

21

世纪  
高等医学院校教材

黄桂宽  
李雪华 主编

# 实用美容化学



科学出版社

58  
1  
2

21世纪高等医学院校教材

# 实用美容化学

黄桂宽 李雪华 主编

科学出版社

2002

## 内 容 简 介

本书共六章,主要分为五个部分:第一部分介绍与化妆品密切相关的化学基本知识和基础理论;第二部分介绍化妆品与皮肤生理;第三部分介绍各类化妆品的原料、主要成分及作用,并有配方实例,还有化妆品的发展趋势和最新科研成果;第四部分介绍如何安全使用化妆品;第五部分是学生实验,介绍如何配制简单而有效的常见美容美发化妆品。

本书理论联系实际,内容新颖,具有科学性和实用性,可作为美容专业大、中专教材和从事美容专业人员的参考书,也可作为学校开展素质教育和开设选修课的优选教材,还是一本综合性的边缘学科的科普读物。

### 图书在版编目(CIP)数据

实用美容化学/黄桂宽主编. -北京:科学出版社,2002. 2

21世纪高等医学院校教材

ISBN 7-03-009733-5

I. 实… II. 黄… III. 化妆品-医学院校-教材

N. TQ658

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第069551号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源 海 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2002年2月第一版 开本:850×1168 1/16

2002年2月第一次印刷 印张:13 1/4

印数:1-5 000 字数:265 000

定 价: 20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

# 序

---

随着现代科学技术的迅猛发展,现代化妆美容学从医学美容及提高人的生命与生活质量的角度出发,已经由人体医学中的皮肤学、微生物学、免疫学及药理学和化学中的物理化学、无机化学、有机化学、天然药物化学、生物化学等多门学科相互渗透融合而成一门综合性学科。黄桂宽教授等结合其长期从事有机化学、医用化学、天然药物化学、美容化学等学科的教学与研究工作的经验,编写了《实用美容化学》一书,经初步教学试用,深受学生欢迎,并获广西高、中等学校同行的赞誉。我以为《实用美容化学》融合了化学、医学和药学等多学科的内容,反映了现代化妆品与化学及美容医学的关系,该书的出版适应了现代人对美的追求和提高生活质量的需要,对美容及化妆品的日常消费和美容师科学安全地使用化妆品有较大的指导作用。

本书内容新颖,理论联系实际,富有科学性、先进性和系统性,突出了实用性。除可作美容专业大、中专学校教材外,也可以在各大、中专学校作素质教育和选修课的教材,可供从事美容专业医生、美容师、化妆品教学工作者和科研人员的参考,或作为广大爱美人员的兴趣读物。

中国化学会理事  
广西化学化工学会理事长

梁宏

2001年6月

# 前 言

---

《实用美容化学》一书作为我校(广西医科大学)医学美容专业大专教材已使用一年,深受学生的好评。为了顺应当前社会持续升温的美容热潮,引导渴望爱美者得到科学的美和健康的美;也为了更好地推动学校的教学改革,扩大学生的知识面和动手能力,我们在此教材的基础上加以修改和充实。

本书融汇了化学、化妆品学、美容医学和药学多学科内容,深入浅出地叙述了化妆品的制作原理、成分作用、安全使用和现代化妆品的发展趋势与最新成果。

本书第二章、第三章由李雪华编写,第四章、第五章由黄桂宽编写,第一章除有机化学的基本知识由黄桂宽编写外,其余内容由李雪华编写。第六章由黄桂宽、李雪华编写。

在编写过程中,黄燕军老师进行了全书的电脑排版工作,宋慧老师做了部分电脑打印和校对工作,龙盛京教授提了很多宝贵建议。在此,对他们的大力支持和帮助,表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,时间紧迫,对这门多学科相互渗透的新学科认识还不够深透,书中难免出现缺点和错误,恳请读者批评指正。

编者

2001年6月

# 目 录

## 序

## 前言

第一章 化妆品化学的基本知识与基础理论 .....	(1)
第一节 溶液 .....	(1)
一、溶液的组成量度 .....	(1)
二、缓冲溶液 .....	(4)
第二节 界面性质与表面活性剂 .....	(13)
一、界面性质——吸附作用 .....	(13)
二、表面活性剂 .....	(15)
第三节 乳化 .....	(20)
一、乳化基本概念 .....	(20)
二、各类型乳化体的制备 .....	(21)
三、增溶 .....	(22)
四、亲水-亲油平衡值——HLB .....	(23)
五、化妆品的基本剂型和乳化剂的应用 .....	(24)
六、乳化技术 .....	(25)
第四节 有机化合物的基本知识 .....	(26)
一、有机化合物的分类 .....	(26)
二、有机化合物的命名 .....	(27)
三、化妆品常用有机化合物的基本性质 .....	(32)
第二章 化妆品与皮肤生理 .....	(42)
第一节 皮肤的结构与生理 .....	(42)
一、皮肤的结构 .....	(42)
二、皮肤的机能 .....	(47)
三、皮肤的类型 .....	(49)
四、皮肤的皮脂膜、pH 值和天然保湿因子(NMF) .....	(50)
五、皮肤的老化 .....	(52)
第二节 皮肤的颜色 .....	(55)
第三节 健康皮肤与化妆品 .....	(56)
一、皮肤的健康 .....	(56)
二、影响皮肤健美的因素 .....	(57)
三、皮肤的保健 .....	(58)

<b>第三章 化妆品原料</b> .....	(61)
<b>第一节 化妆品基本成分及作用</b> .....	(62)
一、油类 .....	(63)
二、粉类 .....	(68)
三、溶剂与水 .....	(72)
四、胶质类 .....	(73)
<b>第二节 化妆品的添加剂</b> .....	(76)
一、抗氧化剂(防氧化剂) .....	(76)
二、防腐剂和防霉剂 .....	(77)
三、保湿剂 .....	(80)
四、表面活性剂(乳化剂) .....	(85)
五、酸、碱、盐类物质 .....	(85)
六、香料 .....	(86)
七、色素 .....	(87)
八、化妆品的营养添加物和疗效化妆品中的活性成分 .....	(88)
<b>第四章 化妆品各论</b> .....	(106)
<b>第一节 护肤类化妆品</b> .....	(106)
一、洁肤化妆品 .....	(106)
二、化妆水 .....	(110)
三、护肤化妆品 .....	(111)
四、防皱抗衰老化妆品 .....	(116)
五、护肤类化妆品的发展趋势 .....	(118)
<b>第二节 发用类化妆品</b> .....	(121)
一、洗发用品 .....	(121)
二、护发用品 .....	(122)
三、整发用品 .....	(126)
四、剃须用品 .....	(128)
五、发用类化妆品的发展趋势 .....	(130)
<b>第三节 美容类化妆品</b> .....	(130)
一、唇膏 .....	(131)
二、胭脂 .....	(132)
三、眉笔 .....	(133)
四、眼影 .....	(134)
五、眼线膏 .....	(134)
六、睫毛膏 .....	(135)
七、指甲油 .....	(136)
八、面膜 .....	(137)

九、香粉类 .....	(139)
十、香水类 .....	(142)
十一、美容类化妆品的发展趋势 .....	(144)
<b>第四节 特殊用途化妆品 .....</b>	<b>(145)</b>
一、育发化妆品 .....	(146)
二、染发化妆品 .....	(147)
三、烫发化妆品 .....	(149)
四、祛斑化妆品 .....	(151)
五、抗粉刺化妆品 .....	(153)
六、抑汗祛臭化妆品 .....	(153)
七、脱毛化妆品 .....	(155)
八、美乳化妆品 .....	(156)
九、健美化妆品 .....	(157)
十、防晒化妆品 .....	(158)
十一、特殊用途化妆品的发展趋势 .....	(159)
<b>第五节 口腔卫生用品 .....</b>	<b>(161)</b>
<b>第六节 化妆品的发展趋势 .....</b>	<b>(163)</b>
<b>第五章 安全使用化妆品 .....</b>	<b>(165)</b>
<b>第一节 化妆品的卫生法规 .....</b>	<b>(165)</b>
一、化妆品卫生标准系列 .....	(165)
二、化妆品卫生监督条例 .....	(166)
三、消费品使用说明化妆品通用标签 .....	(166)
四、化妆品生产企业卫生规范 .....	(167)
五、化妆品卫生规范 .....	(167)
<b>第二节 安全使用化妆品 .....</b>	<b>(169)</b>
一、科学选用化妆品 .....	(169)
二、安全使用化妆品 .....	(171)
三、几种主要化妆品的安全使用 .....	(173)
<b>第三节 化妆品引起的不良反应 .....</b>	<b>(177)</b>
一、引起不良反应的化学成分及其他原因 .....	(177)
二、化妆品引起的皮肤不良反应 .....	(179)
三、化妆品引起的全身性不良反应 .....	(182)
<b>第六章 实验 .....</b>	<b>(184)</b>
<b>实验一 溶液的配制与稀释 .....</b>	<b>(184)</b>
一、实验目的 .....	(184)
二、实验原理 .....	(184)
三、实验器材 .....	(185)



四、实验方法 .....	(186)
五、思考题 .....	(187)
实验二 缓冲溶液 .....	(188)
一、实验目的 .....	(188)
二、实验原理 .....	(188)
三、实验器材 .....	(188)
四、实验方法 .....	(189)
五、思考题 .....	(190)
实验三 胶体性质 .....	(190)
一、实验目的 .....	(190)
二、实验原理 .....	(190)
三、实验器材 .....	(191)
四、实验方法 .....	(192)
五、思考题 .....	(193)
实验四 雪花膏的配制 .....	(193)
一、实验目的 .....	(193)
二、实验原理 .....	(193)
三、实验器材 .....	(194)
四、实验方法 .....	(194)
五、注意事项 .....	(194)
实验五 茶籽洗发香波的配制 .....	(195)
一、实验目的 .....	(195)
二、实验原理 .....	(195)
三、实验器材 .....	(195)
四、实验方法 .....	(196)
五、注意事项 .....	(196)
实验六 护发素的配制 .....	(196)
一、实验目的 .....	(196)
二、实验原理 .....	(196)
三、实验器材 .....	(197)
四、实验方法 .....	(197)
实验七 面膜的配制 .....	(197)
一、实验目的 .....	(197)
二、实验原理 .....	(197)
三、实验器材 .....	(198)
四、实验方法 .....	(198)
参考文献 .....	(199)

# 第一章

## 化妆品化学的基本知识与基础理论

### 第一节 溶液

#### 一、溶液的组成量度

溶液的组成量度就是指一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量。溶液与我们的实际工作和日常生活息息相关。许多化妆用品都是以溶液的形式存在,如营养护肤品以溶液形式存在,则利于人体皮肤的吸收;洗涤用品以溶液的形式存在,利于污渍的去除。但各种用途的溶液都是通过控制不同的溶质含量来达到不同的目的要求。因此,在实际工作中必须明确溶液的组成量度。

##### (一) 物质的量浓度

###### 1. 物质的量( $n_B$ )

物质的量是以摩尔(mol)为计量单位,摩尔是化学上用于衡量物质的量大小的一系统的单位,正如我们衡量质量用公斤(kg)、克(g),衡量物质的长度用米(m)、厘米(cm)、毫米(mm)一样。国际纯粹化学和应用化学协会规定:1mol任何物质所包含的基本单元(如分子、离子、电子或其他粒子)数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 原子数相等。即:

1mol任何物质的量 $=0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 原子数 $=N_A$ (阿伏加德罗常数) $=6.023\times 10^{23}$ 个粒子 $\text{mol}^{-1}$ 。物质的量的单位:摩尔(mol)。

###### 2. 物质的量浓度( $c_B$ )

物质的量的浓度定义为:溶质的物质的量 $n_B$ 除以溶液的体积 $V$ 。即

$$c_B = n_B/V$$

物质的量的浓度国际单位为:  $\text{mol}/\text{m}^3$ , 但由于体积单位较大, 在生物医学上常用单位为:  $\text{mol}/\text{L}$ 、 $\text{mmol}/\text{L}$ 、 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。

**【例 1-1】** 正常人血浆中每 100ml 含  $\text{Na}^+$  326mg、 $\text{HCO}_3^-$  164.7mg、 $\text{Ca}^{2+}$  10mg, 问它们的物质的量浓度( $\text{mmol}/\text{L}$ )各为多少?

$$\begin{aligned}\text{解: } c(\text{Na}^+) &= (326/23)/0.1 = 142 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{HCO}_3^-) &= (174.7/61)/0.1 = 27.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{Ca}^{2+}) &= (10/40)/0.1 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}\end{aligned}$$

## (二) 比例浓度

### 1. 质量分数

溶质的质量与溶液的质量之比称为溶质的质量分数, 用符号  $\omega$  表示:

$$\omega = \text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}$$

质量分数常用的表示方法有质量百分比浓度和质量的百万分比(ppm)浓度:

$$\text{质量百分比浓度} = (\text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}) \times 100\%$$

$$\text{ppm 浓度} = (\text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}) \times 10^6$$

ppm 指一百万份质量的溶液中含溶质的份数。

例如, 100g 硫酸溶液中含有 98g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 其质量分数可表示为  $\omega = 98/100 = 0.98$  或 98%; 1g 溶液中含有  $2.5\mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$  离子, 其浓度可表示为  $2.5 \times 10^{-6}\text{ppm}$ , 指每 1g 水含有  $2.5 \times 10^{-6}\text{g}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  离子或每 1g 水含有  $2.5\mu\text{g}$   $\text{Fe}^{3+}$  离子。

### 2. 质量浓度

溶质的质量与溶液的体积之比称为溶质的质量浓度, 用符号  $\rho$  表示。

$$\rho = m_{\text{溶质}} / V$$

质量浓度中表示质量的单位, 可根据需要采用 kg, g, mg, ng 等, 体积单位一般用 L。

### 3. 体积分数

两种溶液相混合时, 若不考虑体积的变化, 某一组分单独占有的体积与各组分体积总和之比称为体积-体积分数, 用符号  $\varphi$  表示:

$$\varphi = V_i / (V_i + V_j)$$

**【例 1-2】** 3 体积酒精溶解在 1 体积水中, 酒精在此溶液中的体积-体积分数为(设混合后溶液的体积不变)多少?

$$\text{解: } \varphi = V_{\text{酒精}} / (V_{\text{酒精}} + V_{\text{水}}) = 3 / (3 + 1) = 0.75 = 75\%$$

## (三) 摩尔分数(x)

摩尔分数是某物质的物质的量分数的简称, 表示某物质的物质的量与混合物

的物质的量之比,用符号  $x$  表示,它没有单位。设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成,则溶质 B 和溶剂 A 的摩尔分数为

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \quad x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

式中,  $n_B$  表示溶质 B 的物质的量,  $n_A$  表示溶剂 A 的物质的量。将上两式相加可得

$$x_A + x_B = 1$$

#### (四) 质量摩尔浓度 ( $m_B$ )

质量摩尔浓度  $m_B$  定义为:溶质的物质的量除以溶剂的质量  $m_A$  (单位为 kg)。即每 1kg 溶剂中所含溶质的物质的量  $n_B$ , 质量摩尔浓度单位为 mol/kg。

$$m_B = n_B / m_A$$

#### (五) 溶液配制及浓度的有关计算

##### 1. 溶液的制备

制备溶液通常根据溶液的组成量度,首先计算出溶液所需溶质的含量,溶剂的需要量,将溶质溶解在溶剂中,混匀则成所需组成量度的溶液。

##### (1) 溶液的稀释

在实际工作中,常常要把一种浓的溶液配成稀的溶液,或把一种浓溶液和一种稀溶液配成中间浓度的溶液。不管用哪种方法,都需掌握一个原则:稀释前后溶液中溶质的量不变,即  $c_1V_1 = c_2V_2$ ,  $c_1$ 、 $V_1$  代表溶液稀释前的浓度和体积,  $c_2$ 、 $V_2$  代表溶液稀释后的浓度和体积。

##### (2) 浓度的换算

在溶液组成量度的换算中,如果涉及“质量”与“体积”间的换算时,必须通过溶液的密度进行换算。

$$\text{即 } W_{\text{溶液}} = \rho V$$

$$W_{\text{溶质}} = W_{\text{溶液}} \times x\% = \rho \times V \times x\%$$

$$c_{\text{基本单元}} = (\rho \times V \times 1000 \times x\%) / m_{\text{基本单元}}$$

**【例 1-3】** 市售浓硫酸  $\rho = 1.84\text{kg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数为 96%, 计算其物质的量浓度。

$$\text{解: } W_{\text{溶液}} = \rho V \quad W_{\text{溶质}} = W_{\text{溶液}} \times x\% = \rho \times V \times x\%$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = (\rho \times V \times 1000 \times x\%) / m(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$= 1.84 \times 1000 \times 1 \times 96\% / 98 = 18.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**【例 1-4】** 市售浓硫酸  $\rho = 1.84\text{kg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数为 96%, 计算质量摩尔浓度  $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

$$\text{解: } W_A = (1 - 96\%) \rho \times V$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (1.84 \times 1000 \times 1 \times 96\% / 98) / 1.84 \times 1000 \times 1 \times (1 - 96\%) / 98 \\ = 244.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

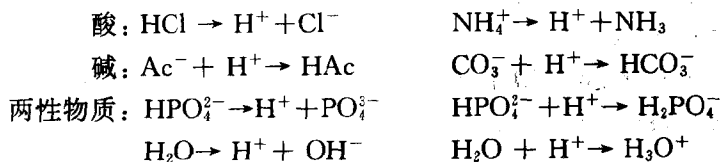
## 二、缓冲溶液

### (一) 酸碱质子理论

人体皮肤对稀酸、稀碱具有一定的缓冲作用,即皮肤在接触稀酸或稀碱性物质后,会很快恢复正常的 pH 值。皮肤的缓冲作用一方面来源于皮肤表面乳酸和氨基酸的两性(和酸或碱中和的两性物质),另一方面是皮肤呼吸所呼出的二氧化碳溶于汗液中所起的缓冲作用。对于健康的人来说,皮肤的中和能力较强,使用碱性化妆品后能很快恢复正常 pH 值。但对开始老化的皮肤、皮肤过敏或湿疹病人,皮肤的中和能力就较弱。制备化妆品时,一是化妆品的 pH 值最好与皮肤或毛发 pH 值相匹配、协调;二是化妆品作为护肤品应具有抵御外界酸、碱性物质的侵蚀即缓冲的作用,因此具有弱酸性而缓冲作用较强的化妆品对皮肤是最合理的。那么,皮肤上的物质或化妆品中的基质是如何起缓冲作用的呢?为了更好地理解缓冲溶液的作用,有必要先了解一下酸碱质子理论。

#### 1. 酸、碱的定义

酸是指凡能给出  $\text{H}^+$  的物质,而凡能接受质子  $\text{H}^+$  的物质为碱,既能接受  $\text{H}^+$  又能给出  $\text{H}^+$  的物质称为两性物质。如下式中的  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_4^+$  能够释放出  $\text{H}^+$ , 所以为酸;  $\text{Ac}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  能接受  $\text{H}^+$ , 所以为碱;  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  即能接受  $\text{H}^+$  又能释放出  $\text{H}^+$ , 所以为两性物质。

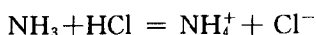
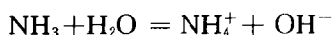
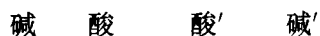
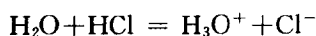


从上面的分析可知,酸、碱即可以是分子,也可以是离子。另外酸给出  $\text{H}^+$  后,会转变为对应的碱,我们把它称之为该酸的共轭碱;而碱接受  $\text{H}^+$  后,会转变为其所对应的酸,我们称其为该碱的共轭酸。也就是说,酸与碱间互为共轭关系,共轭酸碱对间只相差一个质子  $\text{H}^+$ 。

#### 2. 酸与碱的基本关系

(1) 酸与碱间互为共轭关系,共轭酸碱对之间只相差一个  $\text{H}^+$ 。如  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NH}_3$  互为共轭关系,  $\text{NH}_3$  是  $\text{NH}_4^+$  的共轭碱,  $\text{NH}_4^+$  是  $\text{NH}_3$  的共轭酸。

(2) 酸碱间的反应实质就是质子  $\text{H}^+$  在共轭酸碱对间的转移反应。下面我们来看一下酸碱间的反应。



从 HCl 与 H<sub>2</sub>O 反应式可知: H<sub>2</sub>O 接受了 HCl 释出的 H<sup>+</sup>, 转变成了新的酸 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>; 而 HCl 释放出质子 H<sup>+</sup> 后, 转变成了其对应的碱 Cl<sup>-</sup>。同理, NH<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的反应、NH<sub>3</sub> 与 HCl 的反应也一样。所以我们可以说: 酸碱间的反应, 实质就是质子 H<sup>+</sup> 在共轭酸碱对间转移的反应。

(3) 共轭酸与共轭碱的离解常数 K<sub>a</sub> 与 K<sub>b</sub> 的关系与 K<sub>w</sub> 有关, 即

$$K_a K_b = K_w$$

式中, K<sub>w</sub> 为水的离子积常数, 22℃ 时, K<sub>w</sub> = 1 × 10<sup>-14</sup>。

从这个关系式可看出, 同一共轭酸碱对的 K<sub>a</sub> 与 K<sub>b</sub> 互成反比关系, 共轭酸的酸式常数 K<sub>a</sub> 愈大, 则其所对应的共轭碱 K<sub>b</sub> 就愈小, 即共轭酸愈强, 其对应的共轭碱愈弱。如 HCl 在水溶液中是强酸, 其对应的共轭碱 Cl<sup>-</sup> 为弱碱, 因为 HCl 在水溶液中容易释放出 H<sup>+</sup>, 其对应的共轭碱 Cl<sup>-</sup> 在水溶液中就很难接受 H<sup>+</sup> 变为 HCl。此式定量上说明了共轭酸与其共轭碱强度的相对性。

## (二) 水的质子自递平衡和水溶液的 pH 值

### 1. 水的离子积公式

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

式中, K<sub>w</sub> 为水的离子积(常数)。

需要说明的是: 纯水在 22℃ 时, K<sub>w</sub> = 1 × 10<sup>-14</sup>, 所以 [H<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] = 1 × 10<sup>-7</sup> mol · L<sup>-1</sup>; 水的电离为吸热反应, 温度愈高, 水离解作用愈强, K<sub>w</sub> 愈大; 水的离子积公式适用于一切稀水溶液, 如 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液 [H<sup>+</sup>] = 0.1 mol · L<sup>-1</sup>, [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14+1</sup> = 10<sup>-13</sup> mol · L<sup>-1</sup>。

从离子积公式可看出:

$$\text{中性溶液: } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{酸性溶液: } [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{OH}^-]$$

$$\text{碱性溶液: } [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{H}^+]$$

### 2. 水溶液的 pH 值

对于 H<sup>+</sup> 浓度在 1 ~ 10<sup>-14</sup> mol · L<sup>-1</sup> 范围的稀酸、碱性溶液, 为应用方便, 我们常以 H<sup>+</sup> 浓度的负对数来表示, 称为 pH 值。即

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

因此得酸性溶液： $\text{pH} < 7.0$ ，中性溶液： $\text{pH} = 7.0$ ，碱性溶液： $\text{pH} > 7.0$ 。

同时，离子积公式可写成：

$$\text{p}K_w = \text{pOH} + \text{pH} \quad \text{或} \quad \text{p}K_w = 14 = \text{pOH} + \text{pH}$$

只要知道了  $\text{pH}$  值，就可求出  $\text{pOH}$  值。

$\text{pH}$  值概念在美容化学中使用较多，因为人体不同区域的  $\text{pH}$  值不同，如健康皮肤  $\text{pH}$  值在  $4.5 \sim 6.5$  之间，其中干性皮肤  $\text{pH}$  值为  $4.5 \sim 5.0$ 、中性皮肤  $\text{pH}$  值为  $5.0 \sim 5.6$ 、油性皮肤  $\text{pH}$  值为  $5.6 \sim 6.5$ ，则护肤化妆品的  $\text{pH}$  值应与人体皮肤的  $\text{pH}$  值相适应。对化妆品的配制而言，按产品的不同的目的要求（如洗浴、护肤、美容等）、化妆品各成分相互配伍的条件及化妆品中有效成分或活性成分的  $\text{pH}$  值有效的范围不同，所制备的化妆品  $\text{pH}$  值要求不同。

### （三）缓冲溶液

#### 1. 缓冲溶液的定义

许多化学反应及生物体内的许多化学反应，都要求在一定的  $\text{pH}$  值中进行反应。而参加反应的酸性或碱性物质随着反应的进行， $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的量会减少，反应速度会减慢下来，要使反应速度维持恒定，就要做到  $\text{pH}$  值保持不变，要使  $\text{pH}$  值维持不变，就要用到缓冲溶液。又如，人体血浆的  $\text{pH}$  值范围是  $7.35 \sim 7.45$ ，超过  $7.45$  就会引起碱中毒，小于  $7.35$  就会引起酸中毒。在人体的代谢过程中，摄入人体内的有机食物完全氧化会产生碳酸、糖的厌氧分解产生乳酸、不完全氧化会产生乙酰乙酸、 $\beta$ -羟基丁酸等等，然而，这众多的酸性代谢产物的产生并未引起人体体液  $\text{pH}$  值的降低；同样，我们吃进的蔬菜、水果在体内代谢会产生碱性物质，这些碱性产物也同样未导致人体体液  $\text{pH}$  值上升，这些都是因为人体体内存在许多缓冲物质的缘故。人体皮肤能抵御少量稀酸、稀碱侵蚀，也是因为人体皮肤上存在一定量的缓冲物质。

首先来分析一下以下的实验现象：

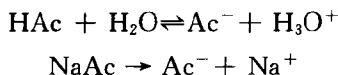
溶液	$\text{pH}$ 广泛指示剂	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 2 滴	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 2 滴
$\text{H}_2\text{O}$	黄色 ( $\text{pH} = 7$ )	红色 ( $\text{pH} < 7$ )	紫色 ( $\text{pH} > 7$ )
$\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	黄色 ( $\text{pH} = 7$ )	黄色不变	黄色不变

向  $\text{pH} = 7.0$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的混合溶液和  $\text{pH} = 7.0$  的纯水溶液中，分别加入  $\text{pH}$  广泛指示剂后，两溶液均为中性，所以溶液均显黄色。接着在上述两组溶液中分别加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  2 滴与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  2 滴，在磷酸盐的混合液中，指示剂颜色未发生变化，说明该溶液  $\text{pH}$  值未发生变化，该溶液具有抵抗少量强酸、强碱侵入而保持溶液  $\text{pH}$  值基本不变的作用，像这种溶液就称为缓冲溶液；而在纯水中，加入 2 滴  $\text{HCl}$  后，颜色由黄色变红色，加入 2 滴  $\text{NaOH}$  后，颜色由

黄色变紫色,即指示剂的颜色均发生了较大的变化,说明该溶液 pH 值发生了变化,该溶液不具有抵抗少量强酸、强碱侵入而保持溶液 pH 值基本不变的作用。

像  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  具有抵抗少量强酸、强碱侵入的作用的物质有许多,如  $\text{HAc-NaAc}$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  等,这些物质实际上就是弱酸或弱碱的共轭酸碱对。像这种能抵抗外来的或本身化学反应中所产生的少量强酸或强碱的侵入,或抵抗适当稀释而保持溶液 pH 值基本不变的溶液称为缓冲溶液。缓冲溶液所具有的抗酸、抗碱、抗稀释作用称为缓冲作用。

以  $\text{HAc-NaAc}$  为例分析缓冲溶液的组成, $\text{HAc}$  为弱酸,在水中存在如下质子转移平衡:

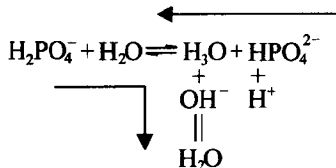


而  $\text{NaAc}$  在水中完全电离,产生大量  $\text{Ac}^-$ ,使  $\text{HAc}$  的离解度减少, $\text{HAc}$  几乎以分子形式存在,也就是说, $\text{HAc}$  几乎等于其原始浓度,因此在这缓冲溶液体系中,同时存在大量的共轭酸  $\text{HAc}$  及共轭碱  $\text{Ac}^-$ ,因此缓冲溶液实际上是由具有足够浓度的弱酸或弱碱及其共轭酸碱对组成。

对于  $\text{HAc-NaAc}$  这样的一对共轭酸碱对也叫缓冲系或缓冲对,其中的共轭酸叫抗碱成分,起抗碱作用,而共轭碱叫抗酸成分,起抗酸作用。

## 2. 缓冲溶液的缓冲作用机制

以  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$  为例来说明缓冲液的缓冲作用机制。从缓冲液的组成可知,缓冲液是由具有足够浓度的抗酸、抗碱成分组成,在溶液中它们存在如下的平衡:



加入少量  $\text{OH}^-$ ,溶液中质子  $\text{H}^+$  就会与之结合而转化成水,被消耗掉的那部分质子  $\text{H}^+$  由抗碱成分  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  通过质子  $\text{H}^+$  的转移而加以补充,平衡向右移,从而维持了溶液 pH 值基本不变。

加入少量  $\text{H}^+$ ,溶液中抗酸成分  $\text{HPO}_4^{2-}$  就会与之结合,转化为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,使平衡向左移动,从而消耗掉了侵入的那部分质子  $\text{H}^+$ ,维持了溶液 pH 值的基本不变。

从以上的分析可知,缓冲溶液是通过质子  $\text{H}^+$  在共轭酸碱对间的转移来达到缓冲作用的。

## 3. 缓冲溶液 pH 值的计算

缓冲溶液 pH 值的计算是通过 Henderson-Hasselbach 公式来进行计算的。设缓冲对为  $\text{HB-B}^-$ ,  $c_{\text{B}^-}$  为共轭碱  $\text{B}^-$  的浓度,  $c_{\text{HB}}$  为共轭酸  $\text{HB}$  的浓度,则缓冲溶液的计算公式为

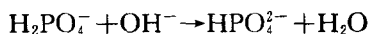


$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg(c_B/c_{\text{HB}})$$

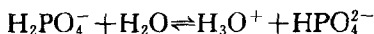
从以上公式可知,缓冲液 pH 值主要取决于弱酸的离解常数  $K_a$  ( $[B^-]/[HB]$  在对数内,影响没有  $\text{p}K_a$  大),而  $K_a$  受温度的影响,即:缓冲液 pH 值受温度的影响,对要求比较严格的缓冲液,还要考虑温度系数;当  $\text{p}K_a$  一定时,pH 值与  $[B^-]/[HB]$  比值有关。当  $[B^-]/[HB]=1$  时, $\text{pH}=\text{p}K_a$ ;当我们用适量水稀释缓冲液时,由于  $B^-$  与  $HB$  受到同等程度的稀释, $[B^-]/[HB]$  比值基本不变,因而缓冲溶液 pH 值基本保持不变,所以缓冲溶液具有抵抗适当稀释的作用。

**【例 1-5】**  $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$  与  $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  各 50ml 混合成缓冲液,假定混合溶液的体积为 100ml,求此缓冲液的 pH 值。

解:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{NaOH}$  混合后会发生化学反应



过量的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  与反应产物  $\text{HPO}_4^{2-}$  可组成缓冲液,



未反应前

$$c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{0.10 \times 50}{100} = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0.05 \times 50}{100} = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

反应后,NaOH 为不足量,全部转化为  $\text{HPO}_4^{2-}$

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.05 - 0.025 = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将  $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  和  $c(\text{HPO}_4^{2-})$  代入 Henderson-Hasselbach 公式得

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7.21 + \lg \frac{0.025}{0.025} = 7.21$$

#### 4. 缓冲作用能力的影响因素及缓冲溶液的配制

缓冲溶液具有缓冲作用,而缓冲作用能力的大小与共轭酸(抗碱成分)和共轭碱(抗酸成分)浓度有关。通常缓冲溶液的缓冲作用能力大小与下列因素有关:

(1) 当缓冲比  $c_B/c_{\text{HB}}$  一定时,缓冲溶液的总浓度  $c_{\text{总}}$  ( $c_{\text{总}} = c_{\text{HB}} + c_{B^-}$ ) 愈大,则缓冲作用能力愈大。原因是  $c_{\text{总}}$  愈大,则溶液中的抗酸、抗碱成分愈多,缓冲容量愈大,但也并不是  $c_{\text{总}}$  无限大,缓冲作用能力也无限大,因为随  $c_{\text{总}}$  增大,溶液中离子相互影响越大,反而使缓冲作用能力变小。通常  $c_{\text{总}}$  在  $0.05 \sim 0.2\text{mol/L}$  之间。

(2) 当  $c_{\text{总}}$  一定时,缓冲比  $c_B/c_{\text{HB}}$  愈趋向于 1,缓冲作用能力愈大,当缓冲比等于 1 时,缓冲作用能力达极大值。

(3) 从以上的分析看出,缓冲溶液要有效地发挥其缓冲作用,抗酸、抗碱成分必须达到一定的量。通常要求缓冲比需处于  $1:10 \sim 10:1$  之间,或  $\text{pH} = \text{p}K_a + 1$