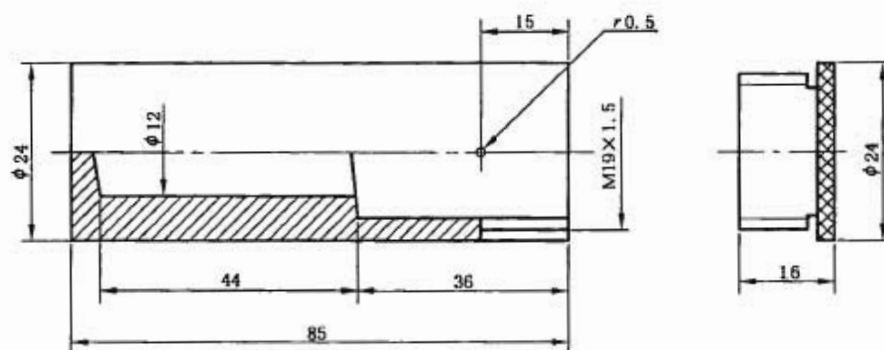
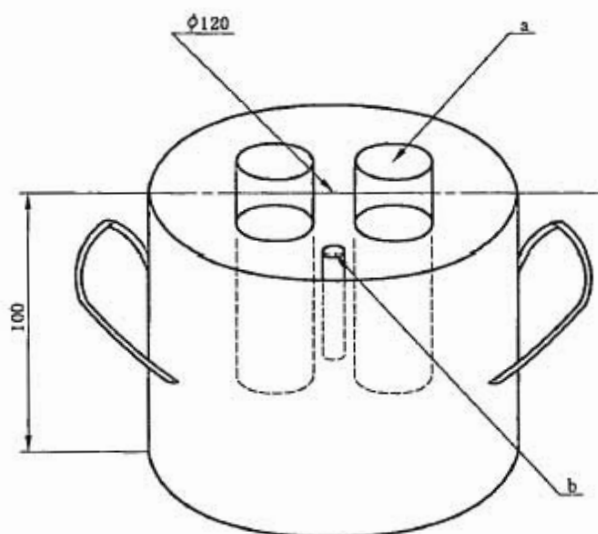


图2 带安全帽的安全管

4.4 加热装置:带孔的金属块,或其他能控制温度约 250 ℃ 的均匀热源。用带孔金属块时,孔径应与金属安全管(4.3)的外径相匹配,使金属安全管恰好置于其中,金属块上还带有一插温度计用的小孔(图3)。

单位为毫米



a——放置金属安全管孔($\phi 25\text{ mm} \times 85\text{ mm}$);

b——插温度计孔($\phi 7\text{ mm} \times 60\text{ mm}$)。

图3 加热用带孔金属块

4.5 封闭电炉:功率 1.5 kW~2.0 kW。

4.6 调压变压器。

4.7 具塞试管:直径 12 mm,长 120 mm。

4.8 吸液管。

4.9 烧杯:5 mL、10 mL。

4.10 锥形样品管:1 mL。

4.11 色谱仪:

a) 毛细管柱:长 20 m~50 m,螺旋形,内径约 0.25 mm,外径约 1.1 mm,涂以高温非极性固定相(如 SE30,OV101),试验前预老化;或采用填充柱,长 1 m~6 m,要求不同碳原子数烷基苯的色谱峰能很好分开;

b) 火焰离子化检测器;

- c) 电子积分器;
- d) 记录仪;
- e) 微量注射器:5 μL 、10 μL ;
- f) 载气:氮气。

4.12 微波消解仪。

4.13 聚四氟乙烯消解罐。

5 程序

5.1 试样

精确称取试样 0.10 g 置于热裂解管(4.1)或聚四氟乙烯消解罐(4.13)内。

5.2 脱磷酸基

5.2.1 热裂解脱磷酸基

加 2 mL 磷酸(3.1)置于装有试样的热裂解管内,装上垫以硅橡胶及聚四氟乙烯膜的螺帽及空心螺栓(4.2),并用手稍旋紧。将密封好的热解管置于安全管(4.3)中,旋上螺盖。

将安全管置于约 250 $^{\circ}\text{C}$ 的加热装置(4.4)中,反应 15 min 左右,取出安全管,用水冷却后,取出密封的热裂解管。

5.2.2 微波消解脱磷酸基

5.2.2.1 加入 3 mL 磷酸(3.1),混匀并静置 1 min,使之初步反应结束,再加盖密封。

5.2.2.2 严格遵守仪器操作规程,将消解罐置于微波快速消解系统中,并确认温度罐和压力罐已分别与温度传感器和压力传感器连接。

5.2.2.3 消解分两步进行,参数设定见表 1。

表 1 消解时温度-时间程序

步 骤	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/min	功率/W
第一步	150	10	300(三罐运行时)
第二步	180	5	300(三罐运行时)

5.2.2.4 待冷却至 60 $^{\circ}\text{C}$ 后取出消解罐。

5.2.3 烷基苯的萃取

旋开热裂解管或聚四氟乙烯消解罐(4.13)并转移内容物至一具塞试管(4.7)中,用 2 mL 或 4 mL 石油醚(3.2)冲洗热裂解管或聚四氟乙烯消解罐,并将洗涤液转入此试管。

盖好试管塞摇动之,并静置分层,用吸液管(4.8)将石油醚层转移至第二个具塞试管中。

再加 2 mL 石油醚至第一个试管中,盖好管塞,摇动并静置分层。将石油醚层用吸液管转移至第二个试管中,与第一次萃取液合并。

向合并的石油醚萃取物中加入等体积的蒸馏水,塞好试管塞,摇动并静置分层,用吸液管将下层水吸出弃去。重复此操作 4 次~5 次。

加 1 mL 氢氧化钠溶液(3.4)于蒸馏水洗过的石油醚层中,塞好试管塞,摇动并静置分层,用吸液管将下部水层吸出弃去。

加约 1 g 无水硫酸钠(3.3)至石油醚萃取物中,塞好试管塞,摇动,并放置 20 min。

将石油醚萃取物转移至烧杯(4.9)中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴上缓慢加热,蒸去大部分石油醚,然后将其转移至样品管(4.10)中继续蒸发。

5.3 色谱分析

5.3.1 色谱仪参数

5.3.1.1 注射口:温度大于 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.1.2 柱温:恒温,根据样品性质,温度在 150 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ 之间;或程序升温:起始温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ ~170 $^{\circ}\text{C}$,以 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至终温 180 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.1.3 载气:根据柱类型和直径,流速可为 0.3 mL/min~40 mL/min。

5.3.1.4 检测器条件:温度大于 250 ℃。

5.3.2 仪器性能检验

注射一定量参考烷基苯(3.6)于色谱仪中,使各碳数烷基苯色谱峰能很好分离,记录保留时间,以便与样品对照。

5.3.3 试验

5.3.3.1 试样的配制

采用毛细管柱[4.11. a)],必要时,可配制 1 体积烷基苯萃取物(5.2.3)和 1 体积丙酮(3.5)的混合液。

采用填充柱[4.11. a)],可直接使用烷基苯萃取物。

5.3.3.2 试样的引入

用微量注射器[4.11. e)]将足够量的试液(5.3.3.1)注入色谱仪,使得到的色谱图峰高适当(见图 4)。

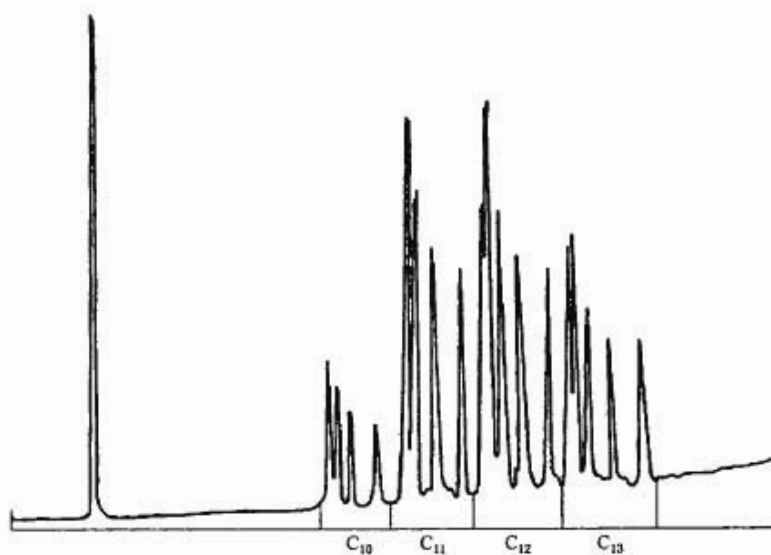
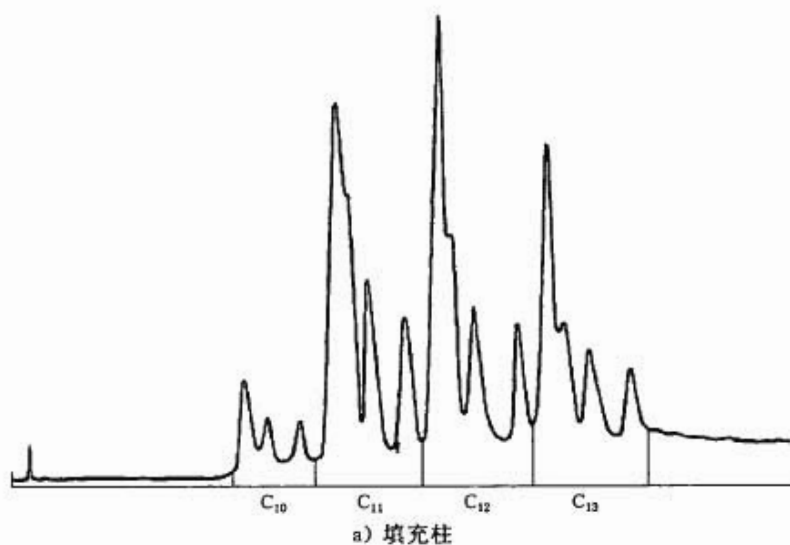


图 4 烷基苯典型气相色谱图

6 色谱图的检验

6.1 定性分析

用试验色谱图与参考烷基苯(3.6)色谱图对照的方法鉴定试样的组分。

6.2 定量分析

用电子积分器[4.11. c)]测定各碳原子数烷基苯的峰面积,并计算总峰面积。

7 结果的表示

7.1 计算方法

i 碳烷基苯的质量分数按式(1)计算:

$$B_i = \frac{a_i}{A} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

B_i —— i 碳烷基苯的质量分数, %;

a_i —— i 碳烷基苯的峰面积;

A ——总峰面积。

烷基苯的平均相对分子质量按式(2)计算:

$$\bar{M} = \frac{100}{\sum_i \frac{B_i}{M_i}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$\bar{M}$ ——烷基苯的平均相对分子质量;

B_i —— i 碳烷基苯的质量分数, %;

M_i —— i 碳烷基苯的平均相对分子质量, 见表 1。

表 1 i 碳烷基苯的平均相对分子质量

碳 原 子 数	M_i
C_9	204
C_{10}	218
C_{11}	232
C_{12}	246
C_{13}	260
C_{14}	274
C_{15}	288

由算得的烷基苯的平均相对分子质量加 102 即可求出烷基苯磺酸钠的平均相对分子质量。

7.2 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 12, 以大于以上规定的情况不超过 5% 为前提。

附录 A

(资料性附录)

本标准与 ISO 6841:1988 的技术性差异及其原因

表 A.1 给出了本标准与 ISO 6841:1988 的技术性差异及其原因一览表。

表 A.1 本标准与 ISO 6841:1988 技术性差异及其原因

本标准 章条编号	本标准内容	ISO 章条 编号	ISO 6841:1988 内容	原因
3.2	石油醚, 馏程 30℃~60℃	4.2	石油醚馏程 40℃~60℃	更符合我国实际
3.6	参考烷基苯: 已知链长的烷基苯混合物, 例如 C ₉ ~C ₁₅ 烷基苯。可采用一已知组分的产品作为参考样品, 此参考样品可用来检验色谱仪的性能是否正常	4.5	C ₉ ~C ₁₅ 烷基苯 (包括苯环上的碳原子数)	尊重我国的习惯
4.11f)	载气: 氮气 (我国气相色谱仪大多采用火焰离子化检测器, 大都采用氮气为载气)	4.6	载气可为氮气、氦气、氩气或氢气	更符合我国实际, 氦、氩及氢气不适合我国的具体情况
4.1 4.2 4.3 4.4 4.12	脱磺烷基装置: 由热裂解管、螺帽及空心螺栓、金属安全管构成。可用金属块加热, 或采用微波消解仪	5.1 5.2 5.3 5.4	脱磺烷基装置: 采用氧-煤气或氧-空气焰密封燃烧管于硅油浴中加热	脱磺效果相同, 安全, 裂解管可重复使用
5.1	精确称取试样 0.10 g	7.1	称取 50 mg~100 mg, 称准至 1 mg	用气液色谱法测定脱磺烷基苯的碳原子数分布, 从而算出其平均分子量, 无需准确称样
5.2	①采用螺帽及空心螺栓将热裂解管密封, 使样品在其中脱磺烷基; 或采用微波消解仪脱磺烷基。 ②水洗 4 次~5 次	7.2	①采用氧-煤气或空气-煤气密封燃烧管, 使样品在其中反应。 ②不用水洗	①安全性高, 脱磺效果相同。 ②本法先用水洗涤醚层, 是为了先除掉醚层中大量的磷酸, 以便使用氢氧化钠中和醚层时易于分层; ISO 6841 直接以氢氧化钠洗涤中和醚层, 往往对分层不利
5.3.1.1	注射口: 温度大于 250℃	7.3.1.1	注射口温度大于 210℃	根据我国的实验室情况, 恒温及程序升温多采用此温度范围
5.3.1.2	①恒温: 150℃~180℃之间。 ②程序升温: 终温 180℃~250℃	7.3.1.2	①恒温: 170℃~200℃之间。 ②程序升温: 终温 180℃~210℃	
5.3.1.4	检测器条件: 温度大于 250℃	7.3.1.4	检测器条件: 温度大于 210℃	
7.1	C _i 烷基苯的分子量表中的碳原子数不包括苯环的碳原子数	9.1	C _i 烷基苯的分子量表中的碳原子数包括苯环的碳原子数	尊重我国的习惯