

中华人民共和国国家标准

GB/T 13173—2008
代替 GB/T 12030—1989, GB/T 12031—1989, GB/T 13173.1—1991 等

表面活性剂 洗涤剂试验方法

Surface active agents—Detergents—Testing methods

(ISO 607:1980, ISO 2996:1974, ISO 4313:1976,
ISO 4325:1990, ISO 697:1981, MOD;
ISO 4321:1977, IDT)

2008-05-28 发布

2008-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 样品的分样	3
5 粉状洗涤剂颗粒度的测定	6
6 洗涤剂中总五氧化二磷的测定	7
7 洗涤剂中总活性物含量的测定	10
8 洗涤剂中非离子表面活性剂含量的测定(离子交换法)	12
9 洗涤剂中各种磷酸盐的分离测定(离子交换柱色谱法)	14
10 洗涤剂中甲苯磺酸盐含量的测定	17
11 洗涤剂发泡力的测定(Ross-Miles 法)	18
12 洗涤剂中螯合剂(EDTA)含量的测定(滴定法)	21
13 粉状洗涤剂表观密度的测定(给定体积称量法)	22
14 粉状洗涤剂白度的测定	24
15 洗涤剂中水分及挥发物含量的测定(烘箱法)	25
16 洗涤剂中活性氧含量的测定(滴定法)	26
17 洗涤剂中 4A 沸石含量的测定(滴定法)	27
18 洗涤剂中蛋白酶的相对酶活力或含量的测定	29
19 洗涤剂中有效氯的测定(滴定法)	32
20 试验结果报告要求	33
附录 A(资料性附录) 标准有关条款与替代标准的对应关系或资料来源	34
附录 B(资料性附录) 本标准章条与有关 ISO 标准的对应信息	35
B.1 本标准章条与有关的 ISO 标准对应信息	35
B.2 本标准第 4 章与 ISO 607:1980 对比	35
B.3 本标准第 5 章与 ISO 2996:1974 对比	35
B.4 本标准的 6.1 与 ISO 4313:1976 对比	36
B.5 本标准第 12 章与 ISO 4325:1990 对比	37
B.6 本标准第 13 章与 ISO 697:1981 对比	37

前 言

本标准的第4章、第5章、第6.1条、第12章、第13章及第16章分别为等同或修改采用相对应的ISO标准。对于修改采用ISO标准的内容,将其与ISO标准所存在的技术性差异用垂直线标识在它们所涉及条款的页边右侧空白处,并在附录B中给出了技术性差异及其原因一览表。

本标准是对GB/T 12030—1989,GB/T 12031—1989,GB/T 13173.1—1991,GB/T 13173.2—2000,GB/T 13173.3~13173.6—1991,GB/T 13173.7—1993,GB/T 13175—1991,GB/T 13176.1~13176.3—1991的整合修订并增加了测定洗涤剂中4A沸石含量、碱性蛋白酶相对酶活力或含量、有效氯含量等三项常见组分的分析方法。

本标准代替下列国家标准:

- GB/T 12030—1989 粉状洗涤剂颗粒度的测定;
- GB/T 12031—1989 洗涤剂中总五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法;
- GB/T 13173.1—1991 洗涤剂样品分样方法;
- GB/T 13173.2—2000 洗涤剂中总活性物含量的测定;
- GB/T 13173.3—1991 洗涤剂中非离子表面活性剂含量的测定(离子交换法);
- GB/T 13173.4—1991 洗涤剂中各种磷酸盐的分离测定(离子交换柱色谱法);
- GB/T 13173.5—1991 洗涤剂中甲苯磺酸盐含量的测定;
- GB/T 13173.6—1991 洗涤剂发泡力的测定(Ross-Miles法);
- GB/T 13173.7—1993 肥皂和洗涤剂中EDTA(螯合剂)含量的测定 滴定法;
- GB/T 13175—1991 粉状洗涤剂表观密度的测定(给定体积称量法);
- GB/T 13176.1—1991 洗衣粉白度的测定;
- GB/T 13176.2—1991 洗衣粉中水分及挥发物含量的测定(烘箱法);
- GB/T 13176.3—1991 洗衣粉中活性氧含量的测定(滴定法)。

修订后的本标准主要变化如下:

- 是对上述13项国家标准相关的重复规定进行了整理合并;
- 修订整合后的内容构成了本标准的第4章~第16章,修订的同时更正了原标准中一些编辑性错误;
- 参考英国标准BS 3762-3.10:1989、美国标准ASTM D 2023:1989(2003),对洗涤剂中甲苯磺酸盐含量测定方法(GB/T 13173.5—1991)进行了修订;
- 参考了有关文献资料后,制定了测定洗涤剂中4A沸石含量、碱性蛋白酶相对酶活力或含量、有效氯含量等三项常见组分的分析方法,构成了本标准第17、18、19章的内容;
- 标准中有关条款与替代标准的对应关系及资料来源列于本标准的附录A中。

本标准的附录A、附录B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、诺维信(中国)投资有限公司。

本标准主要起草人:姚晨之、赵媛媛、李晓辉、郑虢。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 12030—1989、GB/T 12031—1989、GB/T 13173.1—1991、GB/T 13173.2—2000、GB/T 13173.3~13173.6—1991、GB/T 13173.7—1993、GB/T 13175—1991、GB/T 13176.1~13176.3—1991。

表面活性剂 洗涤剂试验方法

1 范围

本标准规定了表面活性剂和洗涤剂的分样、颗粒度、总五氧化二磷、总活性物、非离子表面活性剂、各种不同形式的磷酸盐、甲苯磺酸盐、发泡力、螯合剂(EDTA)、表观密度、白度、水分及挥发物、4A 沸石含量、活性氧、碱性蛋白酶活力、有效氯等 16 项指标的测试方法。

本标准适用于表面活性剂和洗涤剂产品的指标测定。使用本标准规定的方法测定样品时,应结合具体样品的特性选择合适的方法。

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本标准的条款。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)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的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 6003.1—1997 金属纺织试验筛

GB/T 9087 用于色度和光度测量的粉体标准白板

QB/T 2623.1—2003 肥皂中游离苛性碱含量的测定

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

JB/T 9327 白度计

JJG 512 白度计检定规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

表面活性剂 surface active agent

一种具有表面活性的化合物,它溶于液体特别是水中,由于在液/气表面或其他界面的优先吸附,使表面张力或界面张力显著降低。

3.2

洗涤剂 detergent

通过洗净过程用于清洗的专门配制的产品。

3.3

大批样品 bulk sample

不保持其独特性的汇集批样品。

3.4

混合的大批样品 blended bulk sample

汇集的批样掺合在一起得到的均一大批样。

3.5

分样 reduced sample

在不改变组成的条件下,通过减少样品的量而得到的样品。

注:在减少样量的同时,也可能需要减小样品颗粒。

3.6

最终样品 final sample

为了试验、参考或保存的目的,按照能够再分成相同份样的取样方法得到或制备的样品。

3.7

实验室样品 laboratory sample

为了送至实验室检验或试验用而制备的样品。

3.8

参考样品 reference sample

与实验室样品同时制备,并与之等同的样品。此样品可被有关各方接受并保留为在有异议时,用作实验室样品。

3.9

保存样品 storage sample

与实验室样品同时制备,并与之等同的样品。此样品将来可被用作实验室样品。

3.10

试验样品 test sample

由实验室样品制得,从中可直接称取试验份。

3.11

活性物(洗涤剂用) active matter(for detergents)

在配方中显示规定活性的全部表面活性剂。

非离子表面活性剂 non-ionic surface active agent

在水溶液中不产生离子的表面活性剂。非离子表面活性剂在水中的溶解度是由于分子中存在具有强亲水性的官能团。

3.12

发泡力 foaming power

产品产生泡沫的能力。

3.13

螯合剂 chelating agent

具有几个电子给予体基团分子结构,能够通过螯合作用与金属离子结合的物质。

3.14

表观密度 apparent density

单位表观体积的质量。

3.15

白度 whiteness

在可见光区域内,物体表面相对完全白物体(标准白)漫反射辐射能的大小的比值,用百分数表示。

3.16

酶制剂 enzyme

一种特殊的蛋白质。洗涤剂中常用的酶制剂为蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶和纤维素酶,主要用于水解某些特殊结构的污渍,以便将其从所附着的织物上去除,起到辅助洗涤的功能。

3.17

酶活力 enzyme activity

用于表征酶制剂的反应活性,表示具有活性的酶的数量,单位为活力单位。

3.18

相对酶活力 relatively enzyme activity

以某一特定酶制剂(称为参比酶)的活力为基本单位表示其他酶制剂的活力大小,单位为“GBU”。

4 样品的分样

注:由于以下原因需要对样品进行分样:

- a) 由 500 g 以上的混合大批样品制备 250 g 以上的最终样品或实验室样品;
- b) 由最终样品制备若干份相同的实验室样品或参考样品或保存样品,每份样品质量都在 250 g 以上;
- c) 由实验室样品制备试验样品。

4.1 原理

用机械方法将大批样品分样,直到获得小份样品。

4.2 程序

4.2.1 粉状产品分样

此规定程序适用于粉状产品,包括喷雾干燥产品,特别包括在干燥过程后再配入添加剂的产品。

注 1:粉体中含有干燥后加入的添加剂时,所得到的物理混合物有分离倾向。

注 2:对洗衣粉,建议在通风橱内取样,需要时应带上面罩。

4.2.1.1 装置

可以用任何符合要求的装置。本标准规定使用锥形分样器。

锥形分样器(见图 1 和图 2)具有的构造应该使每次分样操作所得的两份样品在数量上差不多。在性质上可代表原样。

能满足这些条件的锥形分样器(见图 1),主要包括加料斗(A)、锥体(B)和转换料斗(C)。锥体(B)的顶部正好位于加料斗(A)下开口的中心,转换料斗(C)位于锥体(B)的底部。各个受器排列在转换料斗(C)的周围并交替地连接到转换料斗底部的两个出口。被分样品经加料斗(A)流过锥体(B)表面,转至转换料斗(C),被分至各个受器,再交替地经两个出口流出,以给出两组类似的分样品。

4.2.1.2 分样的制备

4.2.1.2.1 最终样品的制备

在锥形分样器两个出口的下面各放一个接受器,将加料斗的阀门关闭,样品放入加料斗中,将阀门开至最大,使大批样品流过锥体,被分成两部分,各置于一个接受器内。

保留两份样品中的一份,将另一份弃去。再将一份新的大批样品通过锥形分样器,重复操作,直至所有大批样品被分样。

弄干净装置,再将保留的相当于一半大批样品如上述通过设备,重复操作,直至得到需要量的分样。

4.2.1.2.2 几个相同样品的制备

若所需样品数超过一个,应制备足够分样以得到 $2n$ 个相同样品,此处 $2n$ 等于或超过所需样品数。

采用本分样器将分样分成 $2n$ 个相等份。立即把每份全部放入密封瓶或烧瓶内。

4.2.1.2.3 试验样品的制备

如从实验室样品取试验样品,需将实验室样品按 4.2.1.2.1 和 4.2.1.2.2 的规定处理。

试验样品量最少不应少于 10 g,否则试验样品可能不能真正代表大批样品,从而不适合用作分析。

4.2.2 浆状产品

4.2.2.1 装置

4.2.2.1.1 取样勺或刮勺。

4.2.2.1.2 适宜的混合器,装有混合用打浆器。

采用适宜设计的打浆器,要求有足够的功率,使大批样品能被全部混合并在 5 min 内呈奶油状。在混合过程中应尽量避免大量的气泡混入。

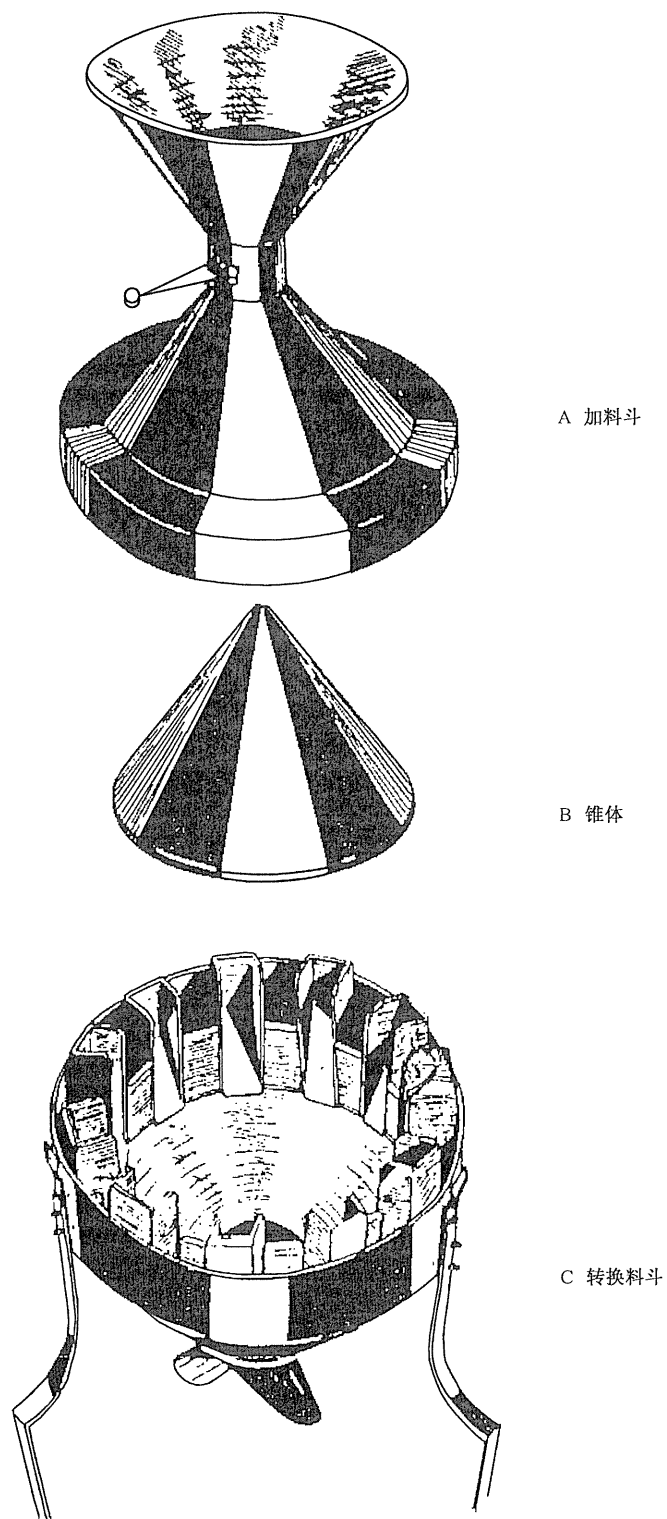


图 1 锥形分样器剖视图

单位为毫米

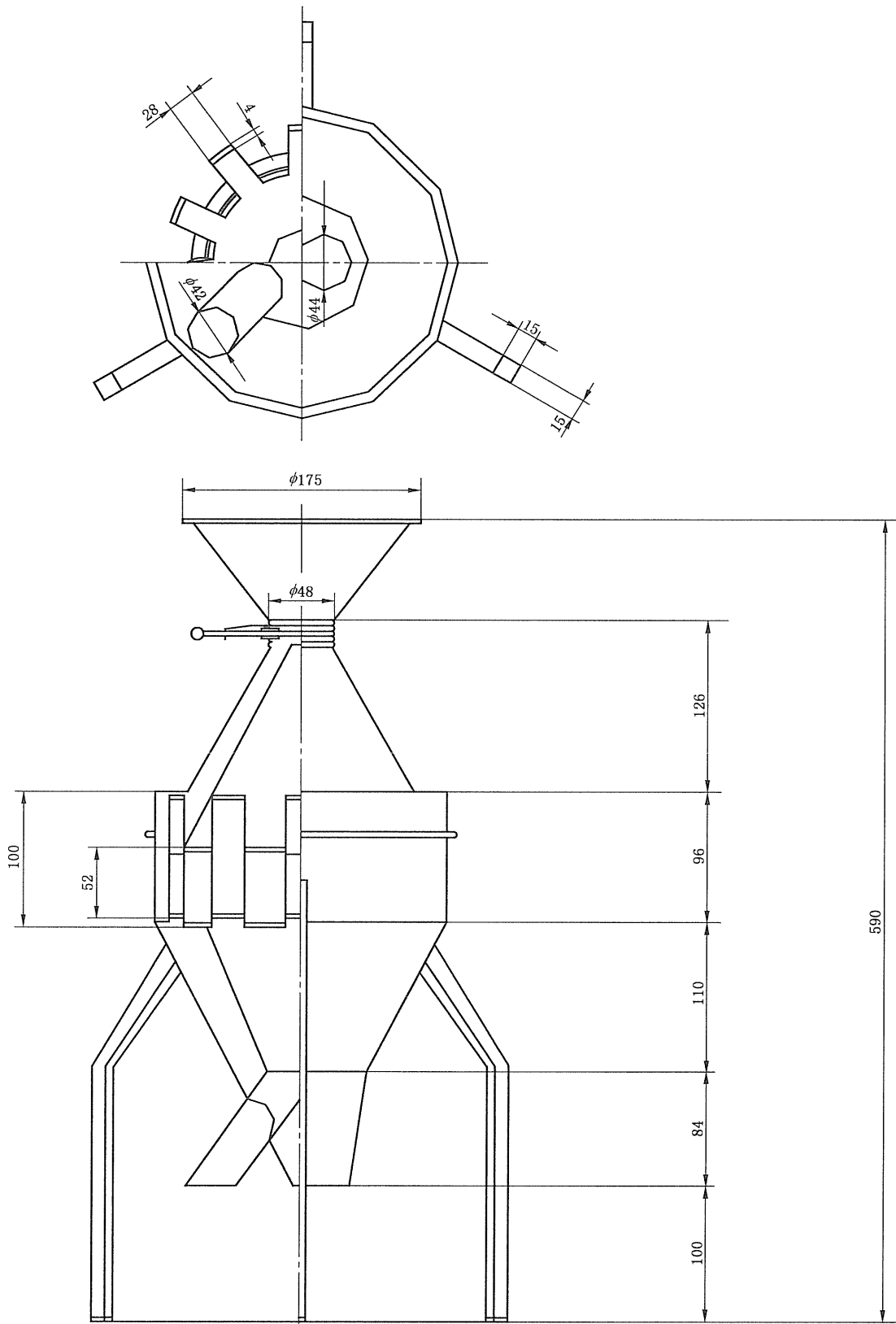


图2 锥形分样器总图

4.2.2.2 分样的制备

在原容器中将产品(大批样品或实验室样品)温热到 35 °C~40 °C,采用适宜的混合器(4.2.2.1.2)立即混合 2 min~3 min,直到获得均匀物。

在混合前不得从原容器中取出浆状物,以防得到没有代表性的样品,待分样的大批样品应放在不取出物料就可以混合的容器内。

加热和混合时间应尽可能短,以使产品变化降至最小。使用勺或刮勺,立即取出所需量的样品,并转入适当的已预称量并配有玻璃塞的容器内。

使容器中的内容物冷却到室温,再称量以得到分样的质量。

注:浆状物与玻璃容器接触容易分离出碱液,一旦样品被放入容器内,就不允许取出。

实际经验表明,在混合称量时会损失微量水分,这是可接受的。

4.2.3 液体产品

4.2.3.1 仪器

4.2.3.1.1 取样用玻璃烧瓶或称量吸移管。

4.2.3.1.2 人工搅拌器(例如玻璃棒)。

4.2.3.1.3 机械搅拌器。

4.2.3.2 分样的制备

4.2.3.2.1 若产品(大批样品或实验室样品)清澈和明显均匀,则用人工搅拌器(4.2.3.1.2)混合之,然后用烧瓶或称量吸移管立即取出所需量的分样。在混合过程中尽量避免形成泡沫,同时尽量避免由于蒸发引起的样品损失。

4.2.3.2.2 若产品(大批样品或实验室样品)混浊或有沉淀,则用机械搅拌器(4.2.3.1.3)混合之,立即取出所需量样品。

4.2.3.2.3 若产品(大批量样品或实验室样品)含有固体沉淀,应小心将原容器温热到约 30 °C直到通过搅拌使沉淀能全部分散或所有结晶消失,立即取出所需量样品。

4.3 分样的保存

最好是取样后,尽可能快地进行分析或试验,如办不到,可根据分样的意图,把它立即放入密闭的玻璃或塑料瓶内(不要使用金属容器),并测定和记录其质量。

注意:直到进行分析和试验以前,分样应尽可能保存在其原先条件下。

5 粉状洗涤剂颗粒度的测定

5.1 原理

将试样用规定孔径的筛子,经机械振荡器筛分,分别称取留于筛子上及底盘中试样的质量,以对试样的百分率表示之。

5.2 仪器

常用实验室仪器和

5.2.1 试验筛,符合 GB/T 6003.1—1997 的规定,筛框直径 $D=200$ mm。按待测产品标准的要求选取一套规定孔径的筛子,配以底盘和筛盖。

5.2.2 电动振荡器,平行往复式(振幅 36 mm,频率 243 次/min)或立式(频率 1 400 次/min)。

5.2.3 架盘天平,可称准至 0.1 g。

5.3 试样

样品不经干燥,按 4.2.1 规定分样,分取两只试样,备用。

5.4 程序

5.4.1 把按要求选取的一套规定孔径的清洁、干燥的筛子(5.2.1),按孔径从小到大的顺序,从下而上重叠为一筛组,将筛组置于底盘之上,一起装在电动振荡器上。

5.4.2 称取经分样器分样的试样 100 g(称准至 0.1 g),置于上层筛中,加筛盖。

5.4.3 开动振荡器,筛振 4 min±30 s;若用立式振荡器时,筛振 8 min±30 s。停止振荡后取下底盘和筛组,分别收集并称取各筛子及底盘中的试样质量(附着于筛面上的粒子用刷子仔细拂下)。

5.4.4 另取一只经分样器分样的试样,重复进行上述试验。

5.5 结果计算

根据筛盘上残留的试验份质量,按式(1)计算颗粒通过百分率:

$$A_i = \frac{\sum B_i}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A_i ——经 i 筛层的通过率, %;

$\sum B_i$ —— i 筛层以下各层(不包括 i 筛层)和底盘上试验份质量之和,单位为克(g);

m ——试验份的质量,单位为克(g)。

以两次平行测定结果的算术平均值表示至小数点后一位作为测定结果。

5.6 精密度

进行颗粒度试验时,各层筛上和底盘中残留试验份的质量之和($\sum B_i$),与投入试验份的质量(m)相比,减少量($\frac{m - \sum B_i}{m} \times 100$)应不大于 1%,否则须重新测定。

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 1.5%,以大于 1.5%的情况不超过 5%为前提。

6 洗涤剂中总五氧化二磷的测定

6.1 磷钼酸喹啉重量法

6.1.1 原理

用硝酸水解聚磷酸盐。在丙酮溶液中磷酸盐以磷钼酸喹啉形式沉淀出来。将沉淀过滤、洗涤、干燥并称量。

6.1.2 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蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

注:适用于本标准所有试验。

6.1.2.1 硝酸(GB/T 626):密度约 1.4 g/mL,约 68%(质量分数)溶液。

6.1.2.2 柠檬酸钼酸钠试剂(即喹钼柠檬沉淀剂):

溶解 70 g 二水合钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于 150 mL 水中(溶液 A)。

溶解 60 g 一水合柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(GB/T 9855)于 150 mL 水和 85 mL 硝酸(6.1.2.1)的混合液中(溶液 B)。

在搅拌下,将溶液 A 加入到溶液 B 中(溶液 C)。

溶解 5 mL 喹啉(不含还原剂)于 100 mL 水和 35 mL 硝酸(6.1.2.1)的混合液中(溶液 D);

缓慢地把溶液 D 注入溶液 C 中并混匀。放入聚乙烯瓶中,置于暗处放置 24 h,用玻璃过滤坩埚(6.1.3.2)抽滤。量取 280 mL 丙酮(GB/T 686)注入滤液中,用水稀释至 1 000 mL,混匀,贮存于另一洁净的聚乙烯瓶中。此溶液在避光下保存不超过一周。

6.1.3 仪器

常用实验室仪器和

6.1.3.1 慢速定性滤纸, ϕ 11 cm。

6.1.3.2 玻璃过滤坩埚,有烧结玻璃板,孔径 4 μm ~10 μm 。

6.1.3.3 烘箱,能控温(180±2)°C。

6.1.4 程序

6.1.4.1 试验份

样品混匀后,称取含 125 mg~500 mg 五氧化二磷的洗涤剂试样(称准至 2 mg)于 250 mL 烧杯中。

6.1.4.2 测定

向盛有试验份的烧杯中加入 95%乙醇(GB/T 679)至 80 mL(对液体和膏状样品,加无水乙醇至乙醇浓度为 95%),用玻璃棒轻搅后,盖上表面皿,置电热板上煮沸 10 min,取下冷却,用慢速定性滤纸(6.1.3.1)过滤,尽量使固体物留在烧杯中。然后用水洗涤滤纸两次,滤液收入保留有固体物的原烧杯中。

注:如遇水洗难以过滤时,可将滤纸底用针刺一个小孔,加速洗涤。

向原烧杯中补加水至 80 mL,用玻璃棒轻搅后,盖上表面皿,置电热板上加热,使固体物溶解。取下冷却,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用滤纸(6.1.3.1)过滤容量瓶中液体(前 10 mL 滤液弃去)。移取 20.0 mL 滤液于 400 mL 烧杯中,加水使总体积达到 100 mL,加入 8 mL 硝酸(6.1.2.1),放入一玻璃棒,盖上表面皿,置电热板上煮沸 40 min。趁热小心加入 50 mL 喹钼柠酮沉淀剂(6.1.2.2),再煮沸 1 min。取下静置、冷却。

用预先在(180±2)°C干燥恒重过的玻璃过滤坩埚(6.1.3.2)真空抽滤。用倾泻法过滤、洗涤烧杯中的沉淀约 6 次,每次用水约 30 mL。然后用洗瓶将沉淀定量冲洗至玻璃过滤坩埚,再洗涤 4 次,每次用水 20 mL~30 mL。洗涤时要待前一次洗涤用水完全滤干后再加下一份水。取下玻璃过滤坩埚,放入已控温于(180±2)°C的烘箱(6.1.3.3)中,待温度稳定后计时 45 min。取出玻璃过滤坩埚,置于干燥器中冷却 30 min 后,称量。

重复加热、冷却、称量操作,至两次称量相差不超过 0.001 g。

注:每次称量前在干燥器中冷却的时间应相同。

6.1.4.3 空白试验

用同样量的全部试剂,但不加试样,用同样方法进行空白试验。得到沉淀的质量应不大于 1.5 mg,如果大于 1.5 mg,应更新试剂。

6.1.5 结果计算

洗涤剂中总五氧化二磷(P₂O₅)含量以质量分数 X 表示,按式(2)计算:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m_0 \times \frac{V}{500}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——测定(6.1.4.2)中获得的沉淀质量,单位为克(g);

m_2 ——空白试验(6.1.4.3)得到的沉淀质量,单位为克(g);

m_0 ——试验份(6.1.4.1)的质量,单位为克(g);

V ——用于测定的所取试验溶液体积,单位为毫升(mL);

0.03207——磷钼酸喹啉[(C₉H₇N)₃H₃(PO₄·12MoO₃)]换算为五氧化二磷的系数。

以两次平行测定结果的算术平均值表示至小数点后一位作为测定结果。

6.1.6 精密度

对五氧化二磷含量在 18%~30%的洗涤剂样品分析结果的重复性和再现性规定如下:

6.1.6.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 0.5%,以大于 0.5%的情况不超过 5%为前提。

6.1.6.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于 1.1%,以大于 1.1%的情况不超过 5%为前提。

6.2 磷钼蓝比色法

6.2.1 原理

试样溶液滤去沸石等水不溶物后,取一定体积试液加入钼酸铵-硫酸溶液和抗坏血酸溶液,在沸水浴中加热 45 min,聚磷酸盐水解成正磷酸盐并生成磷钼蓝,用分光光度计在波长 650 nm 下测定吸光度 A ,由标准曲线上求出相应吸光度的五氧化二磷(P_2O_5)量,计算相对样品的含量。

6.2.2 试剂

6.2.2.1 硫酸(GB/T 625), $c(H_2SO_4)=5\text{ mol/L}$ 溶液。

6.2.2.2 钼酸铵-硫酸溶液:将 7.2 g 四水合钼酸铵 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ (GB/T 657)溶解于水中,加入 400 mL 硫酸溶液(6.2.2.1),用水稀释至 1 000 mL。此溶液中硫酸浓度为 $c(H_2SO_4)=2\text{ mol/L}$,含三氧化钼(MoO_3)约 6 g/L。

6.2.2.3 抗坏血酸,25 g/L 溶液。

将 2.5 g 抗坏血酸溶解于 100 mL 水中,该溶液过 2 d~3 d 需重新配制。

6.2.2.4 五氧化二磷标准溶液(1.00 mg/mL):将磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(GB/T 1274)在 110 °C 烘箱内干燥 2 h,在干燥器中冷却后称取 1.917 g(称准至 0.000 5 g),加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.2.2.5 五氧化二磷标准使用溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):准确移取 10.0 mL 五氧化二磷标准溶液(6.2.2.4)于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.2.3 仪器

常用实验室仪器和

6.2.3.1 分光光度计,波长范围 350 nm~800 nm,附有 20 mm 比色皿。

6.2.3.2 烧杯,150 mL。

6.2.3.3 容量瓶,100 mL、500 mL、1 000 mL。

6.2.3.4 移液管,10 mL、15 mL、20 mL、25 mL。

6.2.3.5 刻度移液管,10 mL。

6.2.3.6 硬质玻璃试管, $\phi 25\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 。

6.2.3.7 慢速定性滤纸, $\phi 110\text{ mm}$ 。

6.2.4 程序

6.2.4.1 标准曲线的制作

分别移取五氧化二磷标准使用溶液(6.2.2.5)0 mL、2.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL、15.0 mL、20.0 mL 至试管(6.2.3.6)中,加水至 25 mL,依次加入 10 mL 钼酸铵-硫酸溶液(6.2.2.2)和 2 mL 抗坏血酸溶液(6.2.2.3),置于沸水浴中加热 45 min,冷却,再分别转移至 100 mL 容量瓶(6.2.3.3)中,用水稀释至刻度,混匀。用分光光度计以 20 mm 比色池,水作参比,于 650 nm 波长处测定此系列溶液的吸光度。以净吸光度为纵坐标,五氧化二磷的量(μg)为横坐标,绘制标准曲线。

注:净吸光度是指各含五氧化二磷标准使用溶液试验液的吸光度分别扣减 0 mL 五氧化二磷标准使用溶液试验液的吸光度。

6.2.4.2 测定

称取 1 g 试样(称准至 0.001 g)于 150 mL 烧杯中(6.2.3.2),加水溶解并转移至 500 mL 容量瓶中,再加水至刻度,混匀。将溶液通过干的慢速定性滤纸(6.2.3.7)过滤,用干烧杯收集滤液,弃去前 10 mL,然后收集约 50 mL 滤液备用。

对于总五氧化二磷含量较低的产品(如低磷或无磷洗衣粉),移取 25.0 mL 滤液至试管(6.2.3.6)中,按 6.2.4.1 中“依次加入……”测定该溶液的吸光度,同时作一空白试验(不加试样)。

对于总五氧化二磷含量较高的产品(如含磷洗衣粉),移取 10.0 mL(V)滤液,定容于 1 000 mL 容量

瓶中,摇匀,再移取 25.0 mL 至试管中,与上述同样程序测定该溶液的吸光度。

由净吸光度从标准曲线上查得相应的五氧化二磷量 $m(\mu\text{g})$ 。

注:如果试验溶液的吸光度超过标准曲线上吸光度最大值,应减小试验溶液移取体积 V ,重新测定。

6.2.5 结果计算

洗衣粉中总五氧化二磷含量以质量分数 X 计,数值以%表示,选择下式之一计算:

$$\text{总五氧化二磷含量较低的产品: } X = \frac{m}{m_0} \times \frac{500}{25} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{总五氧化二磷含量较高的产品: } X = \frac{m}{m_0} \times \frac{500 \times 1000}{25 \times V} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m —— 试验溶液净吸光度相当的五氧化二磷质量,单位为微克(μg);

m_0 —— 试样的质量,单位为克(g);

V —— 用于测定吸光度的溶液体积,单位为毫升(mL)。

以两次平行测定的算术平均值表示至小数点后一位为测定结果。

6.2.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于 3%,以大于 3%的情况不超过 5%为前提。

7 洗涤剂中总活性物含量的测定

7.1 原理

用乙醇萃取试验份,过滤分离,定量乙醇溶解物及乙醇溶解物中的氯化钠,产品中总活性物含量用乙醇溶解物含量减去乙醇溶解物中的氯化钠含量算得。需在总活性物含量中扣除水助溶剂时,可用三氯甲烷进一步萃取定量后的乙醇溶解物,然后扣除三氯甲烷不溶物而算得。

7.2 试剂

7.2.1 95%乙醇(GB/T 679),新煮沸后冷却,用碱中和至对酚酞呈中性。

7.2.2 无水乙醇(GB/T 678),新煮沸后冷却。

7.2.3 硝酸银(GB/T 670), $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液,按 QB/T 2739 中 4.5 配制和标定。

7.2.4 铬酸钾(HG/T 3440),50 g/L 溶液。

7.2.5 酚酞(GB/T 10729),10 g/L 溶液。

7.2.6 硝酸(GB/T 626),0.5 mol/L 溶液。

7.2.7 氢氧化钠(GB/T 629),0.5 mol/L 溶液。

7.2.8 三氯甲烷(GB/T 682)。

7.3 仪器

常用实验室仪器和

7.3.1 吸滤瓶,250 mL、500 mL 或 1 000 mL。

7.3.2 古氏坩埚;25 mL~30 mL,铺石棉滤层。

铺石棉滤层,先在坩埚底与多孔瓷板之间铺一层快速定性滤纸圆片,然后倒满经在水中浸泡 24 h,浮选分出的较粗的酸洗石棉稀淤浆,沉降后抽滤干,如此再铺两层较细酸洗石棉,于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥后备用。

7.3.3 沸水浴。

7.3.4 烘箱,能控温于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

7.3.5 烧杯,150 mL、300 mL。

7.3.6 干燥器,内盛变色硅胶或其他干燥剂。

7.3.7 量筒,25 mL、100 mL。

7.3.8 三角烧瓶,250 mL。

7.3.9 玻璃坩埚,孔径 16 μm ~30 μm ,约 30 mL。

7.4 取样

根据样品特点,按本标准第 4 章处理和制备试验样品。

7.5 程序

7.5.1 定量乙醇溶解物和氯化钠含量测定总活性物含量(结果包含水助溶剂)(A 法)

7.5.1.1 乙醇溶解物的萃取

a) 称取试验样品(粉、粒状样品约 2 g,液、膏体样品约 5 g),准确至 0.001 g,置于 150 mL 烧杯(7.3.5)中,加入 5 mL 蒸馏水,用玻璃棒不断搅拌,以分散固体颗粒和破碎团块,直到没有明显的颗粒状物。加入 5 mL 无水乙醇(7.2.2),继续用玻璃棒搅拌,使样品溶解呈糊状,然后边搅拌边缓缓加入 90 mL 无水乙醇(7.2.2),继续搅拌一会儿以促进溶解。静置片刻至溶液澄清,用倾泻法通过古氏坩埚(7.3.2)进行过滤[用吸滤瓶(7.3.1)吸滤]。将清液尽量排干,不溶物尽可能留在烧杯中,再以同样方法,每次用 95%热乙醇(7.2.1)25 mL 重复萃取、过滤,操作四次。将吸滤瓶中的乙醇萃取液小心地转移至已称量的 300 mL 烧杯(7.3.5)中,用 95%热乙醇(7.2.1)冲洗吸滤瓶三次,滤液和洗液合并于 300 mL 烧杯中(此为乙醇萃取液)。

b) 将盛有乙醇萃取液的烧杯(7.3.5)置于沸腾水浴中,使乙醇蒸发至尽,再将烧杯外壁擦干,置于(105 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 烘箱(7.3.4)内干燥 1 h,移入干燥器(7.3.6)中,冷却 30 min 并称重(m_1)。

注:测定液体或膏体样品时,称样后直接加入 100 mL 无水乙醇(7.2.2),加热、溶解、静置,用倾泻法通过古氏坩埚(7.3.2)进行过滤,以后步骤同上。

7.5.1.2 乙醇溶解物中氯化钠含量的测定

将已称量的烧杯中的乙醇萃取物分别用 100 mL 水、95%乙醇(7.2.1)20 mL 溶解洗涤至 250 mL 三角烧瓶(7.3.8)中,加入酚酞溶液(7.2.5)3 滴,如呈红色,则以 0.5 mol/L 硝酸溶液(7.2.6)中和至红色刚好退去;如不呈红色,则以 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液(7.2.7)中和至微红色,再以 0.5 mol/L 硝酸溶液(7.2.6)回滴至微红色刚好退去。然后加入 1 mL 铬酸钾指示剂(7.2.4),用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液(7.2.3)滴定至溶液由黄色变为橙色为止。

7.5.1.3 结果计算

7.5.1.3.1 乙醇溶解物中氯化钠的质量(m_2)以克计,按式(5)计算:

$$m_2 = 0.0585 \times V \times c \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

0.0585——氯化钠的毫摩尔相对分子质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

V ——滴定耗用硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。

7.5.1.3.2 样品中总活性物含量以质量分数 X_1 表示,按式(6)计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_1 ——乙醇溶解物的质量,单位为克(g);

m_2 ——乙醇溶解物中氯化钠的质量,单位为克(g);

m ——试验份的质量,单位为克(g)。

7.5.1.4 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 0.3%，以大于 0.3% 的情况不超过 5% 为前提。

7.5.2 定量乙醇溶解物测定总活性物含量(结果不包括水助溶剂)(B 法)

7.5.2.1 操作步骤

将 80 mL 三氯甲烷(7.2.8)以冲洗烧杯壁的方式加入 7.5.1.1 得到的乙醇溶解物(m_1)的烧杯。盖上表面皿，置烧杯于 50℃ 左右的水浴中加热至溶解。稍澄清后，将上部清液通过已恒重并称准至 0.001 g 的玻璃坩埚(7.3.9)过滤(用 250 mL 吸滤瓶吸滤)。

每次再用 20 mL 三氯甲烷(7.2.8)如此洗涤烧杯内壁及残余物和滤坩两次。将滤坩和烧杯置于 (105±2)℃ 烘箱内干燥 1 h，移入干燥器(7.3.6)内冷却 30 min 后称量，得三氯甲烷不溶物(m_3)。

样品中总活性物含量(结果不包括水助溶剂)以质量分数 X_2 表示，按式(7)计算：

$$X_2 = \frac{m_1 - m_3}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

m_1 ——乙醇溶解物的质量，单位为克(g)；

m_3 ——乙醇溶解物中三氯甲烷不溶物的质量，单位为克(g)；

m ——试验份的质量，单位为克(g)。

7.5.2.2 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 1.0%，以大于 1.0% 的情况不超过 5% 为前提。

8 洗涤剂中非离子表面活性剂含量的测定(离子交换法)

本方法用于测定洗涤剂中聚乙氧基化脂肪醇(AEO)和聚乙氧基化烷基酚(APE)、聚醚(PE)以及烷酰二乙醇胺等非离子表面活性剂含量。洗涤剂中常见的阴离子表面活性剂、羧甲基纤维素钠、氯化钠、硫酸钠、三聚磷酸钠、硅酸钠、硼酸钠等组分不干扰测定，但石油醚可溶物使结果相应偏高。

8.1 原理

用阴、阳离子交换树脂与离子型表面活性剂进行离子交换，使其保留在离子交换柱上，非离子表面活性剂则不被交换，而随溶剂流出。蒸除溶剂后，用重量法测定非离子表面活性剂的含量。

8.2 试剂

8.2.1 强酸性阳离子交换树脂(GB/T 13659)：氢型，0.30 mm~1.00 mm，001×7 型。

8.2.2 强碱性阴离子交换树脂(GB/T 13660)：氯型，0.30 mm~1.00 mm，201×7 型。

8.2.3 95%乙醇(GB/T 679)。

8.2.4 盐酸(GB/T 622)：1 mol/L 溶液。

8.2.5 盐酸(GB/T 622)：4 mol/L 溶液。

8.2.6 盐酸(GB/T 622)：0.5 mol/L 的 95%乙醇溶液。

8.2.7 盐酸(GB/T 622)：2 mol/L 的 95%乙醇溶液。

8.2.8 硝酸(GB/T 626)：6 mol/L 溶液。

8.2.9 氢氧化钠(GB/T 629)：1 mol/L 溶液。

8.2.10 硝酸银(GB/T 670)：0.1 mol/L 溶液。

8.2.11 脱脂棉。

8.2.12 广范围 pH 试纸。

8.3 仪器

常用实验室仪器和

- 8.3.1 离子交换柱:内径 10 mm~15 mm,长度 400 mm~500 mm,下端收缩带有旋塞或带弹簧夹的橡皮管。
- 8.3.2 分液漏斗:250 mL。
- 8.3.3 锥形烧瓶:1 000 mL。
- 8.3.4 低型烧杯:100 mL,150 mL,500 mL。
- 8.3.5 古氏坩埚:30 mL,底部铺有石棉过滤层。
- 8.3.6 吸滤瓶:1 000 mL。

8.4 程序

8.4.1 树脂的处理

8.4.1.1 阳离子交换树脂的处理

将阳离子交换树脂(8.2.1)用 3 倍体积的 4 mol/L 盐酸溶液(8.2.5)浸泡过夜,用水以倾泻法洗涤 3 次。再用 3 倍体积的 4 mol/L 盐酸溶液(8.2.5)浸泡并搅拌 10 min,用水以倾泻法洗涤 3 次。然后倒入柱中,用水洗至中性[用广范围 pH 试纸(8.2.12)测定, $\text{pH} \approx 7$]。

8.4.1.2 阴离子交换树脂的处理

将阴离子交换树脂(8.2.2)用 3 倍体积的 0.5 mol/L 盐酸乙醇溶液(8.2.6)浸泡过夜,用水以倾泻法洗涤 3 次,再用 3 倍体积的 1 mol/L 氢氧化钠溶液(8.2.9)浸泡并搅拌 10 min,用水以倾泻法洗涤 3 次。将树脂倒入柱中,用 1 mol/L 氢氧化钠溶液(8.2.9)洗至无氯离子[1 滴流出液加 3 滴 6 mol/L 硝酸溶液(8.2.8),再加 1 滴 0.1 mol/L 硝酸银溶液(8.2.10),与空白对照,应不混浊],再用水洗至中性[用广范围 pH 试纸(8.2.12)测定, $\text{pH} \approx 7$]。

8.4.2 交换柱的填充与安装

在离子交换柱下端收缩部分铺填约 10 mm 厚的玻璃棉。将上述处理好的阳离子交换树脂和阴离子交换树脂分别倒入烧杯中,各用 95% 乙醇(8.2.3)50 mL 置换水后,再分别装柱,树脂床高度约 30 cm,设法除去树脂床中的空气泡。

将阳离子柱在上,阴离子柱在下,阳离子柱顶置一 250 mL 分液漏斗(8.3.2),三者用橡皮塞或磨砂玻璃接头串联起来,在阴离子柱下置一 1 000 mL 锥形烧瓶(8.3.3)。

8.4.3 试验份

称取 5 g 试样于 150 mL 烧杯(8.3.4)中,准确至 0.001 g。

8.4.4 测定

按 7.5.1.1 分离乙醇溶解物。将所得乙醇溶解物倒入 500 mL 烧杯(8.3.4)中,在蒸汽浴上浓缩至约 100 mL,定量转移到交换柱上的 250 mL 分液漏斗中。打开分液漏斗和两离子交换柱上的旋塞或弹簧夹,并调节开关使试样溶液以 2 mL/min~3 mL/min 的流速流出。待分液漏斗中的溶液流尽,立即用 10 mL 热的 95% 乙醇(8.2.3)淋洗漏斗壁,并使淋洗液进入离子交换柱。然后将 95% 乙醇(8.2.3)250 mL 倒入分液漏斗,洗提离子交换柱。流出液收集于锥形瓶中。蒸发流出液之溶剂,至残余 20 mL~30 mL 时将残余液定量转移到预先经恒重并称量过的 100 mL 烧杯(8.3.4)中,在蒸汽浴上蒸干后,于 105℃ 烘箱内干燥 1 h,再于干燥器内冷却 30 min,称量。

8.5 离子交换树脂的再生

测定两个平行试样后,阴阳离子交换树脂可以分别再生处理后,重复使用。

8.5.1 阳离子交换树脂的再生

用 1 mol/L 盐酸溶液(8.2.4)150 mL 以 2 mL/min~3 mL/min 流速,洗提阳离子交换柱,再用水洗

至中性[用广范围 pH 试纸(8.2.12)测定, pH≈7]。再按 8.4.2 所述, 用 95%乙醇(8.2.3)置换水。

8.5.2 阴离子交换树脂的再生

用 2 mol/L 盐酸乙醇溶液(8.2.7) 200 mL 以 2 mL/min~3 mL/min 流速, 洗提阴离子交换柱。再用水洗至中性[用广范围 pH 试纸(8.2.12)测定, pH≈7]。然后用 1 mol/L 氢氧化钠溶液(8.2.9)洗至无氯离子[按 8.4.1.2 中所述检验], 再用水洗至中性[用广范围 pH 试纸(8.2.12)测定, pH≈7]。再按 8.4.2 所述, 用 95%乙醇(8.2.3)置换水。

8.6 结果计算

试样中的非离子表面活性剂含量以质量分数 X 表示, 按式(8)计算:

$$X = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

m_0 ——试验份的质量, 单位为克(g);

m_1 ——经离子交换柱流出残余物的质量, 单位为克(g)。

注: 结果中包括有不是非离子表面活性剂的石油醚可溶物, 一般情况可忽略不计, 必要时应减去。

8.7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于 10%, 以大于 10% 的情况不超过 5% 为前提。

9 洗涤剂中各种磷酸盐的分离测定(离子交换柱色谱法)

9.1 原理

试样溶液注入阴离子交换树脂柱后, 先用水洗脱阳离子和非离子表面活性剂, 再用递增浓度的氯化钾溶液依次洗提分离出正、焦、三聚、三偏和多聚磷酸盐, 经水解后, 以磷钼蓝比色法测定。

9.2 试剂

9.2.1 强碱性阴离子交换树脂(GB/T 13660): 201×7 氯型, ϕ 0.07 mm~0.16 mm。在 4 mol/L 盐酸中浸泡一星期, 用蒸馏水以倾泻法洗至洗液澄清, 保存于水中备用。

注: 商品化离子交换树脂的粒度通常不在 0.07 mm~0.16 mm 范围之内, 可选择粒度略大的同种型号树脂经研磨过筛后使用。

9.2.2 缓冲溶液(pH=4.3): 溶解 51 g 三水合乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 693)和 46 mL 乙酸(GB/T 676)于水中, 用水稀释至 1 000 mL。

9.2.3 钼酸铵-硫酸溶液(7.2 g/L), 同 6.2.2.2。

9.2.4 抗坏血酸, 25 g/L 溶液, 同 6.2.2.3。

9.2.5 盐酸(GB/T 622), 约 2 mol/L 溶液。

9.2.6 氯化钾(GB/T 646), 0.15 mol/L、0.25 mol/L、0.50 mol/L 和 0.75 mol/L 溶液, 每种溶液 1 L 中含缓冲溶液(9.2.2)10 mL。

9.2.7 五氧化二磷标准溶液(1.00 mg/mL), 同 6.2.2.4。

9.2.8 五氧化二磷标准使用溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 同 6.2.2.5。

9.3 仪器

常用实验室仪器和

9.3.1 分光光度计, 波长范围 350 nm~800 nm, 附有 20 mm 比色皿。

9.3.2 离子交换柱, 玻璃管内径 10 mm, 长 400 mm, 管底收缩, 配一玻璃活塞(25 mL 滴定管可适用), 见图 3。

单位为毫米

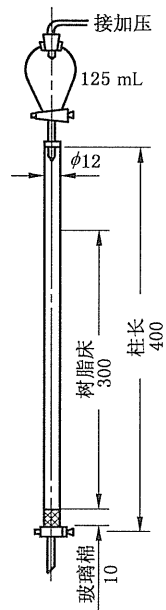


图3 离子交换柱

9.3.3 分液漏斗,125 mL,固定在铁环上,配备橡皮塞与交换柱顶部连接。

9.3.4 硬质玻璃试管, $\phi 25\text{ mm}\times 200\text{ mm}$ 。

9.3.5 玻璃棉。

9.4 程序

9.4.1 准备工作

9.4.1.1 离子交换柱的准备

将离子交换柱(9.3.2)固定在架子上,其柱底装填10 mm厚的玻璃棉(9.3.5),将处理好的树脂(9.2.1)装入柱内,控制树脂床高为300 mm,用盐酸(9.2.5)浸泡过夜,用前按9.4.1.2树脂再生步骤中使用前的处理程序处理后,即可进样。

9.4.1.2 树脂的再生

每次样品洗提分离完毕后,用200 mL盐酸(9.2.5)流过树脂床且浸泡过夜使树脂再生。使用前用50 mL盐酸(9.2.5)流过柱,关闭交换柱旋塞,将柱充满水,塞上橡皮塞,倒转几次使树脂松动,排出空气泡。将柱竖直固定在架上,连接好分液漏斗(如图3)用水先慢速洗树脂,然后以5.5 mL/min~6.0 mL/min流速洗至流出液pH为4.5~5.0(用水约80 mL)。保持液面高于树脂层约10 mm,关闭交换柱和分液漏斗的旋塞,备用。

9.4.1.3 选择最佳色谱分离条件

各种磷酸盐彼此分离与离子交换树脂的性能、交换柱参数、树脂床高、洗提液浓度、pH值和流速等因素有关。因此,对选用的交换柱、离子交换树脂,制备好的离子交换柱,应按9.4.2分离测定程序,先用已知磷酸盐组分的样品,每5 mL流出液收作一份,按9.4.1.4分别测定吸光度,绘制流出体积曲线,从而确定最佳分离条件。

典型分离条件示范图见图4。

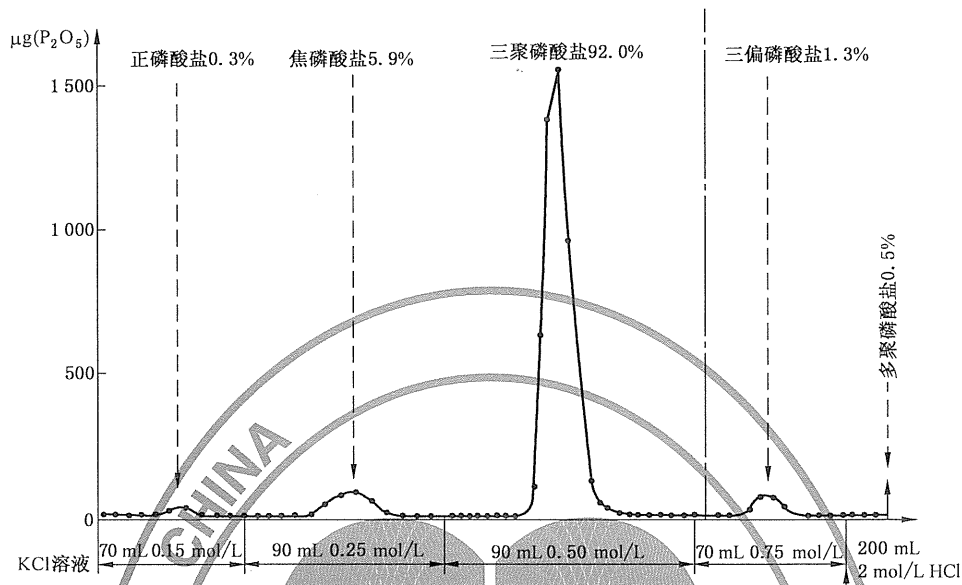


图4 测定洗提条件的示范图

9.4.1.4 标准曲线的制作

操作步骤同 6.2.4.1。

9.4.2 分离测定

称取 1 g 洗涤剂样品(称准至 0.000 2 g),用水溶解并转移至 500 mL 容量瓶中,加入 10 mL 缓冲溶液(9.2.2),用水稀释至刻度,混匀,用干的慢速定性滤纸过滤。移取 10.0 mL 滤液于离子交换柱上端的分液漏斗中,依次打开分液漏斗和离子交换柱的旋塞,使样品溶液流入树脂床,用 10 mL 水冲洗分液漏斗,随后再加 60 mL 水,加压,控制流速 5.5 mL/min~6.5 mL/min,洗脱阳离子和非离子表面活性剂等组分,弃去流出液。接着依次用 0.15 mol/L 氯化钾溶液(9.2.6)70 mL,0.25 mol/L 氯化钾溶液(9.2.6)90 mL,0.5 mol/L 氯化钾溶液(9.2.6)90 mL,0.75 mol/L 氯化钾溶液(9.2.6)70 mL,分别洗提正磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、三偏磷酸根离子,并分别收集流出液于 100 mL、250 mL、250 mL、100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。分别移取 10 mL~25 mL 按 9.4.1.4 程序测定各组分的吸光度,同时进行空白试验,以试样溶液的净吸光度从标准曲线查得相应的五氧化二磷的量(μg)。根据流出液的定容体积和移取的量计算不同形式磷酸盐含量 m_i 。

9.5 结果计算

洗涤剂中各种形式磷酸钠的含量以质量分数 X 表示,按式(9)计算:

$$X = \frac{m_i}{m_0} \times F_i \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_i ——由 i 种流出液中测得的五氧化二磷质量,单位为克(g);

m_0 ——试验份(9.4.2)的质量,单位为克(g);

F_i ——从五氧化二磷计算相应磷酸钠的换算系数,分别如下:

正磷酸钠(Na_2HPO_4) $F_i = 2.000$

焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) $F_i = 1.873$

三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) $F_i = 1.728$

三偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_3]$ $F_i = 1.437$

以两次平行测定结果的算术平均值表示至小数点后一位作为测定结果。

9.6 精密度

在重复性条件下获得的正磷酸钠、焦磷酸钠、三聚磷酸钠和三偏磷酸钠组分两次独立测定结果的绝对差值分别不大于0.1%、0.5%、1.0%、0.1%，以大于0.1%、0.5%、1.0%、0.1%的情况不超过5%为前提。

在重复性条件下获得的各种形式磷酸钠之和的两次独立测定结果的绝对差值不大于1.0%，以大于1.0%的情况不超过5%为前提。

10 洗涤剂中甲苯磺酸盐含量的测定

10.1 原理

用乙醇溶解法从洗涤剂样品中萃取出可溶有机物及表面活性剂，蒸出乙醇至干，用乙醚/水溶液萃取法将残留物中表面活性剂分离，用紫外吸收法测定水相中甲苯磺酸含量（在特征吸收波长下）。

10.2 试剂

10.2.1 95%乙醇(GB/T 679)：新煮沸后冷却，酸度应小于0.2 mmol/L，如酸度大于0.2 mmol/L，应中和后蒸馏。

10.2.2 无水乙醇(GB/T 678)：新煮沸后冷却。

10.2.3 乙醚(GB/T 12591)。

10.2.4 氯化钠(GB/T 1266)。

10.2.5 盐酸(GB/T 622)，密度1.19 g/mL。

10.2.6 盐酸，(1+3)溶液。

10.2.7 甲苯磺酸：分析纯，甲苯磺酸含量不小于99.0%。

10.3 仪器

常用实验室仪器和

10.3.1 紫外分光光度计：扫描范围200 nm~400 nm，带有10 mm石英吸收池。

10.3.2 分析天平，精度0.000 1 g。

10.3.3 烧杯：150 mL，300 mL。

10.3.4 吸滤瓶：250 mL，1 000 mL。

10.3.5 古氏坩埚：25 mL~30 mL，铺石棉滤层。

铺石棉滤层：先在坩埚底与多孔瓷板之间铺一层快速定性滤纸圆片，然后倒满经在水中浸泡24 h，浮选分出的较粗的酸洗石棉稀淤浆，沉降后抽滤干，如此再铺两层较细酸洗石棉，于(105±2)℃烘箱内干燥后备用。

10.3.6 恒温水浴。

10.3.7 烘箱：能控制温度于(105±2)℃。

10.3.8 量筒：100 mL。

10.3.9 分液漏斗：250 mL。

10.3.10 容量瓶：250 mL，100 mL，50 mL。

10.3.11 移液管：50 mL，25 mL，10 mL，5 mL。

10.4 程序

10.4.1 取样

按第4章制备试样。

10.4.2 甲苯磺酸浓度(c)-吸光度(A)标准曲线制作

a) 称取0.250 g甲苯磺酸(10.2.7)(称准至0.000 1 g)于100 mL容量瓶(10.3.10)中，用水溶解，并稀释到刻度，摇匀。

b) 吸取50.0 mL溶液a)于250 mL容量瓶(10.3.10)内，加入2.5 g氯化钠(10.2.4)，60 mL盐酸

(10.2.5),用水稀释到刻度,摇匀。

- c) 分别吸取 10.0 mL、20.0 mL、25.0 mL、30.0 mL、35.0 mL、45.0 mL 溶液 b) 于六个 100 mL 容量瓶(10.3.10)内,用水稀释至刻度摇匀。所配六个溶液中甲苯磺酸浓度分别为:0.050 g/L、0.100 g/L、0.125 g/L、0.150 g/L、0.175 g/L、0.225 g/L。
- d) 称取 0.25 g 氯化钠(10.2.4)于 100 mL 容量瓶中,加入 6 mL 盐酸(10.2.5),用蒸馏水稀释至刻度摇匀,用作紫外分光光度计测定时的空白参比。
- e) 开启紫外分光光度计,待仪器稳定后,选择特征吸收波长 261 nm,用 10 mm 石英比色皿,以溶液 d) 作参比,测定六个甲苯磺酸溶液 c) 的吸光度(A),绘制出甲苯磺酸的浓度(c)-吸光度(A)工作曲线。

10.4.3 测定

10.4.3.1 试验份

称取 5 g 均匀试样(10.4.1)放于 250 mL 烧杯中,称准至 0.001 g。

10.4.3.2 乙醇溶解物的分离

按 7.5.1.1 进行(蒸干乙醇后不必进行干燥称量即可进行下一步试验)。

10.4.3.3 乙醚的不溶物的分离

将 7.5.1.1 的乙醇溶解物溶解于约 75 mL 热水中,转移至 250 mL 分液漏斗内,加入 40 mL 盐酸(10.2.5)摇动,冷却后,加入 100 mL 乙醚(10.2.3),激烈摇动,静置分层,分出乙醚相。再用 50 mL 乙醚重复萃取操作两次,合并乙醚萃取液,并用(1+3)盐酸每次 25 mL 洗涤乙醚萃取液三次。合并各次萃取中的酸性水溶液并再次用 100 mL 乙醚萃取,使其沉降 15 min~30 min,变透明,将水层放入一烧杯中蒸去乙醚,转移残留物至 250 mL 容量瓶中以水定容。(如果溶液不澄清,则过滤此溶液,最好用玻璃过滤器)再次移取 10.0 mL 此溶液于容积适当的容量瓶内(V),用蒸馏水稀释到刻度,摇匀待测。

10.4.3.4 测定样品中甲苯磺酸含量

用紫外分光光度计在波长 261 nm 下,用 10 mm 石英比色皿,以(10.4.2.d)溶液作参比,测定 10.4.3.3 得到的溶液吸光度(A),从甲苯磺酸的浓度(c)-吸光度(A)工作曲线查出样品中甲苯磺酸浓度。

10.5 结果计算

洗涤剂中甲苯磺酸含量以质量分数 X 表示,按式(10)计算:

$$X = \frac{25 \times c \times V}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

c——从工作曲线查得甲苯磺酸的浓度,单位为克每升(g/L);

m——试验份的质量,单位为克(g);

V——10 mL 乙醚不溶物水溶液(10.4.3.3)稀释到的体积,单位为升(L)。

注:如结果要求甲苯磺酸盐含量,则需要根据分子式进行相应的换算。

10.6 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 0.20%,以大于 0.20%的情况不超过 5%为前提。

11 洗涤剂发泡力的测定(Ross-Miles 法)

11.1 原理

将样品用一定硬度的水配制成一定浓度的试验溶液。在一定温度条件下,将 200 mL 试液从 90 cm 高度流到刻度量筒底部 50 mL 相同试液的表面后,测量得到的泡沫高度作为该样品的发泡力。

11.2 试剂

11.2.1 氯化钙(CaCl₂)。

11.2.2 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)(GB/T 671)。

11.3 仪器

常用实验室仪器和

11.3.1 泡沫仪

11.3.1.1 滴液管(见图 5)

由壁厚均匀耐化学腐蚀的玻璃管制成,管外径(45 ± 1.5)mm,两端为半球形封头,焊接梗管。上梗管外径 8 mm,带有直孔标准锥形玻璃旋塞,塞孔直径 2 mm。下梗管外径(7 ± 0.5)mm,从球部接点起,包括其端点焊接的注流孔管长度为(60 ± 2)mm;注流孔管内径(2.9 ± 0.02)mm,外径与下梗管一致,是从精密孔管切下一段,研磨使两端面与轴线垂直,并使长度为(10 ± 0.05)mm,然后用喷灯狭窄火焰牢固地焊接至下梗管端,校准滴液管使其 20℃时的容积为(200 ± 0.2)mL,校准标记应在上梗管旋塞体下至少 15 mm,且环绕梗管一整周。

单位为毫米

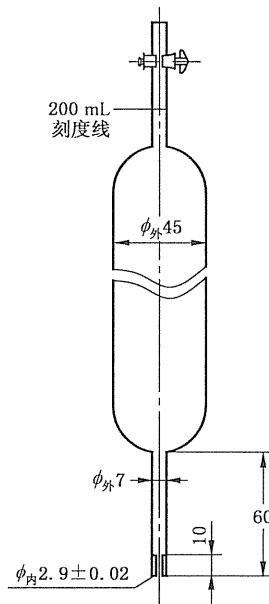


图 5 滴液管

11.3.1.2 刻度量管(见图 6)

由壁厚均匀耐化学腐蚀的玻璃管制成,管内径(50 ± 0.8)mm,下端收缩成半球形,并焊接一梗管直径为 12 mm 的直孔标准锥形旋塞,塞孔直径 6 mm。量管上刻三个环线刻度:第一个刻度应在 50 mL (关闭旋塞测量的容积)处,但应不在收缩的曲线部位;第二个刻度应在 250 mL 处;第三个刻在距离 50mL 刻度上面(90 ± 0.5)cm 处。在此 90 cm 内,以 250 mL 刻度为零点向上下刻 1 mm 标尺。刻度量管安装在一壁厚均匀的玻璃水夹套管内,水夹套管的外径不小于 70 mm,带有进水管和出水管。水夹套管与刻度量管在顶和底可用橡皮塞连接或焊接,但底部的密封应尽量接近旋塞。

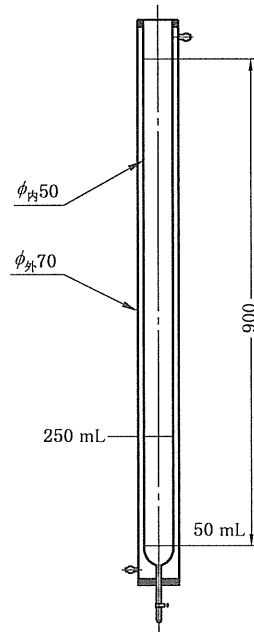


图6 刻度量管

11.3.1.3 泡沫仪的安装

将组装好的刻度量管和夹套管牢固地安装于合适的支架上,使刻度量管呈垂直状态。将夹套管的进水管、出水管用橡皮管连接至超级恒温器的出水管和回水管。用可调式活动夹或用与滴液管及刻度量管管口相配的木质或塑料塞座将滴液管固定在刻度量管管口,使滴液管梗管下端与刻度量管上部(90 cm)刻度齐平并严格地对准刻度量管的中心(即滴液管流出的溶液正好落到刻度量管的中心)。

11.3.2 超级恒温器:可控制水温于 $(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

11.3.3 温度计:分度小于或等于 0.5°C ,量程 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。

11.3.4 容量瓶:1 000 mL。

11.4 程序

11.4.1 150 mg/kg 硬水的配制

称取 0.099 9 g 氯化钙(11.2.1),0.148 g 硫酸镁(11.2.2),用蒸馏水溶解于 1 000 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。

11.4.2 试验溶液的配制

称取试验样品 2.5 g,用 150 mg/kg 硬水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,并稀释到刻度,摇匀。再将溶液置于 $(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中陈化,从加水溶样开始总时间 30 min。

11.4.3 发泡力的测定

在试液陈化时,即启动水泵使循环水通过刻度管夹套,使水温稳定在 $(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。刻度管内壁预先用铬酸硫酸洗液浸泡过夜,用蒸馏水冲洗至无酸。试验时先用蒸馏水冲洗刻度量管内壁,然后用试液冲洗刻度量管内壁,冲洗应完全,但在内壁不应留有泡沫。

自刻度量管底部注入试液至 50 mL 刻度线以上,关闭刻度量管旋塞,静止 5 min,调节旋塞,使液面恰好在 50 mL 刻度处。将滴液管用抽吸法注满 200 mL 试液,按 11.3.1.3 的要求安放到刻度量管上口。打开滴液管的旋塞,使溶液流下,当滴液管中的溶液流完时,立即开启秒表并读取起始泡沫高度(取泡沫边缘与顶点的平均高度),在 5 min 末再读取第二次读数。用新的试液重复以上试验 2 次~3 次,每次试验前应将管壁用试液洗净。

注:试验中规定的水硬度、试液浓度、测定温度可按产品标准的要求予以改变,但应在试验报告中说明。

11.5 结果表示

试样的发泡力用起始或 5 min 的泡沫高度毫米表示,取至少三次误差在允许范围的结果平均值作为最后结果。

11.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立试验结果之间的绝对差值不大于 5 mm,以大于 5 mm 的情况不超过 5%为前提。

12 洗涤剂中螯合剂(EDTA)含量的测定(滴定法)

12.1 原理

将样品溶液的整份用盐酸溶液调节 pH 至 4.6 左右,以 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚作指示剂,用硫酸铜标准溶液滴定所含螯合剂,以相当的乙二胺四乙酸或其钠盐(EDTA)计算试样中螯合剂的含量。

12.2 试剂

12.2.1 盐酸(GB/T 622): $c(\text{HCl})=5 \text{ mol/L}$ 溶液。

12.2.2 乙酸盐缓冲溶液: $\text{pH}=4.65$ 。

混合等体积的乙酸(GB/T 767)溶液 [$c(\text{CH}_3\text{COOH})=0.4 \text{ mol/L}$]和氢氧化钠(GB/T 629)溶液 [$c(\text{NaOH})=0.2 \text{ mol/L}$]。

12.2.3 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN):1 g/L 乙醇溶液。

12.2.4 硫酸铜(GB/T 665): $c(\text{CuSO}_4)=0.0100 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液。

称取 2.497 g 硫酸铜五水合物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),称准至 0.001 g。用水溶解并定量地转移至 1 000 mL 单刻度容量瓶中,稀释至刻度混匀。制得的硫酸铜溶液用乙二胺四乙酸二钠标准溶液 [$c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$]按 12.5.2 标定其准确的浓度,所用的乙二胺四乙酸二钠标准溶液按 QB/T 2739—2005 中 4.16 配制和标定。

12.3 仪器

常用实验室仪器和

12.3.1 pH 计:配有玻璃电极和甘汞电极及磁力搅拌器。

12.3.2 微量滴定管:容量 2 mL,最小分度 0.01 mL。

12.4 取样

粉状、液体、膏状实验室样品应按第 4 章的规定制备和贮存。块状肥皂的实验室样品按照 QB/T 2623.1—2003 中 3.4 的规定制备和贮存。

12.5 程序

12.5.1 试验溶液的制备

称取约 10 g 试样,称准至 0.001 g,于 250 mL 烧杯中,用水溶解并定量转移至 500 mL 单刻度容量瓶中,稀释至刻度,充分混匀。

如果产品组成中螯合剂含量低于 0.1%时,可省略上述稀释步骤。直接称取试样 5 g,称准至 0.001 g,于 150 mL 烧杯中,进行测定。

如溶液中有沉淀或悬浮物,将溶液通过干的快速定性滤纸过滤,弃去前 20 mL,收集清液供测定用。如此操作,可排除存在的 4A 沸石对螯合剂测定的干扰。

12.5.2 测定

吸取含有 0.003 g~0.005 g EDTA 的试验溶液(12.5.1)的整份(滴定消耗的硫酸铜标准溶液体积应在 0.80 mL~1.40 mL)到 150 mL 烧杯中,加水至 80 mL,置磁力搅拌器上。插入已预先校准的 pH 计的电极,在搅拌下加盐酸溶液(12.2.1)调整 pH 至 4.6 ± 0.5 。将电极抬起,冲洗后移开。

肥皂脂肪酸含量低对测定无干扰,但在必要时,可将 80 °C 热溶液通过湿滤纸过滤,除去脂肪酸。用 50 mL 热水分三次洗涤烧杯及滤器,洗涤液并入滤液。

加入 5 mL 乙酸盐缓冲溶液(12.2.2),加水至 130 mL。加热溶液至约 60 °C。加 5 滴~6 滴 PAN 指示剂(12.2.3),在搅拌下从微量滴定管(12.3.2)滴加硫酸铜标准滴定溶液(12.2.4),当滴定至溶液由黄色变红色,并保持 1 min 不变时,即为终点。

12.6 结果计算

试样中螯合剂以乙二胺四乙酸二钠二水合物计的 含量以质量分数 X_1 计,数值以 % 表示,按式(11) 计算:

$$X_1 = \frac{cV_1 \times 372 \times 50}{mV_0} \dots\dots\dots(11)$$

试样中螯合剂以乙二胺四乙酸计的 含量以质量分数 X_2 计,数值以 % 表示,按式(12)计算:

$$X_2 = \frac{cV_1 \times 292 \times 50}{mV_0} \dots\dots\dots(12)$$

式中:

- V_0 ——用于测定的试验溶液整分份的体积,单位为毫升(mL);
- V_1 ——滴定所消耗的硫酸铜标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫酸铜标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样的质量,单位为克(g);
- 372——乙二胺四乙酸二钠二水合物的相对分子质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- 292——乙二胺四乙酸的相对分子质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

12.7 精密度

12.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值,当 EDTA 含量不超过 2%(质量分数)时,应 不大于 0.01%,以大于 0.01%的情况不超过 5%为前提。

12.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值,对于 EDTA 含量不超过 2%(质量分数)的 液体皂应不大于 0.06%(质量分数);对于 EDTA 含量不超过 2%(质量分数)的洗涤剂应不大于 0.04% (质量分数),以分别大于 0.06%或 0.04%的情况不超过 5%为前提。

13 粉状洗涤剂表观密度的测定(给定体积称量法)

粉体的表观密度可用占有一定体积的粉体质量,或一定质量粉体所占的体积来评价。在这两种形 式中,都包括把粉体从原容器转移到测量容器这一过程。由于产品易碎,其流动性或结块性,其粒子的 几何形状的变化,加之测定时,由于倾注至测量容器而造成的不可避免的压缩,因此一般所测得的表观 密度不同于产品在原容器或包装中的密度。所以,测定的结果仅是一个与所用方法有关的惯用值。

本方法适用于自由流动的粉体,当使用合适的漏斗时,也适用于有结块趋势的粉体。若粉体中带有 团块,则只有当这些团块易于松散,且又不致使粉体的颗粒破碎的情况下,本方法才是适用的。

13.1 原理

在规定条件下,将试样从一个具有规定形状的漏斗中漏下,装满一个已知容积的受器后,测定此粉 体的质量。

13.2 装置(见图 7)

13.2.1 漏斗,可用不锈钢、塑料、木质材料或其他合适的材料制成。

和流动粉体接触的所有表面应该光滑,且不允许由于粉体的流动而产生静电。

测定自由流动的粉体时,漏斗下口的内径采用 40 mm,上口内径采用 108 mm,高度采用 130 mm;而 测定有结块趋势的粉体时,下口内径采用 60 mm,上口内径采用 112 mm,高度采用 100 mm。

13.2.2 受器,容量为 500 mL,用与漏斗类似材料制做。

将受器体积按 13.4.1 规定校准至 500 mL±0.5 mL。

13.2.3 支架,能使漏斗和受器对应定位,漏斗可借助漏斗法兰及支架顶板的孔,用定位销或螺钉固定。受器可用定位销或其他适当的方式固定在漏斗下面的正中央。

13.2.4 截止板,110 mm×70 mm。

13.2.5 直尺,长度为 150 mm。

13.2.6 玻璃板,100 mm×100 mm×7 mm。

单位为毫米

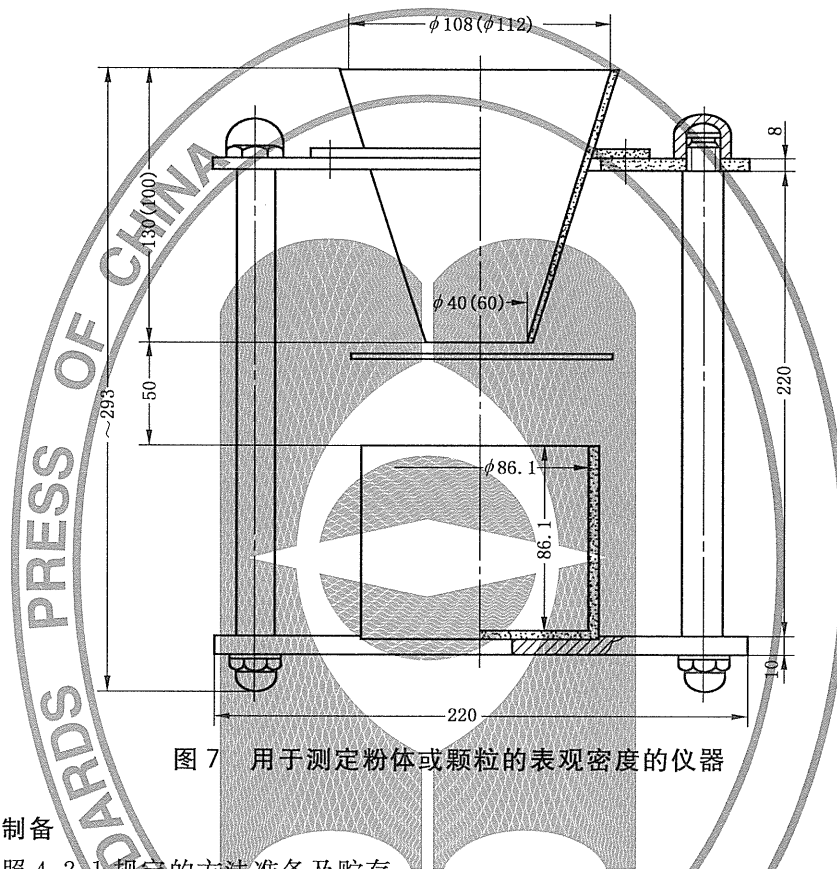


图7 用于测定粉体或颗粒的表现密度的仪器

13.3 试样的制备

试样应按照 4.2.1 规定的方法准备及贮存。

13.4 程序

13.4.1 受器的校准

按下法测定容积,校准受器。

把空的干净受器称准至 0.1 g,置于一个水平面上,用刚煮沸过冷却至 20 °C 的蒸馏水充满受器,并轻轻敲打器壁以除去在倒水的过程中聚集起来的任何气泡。将已称量的玻璃板(13.2.6)水平地放到受器边缘上,慢慢移动玻璃板使之通过水表面。当将要通过时,再加 1mL~2mL 蒸馏水到受器中去,移动此板,使之完全覆盖该受器。小心用滤纸擦干露在受器外面的玻璃板下面及受器外壁的水,然后称量,精确到 0.1 g。

容器的容积(V)以毫升计,按式(13)计算:

$$V = \frac{m_2 - (m_0 + m_1)}{\rho} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

m_2 ——充满水并盖有玻璃板的受器质量,单位为克(g);

m_0 ——空受器的质量,单位为克(g);

m_1 ——玻璃板的质量,单位为克(g);

ρ ——水的密度, $\rho=1\text{ g/mL}$ 。

13.4.2 试验样品的制备

轻轻摇晃存放实验室样品的容器,以使任何团块松散,注意勿使粉体的颗粒破碎。按 4.2.1 规定进行缩分样品,使之均匀。

13.4.3 测定

将漏斗(13.2.1)放到支架(13.2.3)上,称量过的受器(13.2.2)放在下底板的定位槽内。

用截止板(13.2.4)遮住漏斗的下口,握住此板并使之轻轻地紧贴在漏斗。

把试样倒入漏斗,直至其上缘,然后快速地移去截止板,漏斗中的试样随即流入受器并溢出。

用直尺(13.2.5)沿着受器的上口边缘,小心地把粉体刮平呈平面,并用干布擦净受器外壁。称量受器及内容物,精确到 0.1 g。

用不同的试验份样至少进行两次测定。

13.5 结果计算

粉体表观密度(ρ)以克每毫升表示,按式(14)求得:

$$\rho = \frac{m_3 - m_0}{V} \dots\dots\dots(14)$$

式中:

m_3 ——受器及其内容物的总质量,单位为克(g);

m_0 ——空受器的质量,单位为克(g);

V ——受器的体积(13.4.1),单位为毫升(mL)。

以两次平行测定结果的算术平均值表示至小数点后三位作为测定结果。

13.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于 5%,以大于 5%的情况不超过 5%为前提。

14 粉状洗涤剂白度的测定

白色或近白色粉状洗涤剂(包括含荧光增白剂)的试样白度反映了粉状洗涤剂的表现特性。

14.1 原理

用白度计以 D_{65} 光源照射,经用标准白板校准白度计后测得试样的三刺激值 X 、 Y 、 Z ,由甘茨(Ganz)白度公式计算白度。

14.2 试样处理

按 4.2.1 制备试验样品。供给测定白度的样品应是均匀有代表性的且不少于 200 g。

14.3 仪器

14.3.1 测定洗衣粉的白度可以用光谱光度计,色差计或能给出三刺激值 X 、 Y 、 Z 且符合 JB/T 9327 的仪器。所用的仪器具备如下条件:

- 仪器的光学几何条件可以是垂直照射漫射探测(0/d)、漫射照射垂直探测(d/0)、垂直照射 45°探测(0/45)、45°照射垂直探测(45/0)中的任何一种;
- 仪器光源应该是 D_{65} 或模拟 D_{65} 光源;
- 仪器的读数精度应达到小数点后一位;
- 仪器的稳定性、重复性及示值误差应符合 JB/T 9327 或 JJG 512 中二级或二级以上的要求。

14.3.2 标准白板与工作白板

14.3.2.1 标准白板

本标准选用 GSB A 67001 氧化镁白度实物标准规定的氧化镁或自行选定优级纯或分析纯的氧化镁经国家计量标准测试部门给定白度数据的标准粉末,在有效期内用压样器压制标准白板,作为白度

量值传递标准校准仪器。

14.3.2.2 工作白板

- a) 为了测定方便,可用表面平整、无刻痕、无裂纹的白色瓷板作为日常测定白度的工作白板,工作白板应常用标准白板标定。
- b) 工作白板应置于干燥器中避光处保存,如有污染,须用绒布或脱脂棉蘸无水乙醇擦净。然后置于 105 ℃~110 ℃干燥箱中烘 30 min 取出,置于干燥器中冷至室温,用标准白板标定。

14.4 程序

14.4.1 按使用说明书接通电源,预热和调整仪器。

14.4.2 取待测试样于 HY-3 型压样器样盒中,压制成表面平整、无裂纹和污点的试样板。每个样品同时压制两块。

注: HY-3 型压样器系 GB/T 9087 推荐使用压样器。

14.4.3 用标准白板或工作白板校准仪器至显示稳定的标准量值。

14.4.4 仪器经校准并稳定后,分别测定、记录每个试样的三刺激值 X 、 Y 、 Z 。

注:若仪器配有微机和打印机,则可直接打印出 X 、 Y 、 Z 或 W_{10} 、 $T_{w,10}$ 等值。

14.5 结果计算

14.5.1 本标准采用国际照明委员会(CIE)于 1986 年公布推荐的甘茨白度公式为计算白度的公式,且应与淡色调公式并用。

白度公式:

$$W_{10}(\text{或 } W_g) = Y_{10} + 800(x_{n,10} - x_{10}) + 1700(y_{n,10} - y_{10}) \quad \dots\dots\dots(15)$$

淡色调公式:

$$T_{w,10} = 900(x_{n,10} - x_{10}) - 650(y_{n,10} - y_{10}) \quad \dots\dots\dots(16)$$

$$x_{10} = \frac{X_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$y_{10} = \frac{Y_{10}}{X_{10} + Y_{10} + Z_{10}} \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

W_{10} (或 W_g) —— 被测试样的白度;

$T_{w,10}$ —— 被测试样的淡色调系数;

$x_{n,10}$ 、 $y_{n,10}$ —— 完全反射漫射体面对 10° 标准观察者的色品坐标值。对于 10° 视场 D_{65} 光源,
 $x_{n,10} = 0.3138$; $y_{n,10} = 0.3310$;

x_{10} 、 y_{10} —— 被测样品对 10° 标准观察者实测结果计算得到的色品坐标值;

X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} —— 测得试样的三刺激值。

14.5.2 根据 14.5.1 所列公式计算,取两次平行测得的白度的算术平均值(保留至个位)作为测定结果。

14.5.3 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 1.0%,否则需要重新测定。

14.6 试验报告应注明所用仪器型号、光源及几何条件等。

注 1: 14.5.1 所列甘茨白度公式只可应用于下列极限范围值之内的被测试样。 W_{10} 大于 40 和小于 $5Y - 280$; $T_{w,10}$ 大于 -3 和小于 +3。

注 2: 对于带明显颜色的被测试样,使用 14.5.1 所列甘茨白度公式评价白度是没有意义的。

注 3: 评价有色产品的色度,需要采用三维色度空间(LAB)方式,应参考相关的仪器使用说明。

15 洗涤剂中水分及挥发物含量的测定(烘箱法)

15.1 原理

通过对试样在一定温度下干燥后的质量损失,测量试样中水分及挥发物的含量。

15.2 仪器

常用实验室仪器和

- 15.2.1 干燥器,内放变色硅胶。
- 15.2.2 称量瓶:50 mm×30 mm,带盖。
- 15.2.3 烘箱:能控制温度于(105±2)℃。

15.3 程序

- 15.3.1 准确称取试验样品约 2 g(称准至 0.001 g),放于已恒重的称量瓶(15.2.2)中。
- 15.3.2 将盛有试样的称量瓶放入(105±2)℃烘箱(15.2.3)中干燥 4 h。
- 15.3.3 取出称量瓶,置于干燥器(15.2.1)中冷却 30 min 后加盖,称量。

15.4 结果的计算

水分及挥发物含量以质量分数 X 表示,按式(19)计算:

$$X = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

- m_0 ——试验样品的质量,单位为克(g);
- m_1 ——试验样品干燥后减少的质量,单位为克(g)。

15.5 精密度

两次平行试验结果绝对值之差不超过 0.3%,以大于 0.3%的情况不超过 5%为前提。

16 洗涤剂中活性氧含量的测定(滴定法)

本方法适用于测定洗涤剂中过氧水合物,如过硼酸钠、过碳酸钠;不适用于分析除含过氧水合物外,还含有在分析条件下能与酸性高锰酸盐反应的化合物的洗涤剂。

含有乙二胺四乙酸(EDTA)或其他同类螯合剂时,如其浓度不超过 1%(质量分数),此法仍适用。

16.1 原理

过氧水合物的水溶液释出的过氧化氢和高锰酸钾在酸性溶液中共还原,伴有氧释出。

- 注 1: 加入硫酸锰可以避免某些洗涤剂可能发生相对长的诱导期。
- 注 2: 硝酸铋能与 EDTA 或其他乙酸盐基胺的螯合剂相络合,因此排除了任何可能的干扰。
- 注 3: 若加入硫酸铝,使先与缩合磷酸盐反应,可以避免在某些情况下,因与锰离子生成络合物而使终点不明显。

16.2 试剂

- 16.2.1 硫酸铝十八水合物(HG/T 3442) $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O]$ 。
- 16.2.2 硫酸(GB/T 625),含铋和锰的溶液:溶解 2 g 硝酸铋五水合物 $[Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ 和 4 g 硫酸锰一水合物 $(MnSO_4 \cdot H_2O)$ (GB/T 15899)[或相当量四或五水合物 $(MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 或 $MnSO_4 \cdot 5H_2O)$]于 1 000 mL 的 $c(1/2H_2SO_4)=5$ mol/L 硫酸溶液中。
- 16.2.3 硫酸(若需要),含铝、铋和锰溶液:溶解 50 g 硫酸铝(16.2.1),5 g 硝酸铋五水合物和 5 g 硫酸锰一水合物于 1 000 mL 的 $c(1/2H_2SO_4)=5$ mol/L 硫酸溶液中。
- 16.2.4 高锰酸钾(GB/T 643), $c(1/5KMnO_4)=0.1$ mol/L 标准滴定溶液,按 QB/T 2739—2005 中 4.20 配制且新近标定。

16.3 仪器

常用实验室仪器和

- 16.3.1 单刻度容量瓶:1 000 mL。
- 16.3.2 锥型瓶:500 mL。
- 16.3.3 机械搅拌器。

16.4 取样

按第4章制备和贮存实验室样品。

16.5 程序

称取约10 g样品(称准至0.01 g)的试验份,移入—2 000 mL烧杯中,将单刻度容量瓶(16.3.1)充注35℃~40℃的水至刻度并加至试验份中,排尽需几秒钟。用搅拌器(16.3.3)激烈搅拌3 min,使试验份溶解,可能存在有少量不溶性的硅酸盐等可不必除去(即溶液A)。

在溶解操作时,将50 mL硫酸溶液(16.2.2)置于锥形瓶(16.3.2)中,并在不停的摇动下,逐滴加入高锰酸钾标准滴定溶液(16.2.4),直到出现不褪的淡粉红色。

用移液管移取100 mL溶液A至锥形瓶。用高锰酸钾标准滴定溶液(16.2.4)滴定至淡粉红色。至少15 s不褪。

若终点不明显,可以加1 g硫酸铝(16.2.1)或20 mL硫酸溶液(16.2.3)重复测定。

注1:在试样溶解后应尽快进行测定。

注2:关于溶解试验份的规定程序,未考虑使用常规的容量玻璃器皿,允许按样品的性质采用适当方式溶解试验份。

16.6 结果计算

洗涤剂中活性氧含量以质量分数 X 计,数值以%表示,按式(20)计算:

$$X = \frac{V \times c \times 8.0}{m} \dots\dots\dots (20)$$

式中:

V ——测定耗用高锰酸钾标准溶液(16.2.4)的体积,单位为毫升(mL);

c ——所用高锰酸钾标准溶液(16.2.4)的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试验份的质量,单位为克(g)。

16.7 精密度

16.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于1.3%[活性氧含量约2%(质量分数)],以大于1.3%的情况不超过5%为前提。

16.7.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于5%[活性氧含量约2%(质量分数)],以大于5%的情况不超过5%为前提。

17 洗涤剂中4A沸石含量的测定(滴定法)

17.1 原理

沸石在无机酸中易溶解并分解出铝离子。铝离子在pH3~3.5时与乙二胺四乙酸二钠(EDTA)形成络合物,以二甲酚橙为指示剂,用乙酸锌回滴过量的EDTA,定量铝离子(回滴定法)。到等当点后,在氟离子存在下煮沸,铝离子的EDTA络合物被选择性地解离,游离出等当量的EDTA,同样可以用乙酸锌滴定(氟化钠解离法),而准确地求出铝离子的含量。根据所得的铝离子含量计算出洗涤剂中4A沸石的含量。

17.2 试剂

17.2.1 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)(GB/T 1401), $c(\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液,按QB/T 2739—2005中4.16配制和标定。

17.2.2 乙酸锌, $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2] = 0.01 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液:按QB/T 2739—2005中4.17配制和标定。

17.2.3 二甲酚橙指示液,1 g/L,参照QB/T 2739—2005中5.8配制,一个月内有有效。

17.2.4 硝酸(GB/T 626),1 mol/L溶液:量取70 mL浓硝酸,搅拌下慢慢倒入900 mL水中,稀释

至1 000 mL。

17.2.5 氢氧化钠(GB/T 629),200 g/L 溶液:称取 20 g 固体氢氧化钠,加 100 mL 水溶液。

17.2.6 乙酸钠(GB/T 693),1 mol/L 溶液:称取 13.6 g 乙酸钠($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),加水溶解并稀释至 100 mL。

17.2.7 乙酸铵(GB/T 1292),1 mol/L 溶液:称取 77 g 乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$),加水溶解并稀释至 1 000 mL。

17.2.8 硝酸(GB/T 626),密度约 1.4 g/mL,约 65%(质量分数)溶液。

17.2.9 氟化钠(GB/T 1264)。

17.2.10 精密 pH 试纸:pH2.7~4.7 和 pH1.4~3.0 两种范围或适合 pH2.0~2.5 和 pH3.0~3.5 范围的其他精密 pH 试纸。

17.3 仪器

常用实验室仪器和

17.3.1 烧杯,50 mL,250 mL,400 mL。

17.3.2 容量瓶,500 mL。

17.3.3 移液管,10 mL,25 mL。

17.3.4 具塞滴定管,25 mL。

17.4 程序

17.4.1 回滴定法

称取 1.5 g~2.0 g 洗涤剂(称准至 0.000 1 g,约含 4A 沸石 200 mg)于 250 mL 烧杯(17.3.1)中,加入 50 mL 水和 20 mL 硝酸(17.2.8),加热煮沸 10 min,冷却后将溶液移至 500 mL 容量瓶(17.3.2)中,用水稀释至刻度并混匀。用移液管(17.3.3)吸取 25.0 mL 试样溶液于 400 mL 烧杯(17.3.1)中,加 50 mL 水,用氢氧化钠溶液(17.2.5)调节至 pH2~2.5,然后用乙酸钠溶液(17.2.6)调节至 pH3~3.5。准确加入 0.01 mol/L EDTA 标准滴定溶液(17.2.1)10.0 mL,煮沸 30 min。冷却后,加入乙酸铵溶液(17.2.7)20 mL,将溶液 pH 缓冲至 5~6,加水使总体积为 150 mL,加 4 滴~5 滴二甲酚橙指示液,用 0.01 mol/L 乙酸锌标准滴定溶液(17.2.2)进行回滴定,溶液颜色由黄色变为红色即为终点。用同样操作进行空白试验。

17.4.2 氟化钠解离滴定法

按回滴定法(17.4.1)滴定至终点后,在试样溶液中加入 0.5 g 氟化钠(17.2.9),煮沸到溶液的红色消失。放冷后,用 0.01 mol/L 乙酸锌标准滴定溶液(17.2.2)滴定从铝离子的 EDTA 络合物中游离出来的 EDTA,溶液由黄色转为红色即为终点。

17.5 结果计算

17.5.1 洗涤剂中 4A 沸石含量以质量分数 X 表示,回滴定法测定结果按式(21)计算:

$$X = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 0.02698 \times 6.77 \times 20}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(21)$$

17.5.2 洗涤剂中 4A 沸石含量以质量分数 X 表示,氟化钠解离法测定结果按式(22)计算:

$$X = \frac{V_2 \times c \times 0.02698 \times 6.77 \times 20}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

V_0 ——空白试验耗用乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——试样测定耗用乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——乙酸锌标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.026 98——铝的毫摩尔相对原子质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);

6.77——铝换算为 4A 沸石 $\{\text{Na}_{96}[(\text{AlO}_2)_{96} \cdot (\text{SiO}_2)_{96}] \cdot 216\text{H}_2\text{O}\}$ 的系数;

V_2 ——氟化钠处理后滴定所耗用的乙酸锌标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——洗衣粉试样的质量,单位为克(g)。

17.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的相对差值不大于2%,以大于2%的情况不超过5%为前提。

注:测定洗衣粉中4A沸石含量一般可按回滴定法,但是在洗衣粉中重金属离子含量足以影响测定结果时,应采用氟化钠解离滴定法。

18 洗涤剂中蛋白酶的相对酶活力或含量的测定

本方法用于对含蛋白酶的洗涤剂产品,及蛋白酶与其他酶类的混合样品中蛋白酶的相对酶活力或含量的测定。方法略加改动,也可用于对蛋白酶产品的测定。

18.1 原理

蛋白酶可以将偶氮酪素水解为小分子多肽,未降解的偶氮酪素分子遇三氯乙酸产生沉淀,而已水解的产物保留在上层清液中,并在390 nm波长处有特征吸收峰。在确定的温度、pH和时间下,所形成的产物浓度与蛋白酶的含量及活性有关,因此通过测量水解液的吸光度,即可推算出原试样中蛋白酶的含量或活力高低。

18.2 试剂

18.2.1 硫酸(GB/T 625),0.1 mol/L溶液。

18.2.2 氢氧化钠(GB/T 629),0.1 mol/L溶液。

18.2.3 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液,2 mol/L溶液。

溶解242.0 g±0.5 g三羟甲基氨基甲烷于700 mL~800 mL水中,用硫酸或氢氧化钠调节pH为8.5±0.1后,定容至1 000 mL。此溶液可于室温下保存3个月。

18.2.4 尿素(GB/T 696),50%溶液。

溶解500.0 g±0.5 g尿素于500 mL热水中,搅拌溶解,冷却后定容至1 000 mL。此溶液可于室温下保存3个月。

18.2.5 三氯乙酸,10%溶液。

称取三氯乙酸100.0 g±0.5 g,以200 mL水溶解后,定容至1 000 mL。此溶液可于室温下保存3个月。

18.2.6 偶氮酪素(进口),橘红色,片状,0.6%溶液。

称取0.600 g偶氮酪素(称准至0.000 1 g),于250 mL烧杯中,缓慢滴加50%尿素溶液(18.2.4)10 mL润湿并促进溶解,然后加入10 mL三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3)及30 mL~50 mL蒸馏水,搅拌直至完全溶解。加水定容至100 mL。该溶液需临用前配制,并在当天使用。

18.2.7 原料酶

添加于洗涤剂中,用以改善产品的使用性能的酶制剂。如不测量试样中该酶制剂的含量,则不需要原料酶。

18.2.8 参比酶

作为衡量试样中酶制剂活力的参考物质。参比酶由本标准技术归口单位委托定点生产厂家用统一规格的原料和工艺生产,要求活力均匀一致,并有明确的保质期,且对活力单位进行必要的认定。

18.2.9 质控酶

与参比酶相同种类的酶制剂,作为次级参考物质用于酶活力测定中验证分析中过程的准确度。质控酶的活力由参比酶确定,可选择质量较好活力均匀的酶制剂产品。必要时,由本标准技术归口单位统一订制。

18.3 仪器

常用实验室仪器和

- 18.3.1 超级恒温水浴。
- 18.3.2 酸度计,分度值 0.1pH。
- 18.3.3 分光光度计,波长范围 360 nm~800 nm,附 5 mm 或 10 mm 玻璃比色皿。
- 18.3.4 涡旋试管振荡器。
- 18.3.5 磁力搅拌器。
- 18.3.6 试管,φ16 mm×160 mm(薄壁)。

18.4 程序

18.4.1 试验溶液的配制

18.4.1.1 试验份:试验样品若是颗粒产品,取样时应先在瓶内多点取样后混合以获得有代表性的样品。试验样品依品种和活性大小的不同,有不同的取样量(*m*),通常称量范围建议如下(称准至 0.000 1 g):

含酶固体洗衣粉:20 g 含酶洗衣液或其他液体产品:20 g

注:试验样品的称样量应使测定中溶液的吸光度值在以后所做的标准曲线范围内,通常在 0.1~0.7 之间,否则需调整称样量重新测定。

18.4.1.2 将准确称量的试样(18.4.1.1)加入约 300 mL 水搅拌溶解 15 min,加入 50 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3),测定溶液 pH 值,如果不在 8.5±0.1 范围内,则用 0.1 mol/L 硫酸(18.2.1)(或浓度更高些的硫酸)或 0.1 mol/L 氢氧化钠(18.2.2)调节溶液的 pH 至 8.5±0.1 范围内,转移至 500 mL 容量瓶(*V*)中,用水定容至刻度。

注:应使最终试验溶液的 pH 为 8.5±0.1,且溶液的酶活力在标准曲线范围内。必要时调整称样量或对试样溶液进行稀释。

18.4.2 基液的配制

称取与 18.4.1.1 相当量的洗涤剂试样(称准至 0.01 g),放入 250 mL 高型烧杯中,加入适量水,搅拌约 15 min 以充分溶解。在微波炉中 85 °C~90 °C(或带搅拌电磁炉)快速加热,煮沸后保持沸腾 10 min,需注意防止泡沫溅出。冷却至室温,用 0.1 mol/L 硫酸(18.2.1)或 0.1 mol/L 氢氧化钠(18.2.2)调节溶液的 pH 至 8.5±0.1,以水定容至 200 mL,备用。

注 1:如可获得无酶基粉,则可用基粉按本条直接配制基液,省略煮沸加热的操作。

注 2:如果确认洗涤剂组分对酶的测定没有干扰,或不需考虑洗涤剂组分的影响则不必配制此基液。

18.4.3 参比酶溶液的配制

18.4.3.1 参比酶工作溶液的配制(溶液的酶活力 $c \approx 1 \text{ GBU/mL}$)

按式(23)称取一定量参比酶(*X*)(称准至 0.000 1 g)(18.2.8),先加入 60 mL 水,后加入 10 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3),充分搅拌约 15 min,用水定容至 100 mL(*V*)。

$$X = \frac{V \times c}{EA} \dots\dots\dots(23)$$

式中:

X——称取参比酶的质量,单位为克(g);

V——定容体积,单位为毫升(mL);

c——配制溶液中的酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/mL);

EA——参比酶制剂的相对酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g)。

18.4.3.2 系列参比酶溶液的配制

按表 1 配制不同浓度的系列参比酶溶液。每个溶液定容后应充分搅拌约 10 min。

表 1 不同浓度的系列参比酶溶液配制表

序 号	1 ^a	2	3	4	5	6	7
水/mL	10	10	10	10	10	10	10
移取参比酶溶液(18.4.3.1)/mL	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3)/mL	5	5	5	5	5	5	5
基液(18.4.2)/mL	20	20	20	20	20	20	20
加水定容至最终体积/mL	50	50	50	50	50	50	50
参比酶溶液活力/GBU/mL×10 ⁻²	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
^a 空白试验。							

18.4.4 质控酶溶液的配制

18.4.4.1 质控酶母液的配制(溶液的酶活力 $c \approx 1$ GBU/mL)

按式(24)称取一定量质控酶(Y)(称准至0.000 1 g)(18.2.9),先加入 60 mL 水,后加入 10 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3),充分搅拌约 15 min,用水定容至 100 mL(V)。

$$Y = \frac{V \times c}{EA} \quad \dots\dots\dots (24)$$

式中:

Y——称取质控酶的质量,单位为克(g);

V——定容体积,单位为毫升(mL);

c——配制溶液中的酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/mL);

EA——质控酶制剂的相对酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g)。

18.4.4.2 质控酶工作液的配制

移取质控酶母液(18.4.4.1)2 mL于 50 mL 容量瓶中,先加水约 10 mL,再加入 5 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3)20 mL 基液(18.4.2),用水定容至刻度,充分摇匀。

18.4.5 原料酶溶液的配制(如果仅测定相对酶活力,不测洗涤剂中酶含量,本条可省略)

18.4.5.1 原料酶母液的配制(溶液的酶活力 $c \approx 1$ GBU/mL)

按式(25)称取一定量原料酶(Z)(称准至0.000 1 g)(18.2.7),先加入 60 mL 水,后加入 10 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3),充分搅拌约 15 min,用水定容至 100 mL(V)。

$$Z = \frac{V \times c}{EA} \quad \dots\dots\dots (25)$$

式中:

Z——称取原料酶的质量,单位为克(g);

V——定容体积,单位为毫升(mL);

c——配制溶液中的酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/mL);

EA——原料酶制剂的相对酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g)。

18.4.5.2 原料酶工作液的配制

移取原料酶母液(18.4.5.1)2 mL于 50 mL 容量瓶中,先加水约 10 mL,再加入 5 mL 三羟甲基氨基甲烷缓冲溶液(18.2.3)20 mL 基液(18.4.2),用水定容至刻度,充分摇匀。

18.4.6 测定

- 启动恒温水浴(18.3.1),温度设定于($n \pm 0.5$)°C,反应前将 0.6% 偶氮酪素溶液(18.2.6)置于水浴中预热 5 min。
- 室温下,依次移取 1 mL 表 1 中配制的各种系列浓度的参比酶溶液(18.4.3.2)、试样溶液(18.4.1.2)(平行样两个)、质控酶工作液(18.4.4.2)(平行样两个)、原料酶工作液

(18.4.5.2)(平行样两个。如不测定酶含量则省略),加入不同的 $\phi 16 \text{ mm} \times 160 \text{ mm}$ 试管(18.3.6)中。

- c) 室温下依次以固定时间间隔向上述各试管中加入 0.6% 偶氮酪素溶液(18.2.6)5 mL,同时开始反应计时。用涡旋试管振荡器(18.3.4)混匀 5 s 后立即放入 $(n \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 水浴,记录反应时间 30 min。
- d) 精确反应 30 min 后,依前次顺序及同样时间间隔向各管加入 10% 三氯乙酸溶液(18.2.5)5 mL 终止反应,用涡旋振荡器混匀,转移至室温放置。
- e) 约 5 min 后,用滤纸过滤上述反应后的溶液到另一组试管(18.3.6)中。在 40 min 内,用可见光分光光度计在 390 nm 波长处测定滤液的吸光度值 A 。
 注 1: 如参比酶溶液空白吸光度值大于 0.16, 需采用新鲜底物重新分析。
 注 2: 测定中应使各溶液的吸光度值在 0.1~0.7 之间, 否则需调整试样溶液的浓度。
 注 3: 反应温度 n 通常设为 40°C 或 25°C , 如需测量不同温度下酶制剂活力, 则选择该温度进行反应。
- f) 以各参比酶溶液的吸光度值(A)对参比酶溶液的活力(GBU/mL)作图, 并进行线性回归拟合。回归系数应保证在 0.990 以上。质控酶的检测方法与标称活力值的差别应不大于 $\pm 10\%$ 。

18.5 结果计算

18.5.1 试样的相对酶活力

从标准曲线上根据试样溶液的吸光度值,以及试样溶液浓度按式(26)计算在给定温度 n 下,试样中的酶制剂相对于参比酶的活力(EA^n)。

$$EA^n = \frac{EA_0^n \times V}{m} \dots\dots\dots (26)$$

式中:

- EA^n ——在给定温度 n 下,酶制剂相对于参比酶的活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g);
- EA_0^n ——从标准曲线上查得的试样液酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/mL);
- V ——试验份的定容体积(18.4.1.2),单位为毫升(mL);
- m ——试验份的质量(18.4.1.1),单位为克(g)。

注: 如果测试中试样溶液经过相应的稀释,则计算式(26)需作相应的变动。

18.5.2 试样中的酶含量

按 18.5.1 根据试样溶液和原料酶工作液的吸光度,分别计算出在给定温度 n 下,试样和原料酶的相对酶活力,按式(27)计算试样中的酶制剂的质量分数(X),以百分含量表示。

$$X = \frac{EA_{\text{试样}}^n}{EA_{\text{原料酶}}^n} \times 100\% \dots\dots\dots (27)$$

式中:

- $EA_{\text{试样}}^n$ ——在给定温度 n 下,试样中的相对酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g);
- $EA_{\text{原料酶}}^n$ ——在给定温度 n 下,原料酶的相对酶活力,单位为相对酶活力单位(GBU/g)。

注: 试样中的酶含量也可用原料酶代替参比酶,参照 18.4.3 配制系列工作溶液,以原料酶溶液的浓度值代替参比酶溶液的活力值作浓度与吸光度曲线,直接测定。此时可不使用参比酶。

18.6 精密度

在重复性条件下所获得的两次独立测定结果的相对差值不大于 10%,以大于 10% 的情况不超过 5% 为前提。

注: 不同种类的蛋白酶,水解偶氮酪素的方式和水解产物不同,因此相对于参比酶测定的酶活力的本质含义不一样,数值之间没有可比性,两者活力值与去污效果无关。

同种类蛋白酶,相对于参比酶测定的酶活力越高,说明酶制剂的有效成分越高,去污效果相对越好。

19 洗涤剂中有效氯的测定(滴定法)

19.1 原理

洗涤剂中有效氯在酸性溶液中与碘化钾起氧化作用,释放出一定量的碘,再以硫代硫酸钠标准滴定

溶液滴定碘,根据硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗量计算出有效氯含量。

19.2 试剂

19.2.1 硫代硫酸钠(GB/T 637), $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{ mol/L}$ 标准滴定溶液,按 QB/T 2739—2005 中 4.12 配制和标定。

19.2.2 硫酸(GB/T 625), 2 mol/L 溶液。

19.2.3 碘化钾(GB/T 1272), 100 g/L 溶液。

19.2.4 淀粉指示液(5 g/L)。

19.3 程序

a) 称取含氯洗涤剂 1 g (精确到 0.001 g),用蒸馏水溶解后,转入 250 mL 容量瓶中,向容量瓶加水至刻度、混匀。

注:应根据有效氯含量的大小调整称取样品的量。

b) 向碘量瓶中加入硫酸(19.2.2) 10 mL ,碘化钾溶液(19.2.3) 10 mL ,混匀的洗涤剂[19.3.a)] 5.0 mL ,溶液即出现棕色,盖上瓶盖,摇匀后,加水于碘量瓶缘封口,置暗处放 5 min (作平行样)。

c) 用硫代硫酸钠标准滴定溶液(19.2.1)滴定游离碘,边滴边摇匀,待溶液呈淡黄色时加入淀粉指示液(19.2.4) 10 滴(溶液立即变蓝色),继续滴定至蓝色消失,记录所用硫代硫酸钠的总量,重复 3 次取平均值计算。

19.4 结果计算

洗涤剂中以 Cl 计的有效氯含量以质量分数 X 计,数值以 % 表示,按式(28)计算。

$$X = \frac{c \times V \times 35.45}{10m} \dots\dots\dots (28)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

35.45——氯的相对原子质量,单位为克每摩尔(g/mol);

m ——碘量瓶中洗涤剂试样的质量,单位为克(g)。

以两次平行测定的算术平均值表示至小数点后一位作为测定结果。

19.5 重复性和再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的相对差值不大于 1.3% ,以大于 1.3% 的情况不超过 5% 为前提。

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的相对差值不大于 5% ,以大于 5% 的情况不超过 5% 为前提。

20 试验结果报告要求

试验结果报告应包括以下内容:

- 所用测定方法(本国家标准编号的引用);
- 结果和所用的表示方法;
- 测定过程中出现的任何异常现象;
- 本标准未包括的任何操作或自选操作;
- 试验日期及环境条件;
- 其他需要说明的事项。

附录 A

(资料性附录)

标准有关条款与替代标准的对应关系或资料来源

本标准条款的内容及所替代的标准或资料来源见表 A.1。

表 A.1 本标准条款与有关替代标准或资料来源信息一览表

本标准章条编号	标准内容	替代的标准或资料来源	采标/制定理由
4	样品的分样	替代 GB/T 13173.1—1991	ISO 607:1980,MOD
5	粉状洗涤剂颗粒度的测定	替代 GB/T 12030—1989	ISO 2996:1974,MOD
6.1	洗涤剂中总五氧化二磷的测定 磷钼酸喹啉重量法	替代 GB/T 12031—1989	ISO 4313:1976,MOD
6.2	洗涤剂中总五氧化二磷的测定 磷钼蓝比色法	参考 GB/T 13171—2004《洗衣粉》附录 A 制定	本方法较 6.1 快速,测量结果精度相当,故增设此法
7	洗涤剂中总活性物含量的测定	替代 GB/T 13173.2—2000	
8	洗涤剂中非离子表面活性剂含量的测定(离子交换法)	替代 GB/T 13173.3—1991	
9	洗涤剂中各种磷酸盐的分离测定(离子交换柱色谱法)	替代 GB/T 13173.4—1991	
10	洗涤剂中甲苯磺酸盐含量的测定	替代 GB/T 13173.5—1991	
11	洗涤剂发泡力的测定(Ross-Miles 法)	替代 GB/T 13173.6—1991	
12	洗涤剂中螯合剂(EDTA)含量的测定(滴定法)	替代 GB/T 13173.7—1993	ISO 4325:1990,MOD
13	粉状洗涤剂表观密度的测定(给定体积称量法)	替代 GB/T 13175—1991	ISO 697:1981,MOD
14	粉状洗涤剂白度的测定	替代 GB/T 13176.1—1991	
15	洗涤剂中水分及挥发物含量的测定(烘箱法)	替代 GB/T 13176.2—1991	
16	洗涤剂中活性氧含量的测定(滴定法)	替代 GB/T 13176.3—1991	ISO 4321:1977,IDT
17	洗涤剂中 4A 沸石含量的测定(滴定法)	参考 GB/T 13171—1997《洗衣粉》附录 A 制定	GB/T 13171—2004 取消了该附录内容,但实际测定仍然需要相关方法
18	洗涤剂中碱性蛋白酶活力的测定	参考 QB/T 1803—1993 附录 A ₃ 及原专业标准 ZBY 40018《加酶洗涤剂中碱性蛋白酶活力的测定》内容制定	增加本项目测定内容代替所废止专业标准
19	洗涤剂中有效氯的测定(滴定法)	参考 GB 14930.2《食品工具、设备用洗涤消毒剂卫生标准》附录内容制定	增加洗涤剂中杀菌成分测试的方法,便于今后相关功能产品的开发应用

附录 B

(资料性附录)

本标准章条与有关 ISO 标准的对应信息

B.1 本标准章条与有关的 ISO 标准对应信息

本标准章条中有 6 条分别为等同或修改采用了不同的 ISO 标准,对应信息见表 B.1。

表 B.1 本标准条款与有关 ISO 标准对应信息一览表

本标准章条编号	ISO 标准编号	ISO 标准名称	采标程度
4	ISO 607:1980	表面活性剂和洗涤剂 样品分样方法	修改采用
5	ISO 2996:1974	工业用三聚磷酸钠和焦磷酸钠 用机械筛测定粒度分布	修改采用
6.1	ISO 4313:1976	洗衣粉 总五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法	修改采用
12	ISO 4325:1990	肥皂和洗涤剂 螯合剂含量的测定 滴定法	修改采用
13	ISO 697:1981	表面活性剂 洗衣粉 表面密度的测定 给定体积称量法	修改采用
16	ISO 4321:1977	洗衣粉 活性氧含量的测定 滴定法	等同采用

B.2 本标准第 4 章与 ISO 607:1980 对比

本标准第 4 章为修改采用 ISO 607:1980,具体技术性差异及其原因对比见表 B.2。

表 B.2 本标准第 4 章与 ISO 607:1980 技术性差异及其原因

本标准章条编号	本标准第 4 章内容	ISO 章条编号	ISO 607:1980 内容	原因
4	对于粉状、浆状、液体产品的分样均用锥形分样器分样,同 ISO 607:1980 中 5.1.2 的操作	5.1.2 5.1.3	用锥形分样器制备分样 用回转分样器制备分样	采用 ISO 607:1980 的锥形分样器制备分样即可满足试验需要,故不采用回转分样器制备分样

B.3 本标准第 5 章与 ISO 2996:1974 对比

本标准第 5 章为修改采用 ISO 2996:1974,具体技术性差异及其原因对比见表 B.3。

表 B.3 本标准第 5 章与 ISO 2996:1974 技术性差异及其原因

本标准章条编号	本标准第 5 章内容	ISO 章条编号	ISO 2996:1974 内容	原因
5.2.1	试验筛,符合 GB/T 6003.1—1997《金属丝编织网试验筛》的规定,筛框直径 $D=200$ mm。按待测产品标准的要求选取一套规定孔径的筛子,配以底盘和筛盖	3.1	圆形系列筛,带有金属架,直径约 200 mm,能够严密地装配在一起,并有底和盖。根据待测产品的特性由以下系列选择各孔径筛: 0.063 mm~0.125 mm~0.250 mm~0.500 mm~1.0 mm~2.0 mm~4.0 mm	未规定选用的筛子孔径,要求依据测试产品对象的标准要求具体选择,与 ISO 要求实质相同,但更方便产品标准采用

表 B.3 (续)

本标准章 条编号	本标准第 5 章内容	ISO 章条编号	ISO 2996:1974 内容	原 因
5.2.2	电动振荡器,平行往复(振幅 36 mm,频率 243 次/min)或立式(频率 1 400 次/min)	3.2	自动装置,能配四个筛,包括下底和上盖,并能以水平沿纵轴碰撞作复合运动者。……	ISO 的设备价格较高,不易购买。本标准选择一款国内较易获得的替代设备
5.4.2	称取经分样器分样的试样 100 g(称准至 0.1 g),置于上层筛中,加筛盖	4.1	于 105℃±2℃的烘箱中干燥试验样品 1 h 并在干燥器中冷却。……	试验样品不要求干燥,可以更直观地反映样品的实际状态
5.4.3	开动振荡器,筛振 4 min±30 s;若用立式振荡器时,筛振 8 min±30 s。……	4.2	…… 筛分 30 min。 ……	因设备不同,故振荡时间要求不一致
5.6	精密度	—	—	使标准更科学、更严谨

B.4 本标准的 6.1 与 ISO 4313:1976 对比

本标准 6.1 与修改采用 ISO 4313:1976 的具体技术性差异及其原因对比见表 B.4。

表 B.4 本标准 6.1 与 ISO 4313:1976 技术性差异及其原因

标准章 条编号	本标准 6.1 内容	ISO 章 条编号	ISO 4313:1976 内容	原 因
6.1.4.1	试验份 样品混匀后,称取含 125 mg~500 mg 五氧化二磷的洗涤剂样品(称准至 2 mg)于 250 mL 烧杯中	7.1	试验份 称取约 10 g 实验室样品,称准至 0.01 g	针对样品中五氧化二磷含量的高低,规定试验份的大小,有利于减小试验误差
6.1.4.2 第一段	测定 向盛有试验份的烧杯中加入 95% 乙醇(GB/T 679)至 80 mL(对液体和膏状样品,加无水乙醇至乙醇浓度为 95%),用玻璃棒轻搅后,盖上表面皿,置电热板上微沸 10 min,取下冷却,用慢速定性滤纸(6.1.3.1)过滤,尽量使固体物留在烧杯中。然后用水洗涤滤纸两次,滤液收入保留有固体物的原烧杯中。 注:如遇水洗难以过滤时,可将滤纸底用针刺一个小孔,加速洗涤。……	7.2	测定 —	ISO 4313 中现将样品配成水溶液,但因泡沫太多难以过滤,故改为先用乙醇萃取,过滤去除活性物再进行测定。本段内容为乙醇萃取的具体过程

表 B.4 (续)

标准章 条编号	本标准 6.1 内容	ISO 章 条编号	ISO 4313:1976 内容	原 因
6.1.4.2 第二段	……加入 8mL 硝酸(6.1.2.1),放入一玻 璃棒,盖上表面皿,置电热板上煮沸 40 min。……	7.2 第四段	……加入 15 mL 硝酸溶 液(4.1),……置电热板上 煮沸 40 min。……	ISO 4313 加入硝酸偏多, 经试验比对,硝酸加入量减 半,煮沸时间延长 10 min, 可保证试验效果
6.1.4.2 第三段	…… 用预先在(180±2)℃干燥恒重过的玻璃 过滤坩埚(6.1.3.2)真空抽滤。用倾泻法过 滤、洗涤烧杯中的沉淀约 6 次,每次用水约 30 mL。……取下玻璃过滤坩埚,放入已控 温于(180±2)℃的烘箱(6.1.3.3)中,待温 度稳定后计时 45 min。取出玻璃过滤坩埚, 置于干燥器中冷却 30 min 后,称量。 ……	7.2	…… 倾泻法转移溶液至滤坩, 尽可能使沉淀留在烧杯中。 用倾析法洗涤沉淀 6 次,每 次用水约 30 mL。……将 滤坩放入已控温于(260± 20)℃的烘箱中,加热 1h。 取出滤坩,置于干燥器中冷 却后,称量。 ……	ISO 4313 规定干燥沉淀 在(260±20)℃下,加热 1 h。但玻璃坩埚在此温度 下易破裂,故本标准改为 (180±2)℃,加热 45 min。 实验证明效果相同

B.5 本标准第 12 章与 ISO 4325:1990 对比

本标准第 12 章与修改采用 ISO 4325:1990 的具体技术性差异及其原因对比见表 B.5。

表 B.5 本标准第 12 章与 ISO 4325:1990 技术性差异及其原因

本标准章 条编号	本标准第 12 章内容	ISO 章条编号	ISO 4325:1990 内容	原 因
12.5.1	试验溶液的制备 称取约 10 g 试样,称准至 0.001 g,于 250 mL 烧杯中,用水溶解并定量转移至 500 mL 单 刻度容量瓶中,稀释至刻度,充分混匀。 如果产品组成中螯合剂含量低于 0.1% 时,可省略上述稀释步骤。直接称取试样 5 g,称准至 0.001 g,于 150 mL 烧杯中,进 行测定。 如溶液中有沉淀或悬浮物,将溶液通过干 的快速定性滤纸过滤,弃去前 20 mL,收集 清液供测定用。如此操作,可排除存在的 4A 沸石对螯合剂测定的干扰	7.1	试验份 称取 10 g 实验室样 品,称准至 0.1 g,至一 烧杯或锥形瓶中	与 ISO 标准直接 称样测定不同,增加 了针对试验样在测 试前的进行溶液配 制过程,有利于对不 同配方的具体产品 进行测定

B.6 本标准第 13 章与 ISO 697:1981 对比

本标准第 13 章与修改采用 ISO 697:1981 的具体技术性差异及其原因对比见表 B.6。

表 B.6 本标准第 13 章与 ISO 697:1981 技术性差异及其原因

本标准章 条编号	本标准第 13 章内容	ISO 章条编号	ISO 697:1981 内容	原 因
13.3	试样的制备 试样应按照 4.2.1 规定 的方法准备及贮存	8.2	试验样品的制备 通过摇晃容器来使实验室 样品中的任何团块松散。 务必避免破碎粉体的颗粒。 借助如 ISO 607 所述的锥 形分样器分样,并使试样变 均匀	本标准 4.2.1 为等效 采用 ISO 607:1980 的锥 形分样器部分

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
表面活性剂 洗涤剂试验方法
GB/T 13173—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 2.75 字数 76 千字
2008年9月第一版 2008年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-33030

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 13173—2008