

中华人民共和国国家标准

表面活性剂 用滴体积法测定

滴体积法

ISO 9101—1987

Surface active agents—Determination
of interfacial tension—Drop volume method

本标准等同采用国际标准 ISO 9101—1987《表面活性剂——界面张力的测定——滴体积法》。

本标准规定了用滴体积法测定表面活性剂溶液界面张力的方法。该方法适用于测定表面活性剂溶液在空气中的界面张力。

- a. 电导率(25℃):最大 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
- b. 表面张力(20℃):最低 71 mN/m;
- c. 吸光度(于波长 254 nm, 1 cm 厚池):最大 0.01。

6 仪器

6.1 测量仪,见图 1。包括下列单元:

6.1.1 玻璃注射器,经精确校准,容积为 0.5 cm^3 或 1.0 cm^3 ,用测微螺杆驱动,其刻度使液滴体积准确计量至 $\pm 0.0001 \text{ cm}^3$ 。

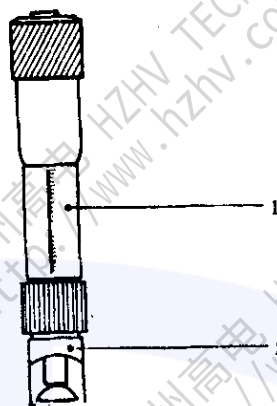
6.1.2 毛细管,用玻璃或不锈钢制毛细管,口端与注射器相接,并能拆下清洗。

6.1.2.1 玻璃毛细管的制备

从直径合适,均匀一致的高质量小口径玻璃毛细管切下约 4 cm 长的一段,一端加工成能衔接玻璃注射器的磨砂口,另一端在一块涂有金刚砂细粉的玻璃板上精密研磨。为避免磨光时毛细管晃动,将其嵌入内径约 1.5 cm 玻璃管内所容纳的石蜡(软化点约 70℃)中。毛细管必须呈水平,并垂直于其轴线。

其圆周应无缺口。

6.1.2.2 不锈钢毛细管的制备



7 程序

7.1 表面活性剂溶液制备

7.1.1 制备供测定用的表面活性剂溶液时,需格外小心。其制备用水应为二次蒸馏水(5),可用测量其表面张力来检验。

7.1.2 溶液温度偏差应保持在 0.5℃以内。

注:在接近临界溶解温度(Krafft 温度)或在加成环氧乙烷的非离子表面活性剂混浊温度进行测定时,极易造成温

差。试验最好在高于 Krafft 温度或低于非离子表面活性剂的混浊温度下进行。

根据界面张力值,一支充满的注射器可进行几次测量。第一滴体积不计。至少要取四次测量的滴体积的平均值来计算界面张力。

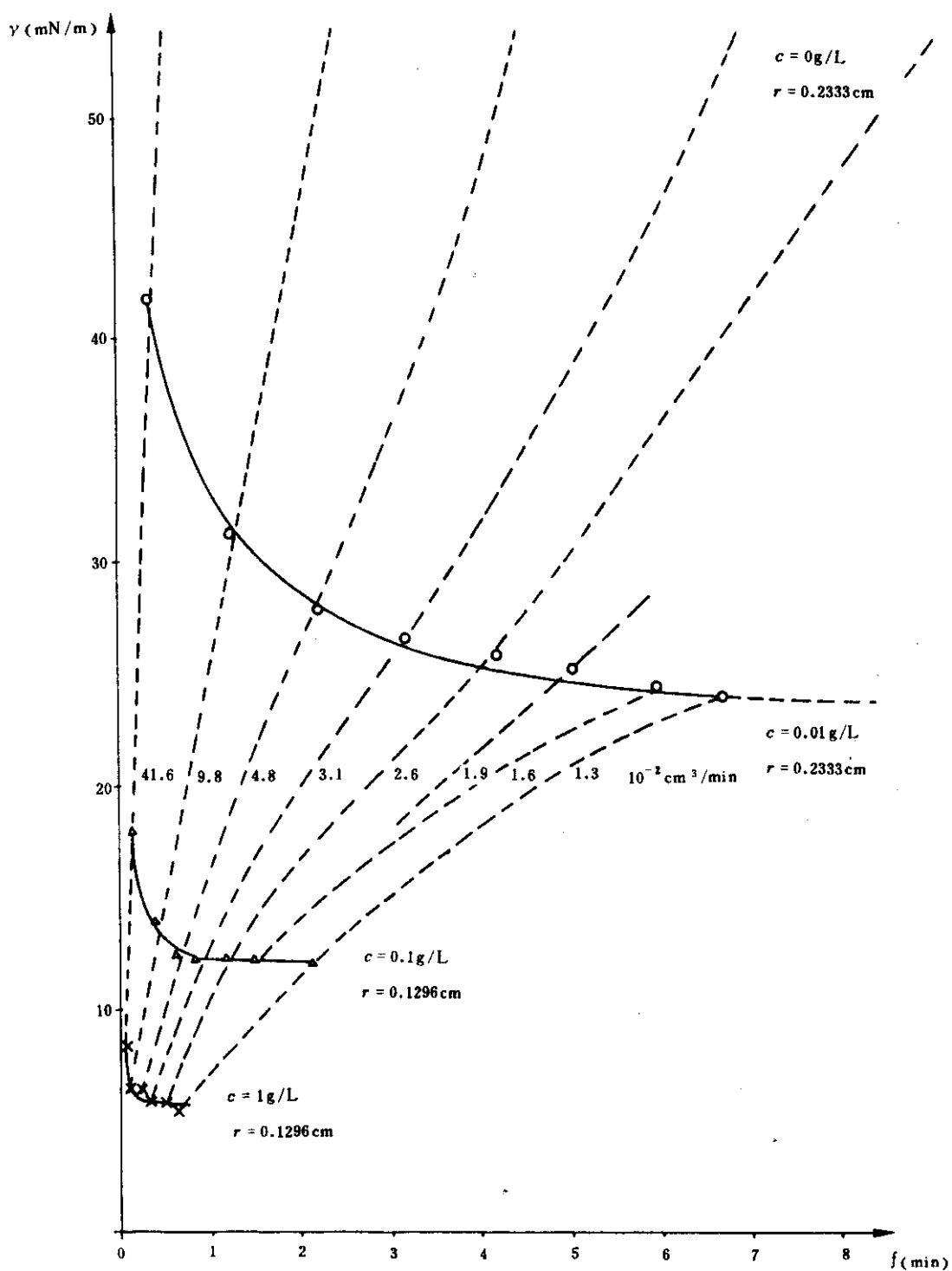


图2 水/石蜡油/表面活性剂(0~1 g/L)体系液滴寿命对界面张力

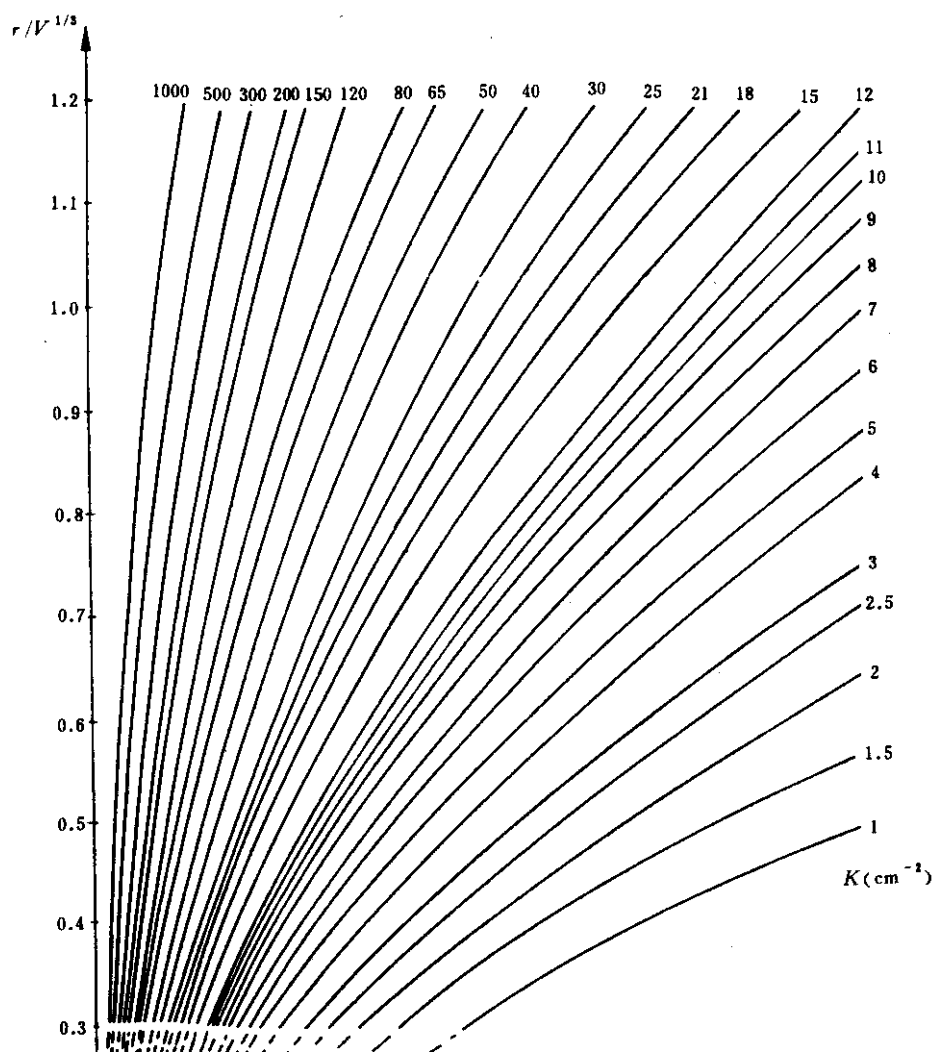
$r/V^{1/3} < 1.2$ 的较宽范围也可令人满意。而实际上, $r/V^{1/3}$ 值可在 0.3~1.6 之间或更大。

图 3 对不同的毛细管常数 K 值绘出了 $r/V^{1/3}$ 与毛细管外半径的函数曲线, 应用图 3 选择毛细管能使试液形成的液滴在需要的 $r/V^{1/3}$ 范围内。毛细管常数 K 以厘米的负二次幂 (cm^{-2}) 表示, 由公式 $\Delta\rho g/r$ 确定 ($\Delta\rho$ 和 g 定义见 8.1 节)。选择方法如下:

用试液及一任意外半径 (r) 的毛细管, 测定滴体积 V 。由 r 及 $r/V^{1/3}$ 从图 3 上读出毛细管常数 K 。选取图 3 中适宜的 K 值曲线, 可得到希望的 $r/V^{1/3}$ 范围内的 r 值范围。

实际上, 用 0.2 cm 半径的毛细管通常可测量 1~30 mN/m 的界面张力。较低的界面张力可用

0.1 cm 半径, 较高的界面张力可用 0.3 cm 或更大半径的毛细管。



8 结果表示

界面张力 γ 用毫牛顿每米(mN/m)表示,由下式算出:

$$\gamma = \frac{V \Delta \rho g}{2 \pi r f}$$

式中: V ——液滴体积, cm^3 ;

g ——重力加速度,等于 $981 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$;

r ——所用毛细管外半径, cm ;

f ——相应于 $r/V^{1/3}$ 的校正因子,见表1和表2。

表1 $r/V^{1/3}$ 值在0.65~0.95之间每间隔0.001的校正因子 f 值

$r/V^{1/3}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.65	0.617 2	0.617 1	0.616 9	0.616 7	0.616 7	0.616 3	0.616 2	0.616 0	0.615 8	0.615 6
0.66	0.615 5	0.615 3	0.615 1	0.614 9	0.614 8	0.614 6	0.614 4	0.614 3	0.614 1	0.613 9
0.67	0.613 8	0.613 6	0.613 4	0.613 3	0.613 1	0.613 0	0.612 8	0.612 6	0.612 5	0.612 3

续表 1

$r/V^{\frac{1}{3}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.89	0.599 4	0.599 4	0.599 4	0.599 5	0.599 5	0.599 5	0.599 6	0.599 6	0.599 7	0.599 7
0.90	0.599 7	0.599 8	0.599 8	0.599 9	0.599 9	0.600 0	0.600 0	0.600 1	0.600 1	0.600 2
0.91	0.600 2	0.600 3	0.600 3	0.600 4	0.600 4	0.600 5	0.600 5	0.600 6	0.600 7	0.600 7
0.92	0.600 8	0.600 8	0.600 9	0.601 0	0.601 0	0.601 1	0.601 2	0.601 2	0.601 3	0.601 4
0.93	0.601 4	0.601 5	0.601 6	0.601 6	0.601 7	0.601 8	0.601 9	0.601 0	0.602 0	0.602 1
0.94	0.602 2	0.602 3	0.602 3	0.602 4	0.602 5	0.602 6	0.602 7	0.602 8	0.602 8	0.602 9

表 2 $r/V^{1/3}$ 值在 0.3~1.2 之间每间隔 0.001 的校正因子 f 值

$\tau/V^{\frac{1}{3}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

续表 2

$r/V^{\frac{1}{3}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.540	0.629 0	0.638 6	0.648 1	0.657 6	0.667 0	0.676 5	0.685 9	0.695 3	0.704 7	0.714 1

续表 2

$\tau/V^{\frac{1}{3}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

8.2 精密度

界面张力测定准确度取决于 V 、 $\Delta\rho$ 、 r 及 f 的误差,可达到优于 1 mN/m ,如再仔细些,可减小到约 1% 。

采取限制振动,控制温度及液体的相互饱和可有效地改善测量的精密度。

注:① 对于浓度极低(例如低于 10^{-4}mol/L)的表面活性剂溶液,如液滴生成的速率不进一步降低,该方法的准确度较低。

② 对于明显互溶的两液体间的界面张力测定,应预先使两液体充分饱和,平衡后再进行测定。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a. 完全鉴别两试验液相所需的全部资料,尤其是密度和表面活性剂的浓度。
- b. 所用的参考方法,以及毛细管尖端的外径及其测量方法。
- c. 所用溶剂或水的性质以及溶液的浓度。
- d. 测定温度。
- e. 液滴脱落前,形成和增大的时间。
- f. 测得的液滴体积的各个值及平均值,以及测得的界面张力。
- g. 本标准或引用标准中未规定的或任选操作细节,以及影响结果的情况。

附 录 A
用已知界面张力和密度的液体测量毛细管半径
(参考件)

使用未知半径的毛细管,选用表 A1中列出密度及界面张力的液体,并准确测量其最大滴体积。由此体积 V 及表 A1所列毛细管常数 K ,计算最小体积 $V_0 = VK^{\frac{2}{3}}$,再从表 A2读出相应的 $r/V^{\frac{1}{3}}$ 值。由此 $r/V^{\frac{1}{3}}$ 值及测得的最大滴体积 V 计算毛细管半径。

表 A1 若干有机液体与水在20℃时的界面张力 γ 值

有机液体	γ mN/m	密度 ¹⁾ g/cm ³	$\Delta\rho^{2)}$ g/cm ³	$K = \Delta\rho g/\gamma^3$ cm ⁻²
苯	35.0	0.87865	0.11958	3.35

续表 A2

V_0	V/V_0	f	V_1
8.230 6	1.05	0.617 9	2.120 0
9.042 7	1.10	0.623 0	2.249 7
9.960 9	1.15	0.628 0	2.474 4
10.937 3	1.20	0.633 5	2.663 7
(11.882 2)	1.225	(0.635 5)	(2.751 6)
(2.523 9)	(11.590 3)	1.25	(0.632 1)
(2.472 6)	(11.455 4)	1.30	(0.640 1)
(3.103 4)	(12.143 0)	1.35	(0.623 0)
(3.225 1)	(12.225 2)	1.40	(0.603 3)
(3.346 6)	(12.234 7)	1.45	(0.584 7)
(3.463 4)	(12.362 9)	1.50	(0.567 3)
(3.530 9)	(12.434 1)	1.55	(0.551 1)
(3.711 3)	(12.480 2)	1.60	(0.535 2)

注：表中数据均按GB 11985—89中规定的修约规则修约。

续表 A2

$$V_0 = \frac{V}{V_0}$$