

# 洗涤剂 工业化学分析

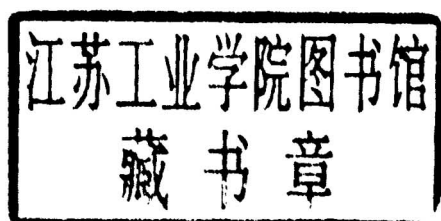
日用化学工业科技情报服务站

# 洗涤剂工业化学分析

R. M. 凱萊 編

(美 Colgate—Palmolive Co. )

山西日用化工科学研究所分析室譯



日用化学工业科技情报服务站

一九七二年十一月

# 毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

我国人民应该有一个远大的规划，要在几十年内，努力改变我国在经济上和科学文化上的落后状态，迅速达到世界上的先进水平。

古为今用，洋为中用。

## 内 容 提 要

本文为《工业化学分析大全》一书中有关洗涤剂的部分，文中在簡短回顾了洗涤剂工业的发展和现状后，主要介绍了洗涤剂的工业分析方法。在扼要叙述了取样、分离洗涤剂产品和组分的鉴别后，分别叙述表面活性剂和其它组分的詳細測定方法；以及洗涤剂性质和特性的測定。

本文可供从事洗涤剂、及有关原料和助剂生产、科研、教学和分析工作的工作人员和公共卫生檢驗人員参考。

譯自 ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL  
CHEMICAL ANALYSIS, Vol.11, (F.D.  
Snell, I. S. Ettre, ed.) pp. 322-406.  
Interscience, 1971。

## 译 者 的 话

1. 本文原来是为我們自己的工作需要而选譯的。由于目前国内全面叙述洗涤剂系统分析的資料不多，故予全文翻譯，供有关单位的工作人員参考。

2. 原文中各項分析程序，大多是从各方面刊載的資料汇集起来，如許多程序是取自美国材料檢驗学会（ASTM）和美国油脂化学家协会（AOCS）等的标准方法或暫行方法。原文刊載于1971年出版的《工业化学分析大全》第11卷上，材料內容絕大部分截止于1968年，文后附有参考資料九十九篇。

3. 原文沒有分章节，也沒有目录；在分析程序上互相引用时，都是注參閱第几頁字样。为了便于讀者了解所包含的內容，也为了便于查閱，我們为本文編了目录；还补充了个别的标题，并为每个标题編了号。在譯文間互相引用时，一律注明參閱某某编号。

4. 原文中表面与界面张力一节（5-5节）沒有程序，仅說明在《工业化学分析大全》第3卷第587-591頁上已有刊載。我們摘譯了1966年ASTM第22部分ASTM D1331-56（1965），加在該节內，还附了鉑环法測表面张力的校正因子（F）表。

5. 原文中的一部分是用公制（cgs制），但也有一部分又沿用英制，造成混亂。我們把英制部分一律改为公制，只有极个别的地方除外。原文中还有一些錯誤和不妥处，凡我們发现的都給以指出或作了修正。原文中使用的某些專門仪器和試剂，原注有它們的来源，我們部分作了刪減。

6. 关于譯名，我們尽可能采用科学出版社的《英汉化学化工词汇》的词汇。有一些专业名詞，由于洗涤剂行业还没有統一名称，由我們自拟了认为較合适的名称。

7. 限于我們的实践和文字水平，加上本文是在短期内匆忙譯成的，錯漏之处，希讀者指正。

譯 者 一九七二年九月

# 目 录

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| 一、概述.....                 | ( 1 )  |
| 1—1 洗涤剂配制品.....           | ( 3 )  |
| 二、分析方法.....               | ( 4 )  |
| 2—1 取样.....               | ( 4 )  |
| 2—2 分离.....               | ( 5 )  |
| 2—3 組分的鑑別.....            | ( 6 )  |
| 2—3—1 表面活性剂的化学试验.....     | ( 6 )  |
| 2—3—2 紅外光谱.....           | ( 6 )  |
| 2—3—3 气相色谱及預脫磺.....       | ( 7 )  |
| 2—3—4 X 射綫衍射.....         | ( 11 ) |
| 2—3—5 非表面活性剂組成的杂項试验.....  | ( 12 ) |
| 三、表面活性剂的測定.....           | ( 13 ) |
| 3—1 总的有机活性組份.....         | ( 13 ) |
| 3—2 阴离子型洗涤剂.....          | ( 14 ) |
| 3—2—1 分子量的初步測定.....       | ( 14 ) |
| 3—2—2 用阳离子型表面活性剂滴定.....   | ( 14 ) |
| 3—2—3 试样的滴定.....          | ( 15 ) |
| 3—2—4 胺絡合方法.....          | ( 16 ) |
| 3—2—5 低含量的阴离子型洗涤剂的測定..... | ( 16 ) |
| 3—3 烷基芳基磺酸盐的測定.....       | ( 20 ) |
| 3—3—1 烷基芳基磺酸盐的自动測定.....   | ( 20 ) |

|                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| 3—3—2 存在短烷鏈磺酸盐时，測定烷基芳基磺酸盐····· | ( 21 )        |
| 3—4 脂肪醇硫酸盐的測定·····             | ( 22 )        |
| 3—4—1 脂肪醇的分布和分子量·····          | ( 22 )        |
| 3—5 阳离子型洗滌剂·····               | ( 23 )        |
| 3—5—1 氧化胺·····                 | ( 24 )        |
| 3—6 非离子型洗滌剂·····               | ( 25 )        |
| <b>四、非表面活性剂組分的測定·····</b>      | <b>( 26 )</b> |
| 4—1 磨料·····                    | ( 26 )        |
| 4—2 氨·····                     | ( 26 )        |
| 4—3 碳酸盐·····                   | ( 27 )        |
| 4—4 羧甲基纖維素·····                | ( 29 )        |
| 4—5 氯化物和有效氯·····               | ( 30 )        |
| 4—6 酶·····                     | ( 31 )        |
| 4—7 乙醇和异丙醇·····                | ( 33 )        |
| 4—8 乙二胺四乙酸 ( EDTA ) ·····      | ( 35 )        |
| 4—9 脂肪酸·····                   | ( 35 )        |
| 4—10 甘油·····                   | ( 41 )        |
| 4—11 增溶剂·····                  | ( 41 )        |
| 4—12 金属杂质·····                 | ( 42 )        |
| 4—13 中性油 ( 游离油 ) 和脂肪醇·····     | ( 43 )        |
| 4—14 过硼酸盐·····                 | ( 44 )        |
| 4—15 磷酸盐·····                  | ( 44 )        |
| 4—15—1 总磷的自动測定方法·····          | ( 45 )        |
| 4—15—2 总磷的重量測定法·····           | ( 46 )        |
| 4—15—3 个别磷酸盐的自动測定方法·····       | ( 47 )        |

|                          |               |
|--------------------------|---------------|
| 4—15—4 正和焦磷酸盐的人工测定法····· | ( 50 )        |
| 4—16 硅酸盐·····            | ( 53 )        |
| 4—17 总固体·····            | ( 53 )        |
| 4—18 蒸汽可馏物·····          | ( 54 )        |
| 4—19 硫酸盐·····            | ( 55 )        |
| 4—20 水·····              | ( 55 )        |
| <b>五、性质的测定·····</b>      | <b>( 57 )</b> |
| 5—1 非离子型洗涤剂的浊点·····      | ( 57 )        |
| 5—2 粉状洗涤剂的密度·····        | ( 57 )        |
| 5—3 粉状洗涤剂的颗粒大小·····      | ( 58 )        |
| 5—4 pH 和碱度·····          | ( 58 )        |
| 5—5 表面和界面张力·····         | ( 59 )        |
| 5—6 粘度·····              | ( 65 )        |
| <b>六、特性试验·····</b>       | <b>( 66 )</b> |
| 6—1 洗碟效能的评价·····         | ( 66 )        |
| 6—2 去污评价·····            | ( 67 )        |
| 6—3 泡沫试验·····            | ( 68 )        |
| 6—4 润湿试验·····            | ( 71 )        |
| 6—5 对搪瓷的腐蚀效应·····        | ( 73 )        |
| 6—6 烷基芳基磺酸盐的生物降解度·····   | ( 75 )        |
| <b>七、参考资料·····</b>       | <b>( 79 )</b> |

## 一、概 述

洗涤剂是一种合成的表面活性剂，它的性能近似于肥皂，它能使油脂乳化，并使污垢保持悬浮状态。这个术语用来叙述洗涤剂的基质（或表面活性剂）和洗涤剂制品，后者是洗涤剂基质同其它强化清洗性能的物质所组成的混合物。不同类型洗涤剂基质列述如下。

阴离子型洗涤剂——在溶液中能产生荷阴电的胶态离子；

阳离子型洗涤剂——在溶液中能产生荷阳电的胶态离子；

非离子型洗涤剂——在溶液中能产生电中性的胶态颗粒；

两性型洗涤剂——在溶液中能产生荷阳电和荷阴电的胶态离子；

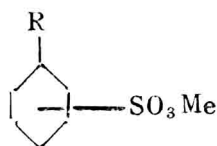
无机碱洗涤剂——具有洗涤性能的水溶性的无机碱或碱式盐。

早期的洗涤剂是为了克服在纺织工业上肥皂所遇到的一些缺点而发展起来的，为此目的生产出的第一个洗涤剂是一种磺化油。在1914到1918年，德国化学家研究出一种烷基萘磺酸盐作为肥皂的代替物。尽管在1940年以前已经有了其它类型的洗涤剂，但是肥皂仍然是主要的洗涤物料，洗涤剂的使用还是很有限的。从1940到1945年，洗涤剂在德国得到了进一步发展，战后不久，在美国市场上也有少数几种洗涤剂在有限的范围内出现。自从采用了由支链的内烯四聚物和苯缩合而成的十二烷基苯，即取得很大发展；这种缩合物磺化后得到的洗涤剂无论在价格上或在性能上都能与肥皂竞争。经过进一步的研究，用 $C_{12}$ 和 $C_{18}$ 的内烯聚合物的混合物生产的十三烷基苯也产生了。在这期间，还有了若干种其它洗涤剂，它们是脂肪醇硫酸盐，半磺酸甲酯衍生物，椰子油单甘油酯。从1950到1960年，洗涤剂工业迅速发展起来，洗涤剂逐渐取代了肥皂。又有了非离子型洗涤剂，在很多不同的产品中它们得到广泛的应用。近些年来，由于洗涤剂污染河流和污水处理站，社会舆论导致了可被生物降解的直链烷基芳基磺酸盐的发展。

关于洗涤剂的制备、性质、一般工艺和分析的进一步情况可在一般参考资料中找到（1~6）。

**阴离子型洗涤剂** 阴离子型洗涤剂大量地用于洗涤剂的配制，它比其它各类型洗涤剂都用得多。常见的阴离子型产品部分列举如下：烷基芳基磺酸盐，脂肪醇硫酸盐，聚氧乙烯脂肪醇硫酸盐，硫酸化烷基萘环氧乙烷缩合物，烷基醚硫酸盐，烷基芳基聚氧乙烯磺酸盐，硫酸化椰子油单甘油酯，脂肪酸酐的缩合物，脂肪酸的缩合物和磺酸化的脂肪甾。在现有的许多阴离子型产品中有两种类型在使用上佔主要地位，它们是烷基芳基磺酸盐和脂肪醇硫酸盐。

烷基芳基磺酸盐是由 $SO_3$ 或发烟硫酸磺化烷基苯而制得，后者是洗涤剂工业很重要的原料。它是用 $C_{12} \sim C_{18}$ 直链烃类氯化或裂解生成一种中间产物，然后同苯反应而生成烷基苯。这种物料经过磺化、中和就得到阴离子磺酸盐的基质，它含有不同量的无机硫酸盐和游离油。这种物料通常用如下分子式表示：



式中R是烷基侧链，Me是在中和阶段引入的金属离子。中和能用氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化镁、三乙醇胺或任何所需的碱来达到。烷基芳基磺酸盐大量地被用作家用洗涤剂 and 多种工业清洗剂的配方组分。

脂肪醇硫酸盐是由长链脂肪醇与发烟硫酸或三氧化硫硫酸化制成。脂肪醇可以是合成的或用椰子油或牛油制造。反应混合物用氢氧化钠、氢氧化钾或三乙醇胺这类碱来中和，生成的产物通常是一种含有中和生成的盐类和少量未反应醇的浆状物。

脂肪醇硫酸盐用分子式 $ROSO_3Me$ 表达，式中RO来自长链醇，而Me是来自中和用的碱。这种物料应用于许多配方，包括洗发液和牙膏。它也和烷基芳基磺酸盐及非离子型洗涤剂合用于若干家用洗涤剂产品中。

**阳离子型洗涤剂** 阳离子型洗涤剂的特征是在水溶液中亲油基团是荷阳电的。这一类洗涤剂极大部分是由季胺化合物和长链胺的盐类构成的。这类化合物原来叫做“反肥皂”，因为它们的长链离子所带电荷的符号与肥皂不同。

阳离子型洗涤剂一般很少应用，除非作为洗衣用洗涤剂中的泡沫控制剂，因为它在性能上同阴离子洗涤剂是不相协调的。在特殊配方中，它们和非离子型洗涤剂结合起来应用。季胺化合物具有杀菌的性质，所以可以应用于许多消毒剂或杀菌剂。阳离子型也用作织物软化剂和调理剂并作为毛发漂洗剂的活性组分。这种类型的常用化合物：烷基二甲基苄基氯化铵，鲸蜡基三甲基氯化铵，二烷基二甲基氯化铵，二异丁苯氧乙氧基乙基二甲基苄基氯化铵，甲基十二烷基三甲基氯化铵，羟乙基化的脂肪胺，烷基甲异噻啉氯，鲸蜡基吡啶氯和氧化胺。

**非离子型洗涤剂** 非离子型洗涤剂近年来在经济上的重要性有显著增加，这种发展是由于它的成本不断降低、应用范围较广及可被用于许多配方品种。尽管在泡沫力或泡沫稳定性上与阴离子洗涤剂不能恰好比较，但它们单独或者与阴离子、阳离子洗涤剂一起却有很多用处。非离子型洗涤剂包括如下：脂肪基酰基醇酰胺，脂肪醇的聚氧乙烯醚，烷基酚的聚氧乙烯醚，聚氧乙烯化的脂肪酸酯，聚氧乙烯化的脂肪基酰基醇酰胺，山梨醇、甘露醇和糖醇的多羟基酯和环氧乙烷、环氧丙烷的嵌段聚合物。

环氧乙烷型产品应用得很广泛。脂肪基酰基醇酰胺大量地用于家用洗涤剂配方中，它们的主要作用是作为泡沫增效剂。聚氧乙烯化的脂肪醇用来控制洗衣用洗涤剂的泡沫。非离子型洗涤剂的工业用途包括洗毛、金属表面的清洗、染色、鞣革和退浆。

**两性型洗涤剂** 两性型洗涤剂的分子具有酸性和碱性两种功能。在等电点时，分子具有两性离子的结构，加进酸或碱后便形成表面活性的阳离子或阴离子。这类型的化合物主要是同其它洗涤剂结合使用。典型的例子为氨基酸，脂肪酸酰胺基内二甲基氨基醋酸和蛋白质脂肪酸的缩合物。

**无机碱洗涤剂** 若干无机碱的盐类被用作洗涤剂，因为它们的水溶液有助于除去污

脏。尽管这些物料很少作为商品洗涤剂出售。但是在很多洗涤剂的配方中它们是一种有价值的碱性助剂，参考资料 7 概括了下列化合物的分析：烧碱 $\text{NaOH}$ ，纯碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，洗涤剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，改性碱（倍半碳酸盐） $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，碳酸氢钠 $\text{NaHCO}_3$ ，偏硅酸钠 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ，磷酸三钠 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，焦磷酸钠 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，三聚磷酸钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，焦磷酸钾 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

### 1—1 洗涤剂配制品

大量的洗涤剂产品专门供家用和工业用。这里讨论最常用的洗涤剂类型。

**高泡沫强效型洗衣粉和洗衣液** 一般用于家庭洗衣的产品，配入10~20%洗涤剂基质通常为烷基芳基磺酸盐或脂肪醇硫酸盐组成，或两者的混合物；一般加多至10%的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 以防止洗衣机部件的腐蚀；主要助剂为三聚磷酸钠、焦磷酸钠或二者的混合物，加入量为35~50%；通常加0.5~1.0%羧甲基纤维素作为抗沉积剂；硫酸钠几乎总是存在的，它是洗涤剂基质的副产品；在配方中的其余组成可以是光学增白剂、香料、螯合剂和染料。这种产品的水溶液呈碱性( $\text{pH} = 9 \sim 10$ )。液体产品含有同粉状产品相似的主要组成，少量的增稠剂如甲基纤维素在这些液体产品中是必定存在的。

**低泡沫强效型洗衣粉或洗衣液** 用阴离子型洗涤剂配成这种类型的产品，加进少量的非离子型洗涤剂控制泡沫；液体和粉状产品的区别主要是含水量的不同，但是粉状产品还包含多量的填充物，如 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ；洗衣粉和洗衣液都用同样的磷酸盐和硅酸盐助剂，象上述高泡沫产品那样。

**洗碟产品** 洗碟产品大多是液体的，其配方中用约50%的水和5~10%的乙醇。活性组分系统通常是复杂的，随厂商有很大不同。大多数产品含有阴离子和非离子型洗涤剂的混合物，加上泡沫助剂如脂肪醇乙醇胺。长链羟乙基化的硫酸铵盐和烷基芳基磺酸盐为最常用的阴离子洗涤剂。许多产品中含有如二甲苯磺酸盐的增溶剂和少量的遮光剂。这些产品为中性( $\text{pH} = 6 \sim 7$ )，被认为“对手是安全的”。

近年来，自动洗碟用的产品的销售量有很大增长。这些产品必定配有大量的碳酸钠、三聚磷酸盐和硅酸盐；并配有含量为1~4%的非离子型洗涤剂；氯给予体用来提供有效氯，含量为0.5~1.0%； $\text{pH}$ 通常在10~12。

**窗清洗剂、地板和瓷的清洗剂及全能液体洗涤剂** 这类型的产品是用来清洗硬表面的，这三种类型洗涤剂的组分很不相同。窗清洗剂的配方中有大量的水(90%)，有些含少量的乙醇，通常有少量的非离子型洗涤剂和氢氧化铵。这类型产品的大多数也含有合成的乙二醇衍生物，例如乙二醇单丁基醚。有些制造商提供一种通常是蓝色的清彻液体，将它装在压力喷射的容器内；有些制造商提供一种气溶胶泡沫喷射器。

地板和瓷的清洗剂为碱性的无机碱式磷酸盐、硅酸盐和碳酸盐的机械混合物，通常加进小于1%的非离子型洗涤剂。

一般的家用全能清洗剂为液体产品，许多牌号中含有氨。不同的厂商配方也不同，但是它们都是碱性，都含有焦磷酸盐和低分子量的芳基磺酸盐；通常有非离子型洗涤剂。

**粉状清洗剂（即去污粉）** 这种清洗剂是专门配制用于清洗瓷器和搪瓷的表面，它

含有大量磨料，少量磷酸盐和约 1 ~ 3 % 阴离子型洗涤剂。主要为烷基芳基磷酸盐，几乎所有的清洗剂都含有少量的氯漂白剂。

**加酶洗涤剂** 最新进入洗涤剂市场的为可除掉污渍的加酶洗涤剂。现在出售的有两种类型：予浸泡品种在清洗前须浸泡较长时间，以通过酶的作用除去污渍；正规型与通常的洗涤操作一样，是依据在正常的洗涤循环时间内能除去污渍。多达 1 % 的酶存在于这些产品中。

**洗衣漂白剂** 洗衣漂白剂为粉状产品，它是在漂白剂中加入少量阴离子洗涤剂和磷酸盐而制成。通常应用的含氧漂白剂例如单过硫酸钾；然而，有些产品中含有有机氯型漂白剂。这类型的产品可以同含次氯酸钠碱溶液的液体氯漂白剂直接竞争。

**家用特制品** 这类产品包括为了特殊家用目的而设计的许多种产品：地毯清洗剂、烘箱清洗剂、斑点除去剂、洗整剂、精致织品洗涤剂。

**盥洗用品** 有三类盥洗用品可以列为洗涤剂，因为它们是用来除去污垢的。这三类是：洗发液、牙膏和洗涤剂香皂。洗发液采用不同范围的阴离子型和非离子型洗涤剂。不同的厂商配方也有很大的不同，销售的产品有液体的、胶冻状的、霜状的、乳状的。牙膏含有少于 5 % 的洗涤剂，最常用的是阴离子型的月桂醇硫酸钠和月桂酰肌氨酸钠。产品中还含有水、磨料、甘油或山梨醇和香料。洗涤剂香皂能和普通香皂竞争，主要是它特别适用于硬水地区，有些产品实际上是由肥皂和阴离子洗涤剂配成的。

**工业洗涤剂** 这一类包括的产品范围很广，它是为专门用途的工业清洗而设计的，以散装出售，例如汽车清洗剂、飞机清洗剂、大规模洗衣房的洗涤剂、无水洗手剂、干洗剂等。

## 二、分析方法

这里叙述的方法一般适用于洗涤剂基质和以洗涤剂基质配制的产品（除有标注的外）。因为各种表面活性剂的组成是很多的，因此不可能有单一的能够鉴别并测定每一种组分的分析方法。参考资料 5 和 8 对解决特殊的问题有用。

### 2-1 取 样

大多数洗涤剂基质是做成浆状的。用坚实的刮勺，或在一个带有中速搅拌器的混和器内把料浆充分混和，并在同一时间内称取所有试样。对很快分层的料浆，代表性的试样应在搅拌时，最好在电动搅拌下取样。取浆状样品时，重要的是要小心避免取样时水份的损失。

液体洗涤剂产品通常是很均匀的，但在取样前仍应很好地摇匀。经过喷雾干燥的洗涤剂产品也是很均匀的，这类产品在分析前应当移至一个密闭的缸内。若试样中含有多种颜色的颗粒时，应当研细。

有些产品，如加酶洗涤剂和很多工业清洗剂，是一种机械混合物；研磨分析的试样应在混合器中于短时间内完成。必须小心地练习控制研磨时间，以减少水份损失。倘若

收到这种产品的散装试样时，应当通过一个多槽分样器来减少样品，直到获得有代表性的分析所需量。这种工具见图 1 ( 9 )。分样器有一个装在架上的金属盒，盒中分成等

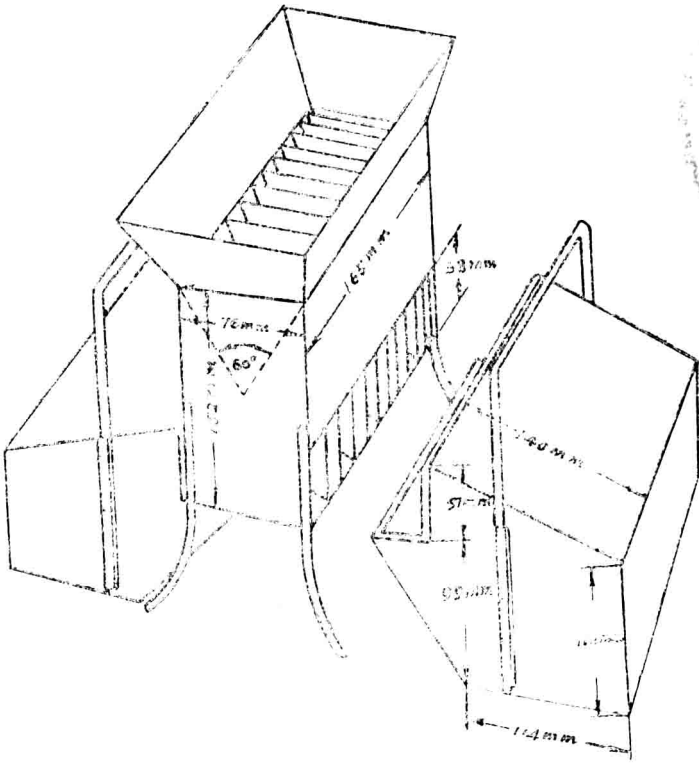


图 1 多槽分样器

宽的平行小室，小室的底部交替倾斜于盒的两对边，与水平的夹角约为  $60^{\circ}$ 。两边下部的斜槽未加盖，可让试样放出。一共用三个容器，两个放在盒的两对边，一个装需分的试样。为防止灰尘，容器的顶部是盖着的。试样均匀地倒入盒中，每一边容器各收集一半。筛去一只容器的试样。这个操作重复进行。直到做完所有试样；将代表总样品半数的组分合起来，再重复操作，直到试样减少到所需要的量。

## 2—2 分 离

为了鉴别洗涤剂基质和洗涤剂制品中的表面活性剂、分离是必要的。下面给出的方法 ( 10~12 ) 可适用于大多数目的。它涉及到用乙醇萃取阴离子、阳离子和非离子洗涤剂。无机碱性洗涤剂留在乙醇不溶组分中，经过分离的洗涤剂应予净化，分离和净化操作叙述如下：

### 程 序

称取含有 4 ~ 5 克洗涤剂的试样，并移入一 600 毫升烧杯中。对含水量高的液体试样，在称样后应蒸发到膏状的稠度；试样若有大量含水碱式盐，则在称样后于  $105^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 1 小时。以 300~350 毫升热乙醇加至试样中，盖一表面皿，在蒸

蒸汽浴上加热約  $1\frac{1}{2}$  小时, 并不时攪拌。从蒸汽浴上移走烧杯, 让不溶物沉积。加入

酚酞指示剂2滴, 倘若溶液呈粉紅色, 則用不超过1毫升的  $1N H_2SO_4$  中和; 倘若必要, 为使不超过1毫升的限度, 可用較浓的硫酸溶液; 在进行分离前再用  $0.1N NaOH$  溶液使此溶液恰好呈碱性。倘若溶液原来就是酸性, 則用  $NaOH$  的乙醇溶液中和至酚酞的終点。傾出乙醇溶液, 使通过一合适的滤器, 应尽可能把不溶物留在烧杯中。收集清滤液于一合适的烧瓶或烧杯中。加50毫升热乙醇于残留物的烧杯中, 并在电热板上加热至沸, 然后让不溶物沉积, 并如前傾出乙醇溶液使通过滤器。用另一50毫升的乙醇重复萃取不溶物。

于蒸汽浴上蒸发合并的滤液至干。加50毫升1:1 的内酮—乙醚至残留物中, 在蒸汽浴上边攪拌边加温, 过滤溶液, 并收集滤液于一50毫升烧杯中, 在蒸汽浴上蒸发滤液至干, 并于  $105 \pm 2^\circ C$  下干燥残留物。这个組分代表试样中乙醇可溶的活性物。

## 2—3 組分的鉴别

### 2—3—1 表面活性剂的化学試驗

将按照2—2叙述的程序所得的乙醇可溶組分溶解于水中, 并进行阴离子型、阳离子型、非离子型洗涤剂的試驗。

#### 程 序

**阴离子型洗涤剂的試驗** 配制次甲基蓝试剂: 加50克  $Na_2SO_4$  和6.8毫升浓硫酸至30毫升0.1%次甲基蓝溶液中, 并用水稀释至1升。将已經分离的乙醇可溶組分配成1%的水溶液, 将这个溶液5毫升和25毫升次甲基蓝试液及10毫升氯仿搖匀, 在氯仿层中呈現蓝色表明有阴离子型洗涤剂存在。

**阳离子型洗涤剂的試驗** 配制溴酚蓝溶液: 混合7.5毫升0.2N的醋酸钠、93毫升0.2N的醋酸和2毫升0.1%的溴酚蓝乙醇溶液。加5滴試驗溶液至10毫升溴酚蓝试剂中, 呈天蓝色表明有阳离子型洗涤剂存在。

**非离子型洗涤剂的試驗** 倘若有阴离子或有阳离子型洗涤剂存在, 必須在試驗非离子型洗涤剂前把它们除去。这可按下述方式进行: 溶解一部分經過分离的乙醇可溶組分于乙醇中, 加入一湯匙的混合床的离子交换树脂, 用电磁攪拌器攪拌30分钟。将溶液过滤并蒸去乙醇。

已經处理的乙醇可溶組分配成1%的水溶液。将此溶液10毫升加至10毫升氯仿和20毫升六硫氰基鉻酸铵试剂中, 在氯仿层中呈黄色表明有非离子型洗涤剂存在。

六硫氰基鉻酸铵试剂的配制: 将200克硫氰酸铵和30克硝酸鉻于1升水中搖匀。

合成洗涤剂的化学分离和鉴别的其它方法見参考資料13和14。

### 2—3—2 紅外光譜法

作为定性測定的湿态化学方法大多数为紅外光谱法所代替 (15, 16)。表面活性剂

的鉴别是基于对特定功能团存在有紅外吸收带。乙醇可溶物首先按照 2—2 的程序进行分离, 尽可能直接从夹在岩盐片間的试样薄膜上获得有机物的紅外光谱, 记录光谱于 2~15 微米間。倘若光谱图在最强吸收区域有 10~30% 的透射率, 則这个薄膜被认为是滿意的。倘若试样由于物理性质关系不能直接作成薄膜, 光谱图可从矿物油糊获得。矿物油糊是加 2~3 滴矿物油于少量试样中, 在瑪瑙研钵中研磨至少 5 分钟而制成。它应当是很細的糖浆状分散体, 能用作岩盐片間的薄膜。倘若试样是干的粉状的, 可应用溴化钾压片法。将试样充分地研磨以防止射线的衍射, 大約一份试样加到 19 份干的粉状溴化钾中。压片是在室溫下真空中于 10~30 吨/吋<sup>2</sup> 的压力下形成, 光谱记录于 2~15 微米。观察每一特征吸收带的波长位置, 用表 1 (17) 的数据或其它适当的資料将吸收带按功能团加以鉴别。所含的表面活性剂类型可以同已知标准试样获得的特定功能团的光谱图相比較来鉴别, 也可參閱資料 18。

2—3—3 气相色谱及預脫磷

烷基芳基磷酸盐脫磷回收烷基苯可用磷酸实现 (19, 20)。这个技术也用来分解大多数阴离子型洗涤剂, 使变成相应的回收油。这是将表面活性剂和磷酸混合物在 200~215℃ 下蒸汽提  $\frac{1}{2}$  ~ 2 小时。其程序如下, 本法仅适用于直鏈的烷基苯类物料。

程 序

装置仪器如图 2。将含有約 5 克活性組分的试样加于一 500 毫升圓底烧瓶中, 并加沸石和 200 毫升磷酸 (沸点 250℃)。加 2 毫升水于阱中, 联接如图。加热烧瓶至开始沸騰, 这时, 阱 (图 3) 中加水使溢流通过冷凝器的頂部。調节加热速率和回流水使温度保持在 214±2℃, 回流 90~120 分钟。冷却 15 分钟。放出阱中的水, 使油状蒸馏物到 2 毫升的刻度线处, 加 2 毫升的己烷使油溶解, 并用滴管移出己烷层, 在蒸汽浴上蒸发己烷。

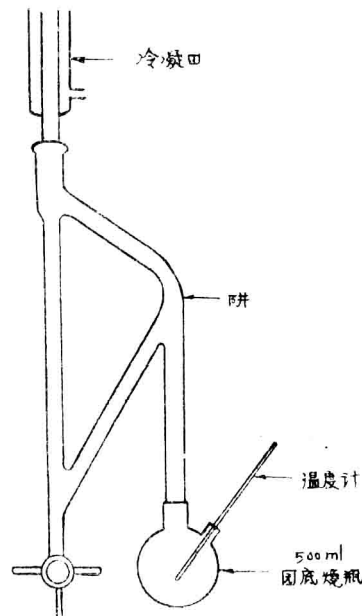


图 2 脫磷仪器装置

为了测定基本的洗涤剂組分, 残留物能在质谱仪上 (21, 22) 或在气相色谱仪 上 进行分析。对气相色谱分析, 建議如下条件:

- 柱 管 45.8 米 × 0.25 毫米內径, 开管式
- 固定相 DC—550 苯基硅油
- 温 度:
- 注射口 300℃, 柱 管 175℃

表1 典型商品洗涤剂的紅外吸收带

| 洗 涤 剂       | 波 长<br>(微 米) | 頻 率<br>(厘米) <sup>-1</sup> | 吸收带<br>形状a | 吸收带<br>强度b | 鉴 定                  |
|-------------|--------------|---------------------------|------------|------------|----------------------|
| 烷基苯磺酸盐      | 6.7          | 1493                      | 肩          | 弱          | 芳吸收带                 |
|             | 8.1~8.5      | 1235~1176                 | 寬          | 强          | 磺酸盐基团                |
|             | 8.8          | 1136                      | 尖          | 中          | 磺酸盐基团                |
|             | 9.6          | 1042                      | 尖          | 强          | ABS <sup>C</sup> 吸收带 |
|             | 9.9          | 1010                      | 尖          | 强          | ABS <sup>C</sup> 吸收带 |
|             | 12.0         | 833                       | 寬          | 中          | 对位取代                 |
| 脂肪醇硫酸盐      | 8.0          | 1250                      | 尖          | 强          | 有机硫酸酯基团              |
|             | 8.3          | 1205                      | 尖          | 强          | 有机硫酸酯基团              |
|             | 9.2          | 1087                      | 尖          | 中          | 醇硫酸盐的最特征吸收带          |
|             | 10.3         | 971                       | 寬          | 弱          | 醇硫酸盐的特征吸收带           |
|             | 10.8         | 926                       | 寬          | 弱          | 醇硫酸盐的特征吸收带           |
| 磺酸化酰胺(牛磺酸盐) | 6.1          | 1639                      | 尖          | 强          | 酰胺羰基                 |
|             | 6.4          | 1563                      | 肩          | 弱          | 仲酰胺                  |
|             | 8.1~8.5      | 1235~1176                 | 寬          | 强          | 磺酸盐基团                |
|             | 9.4          | 1064                      | 尖          | 强          | C-N或烷基磺酸脂            |
| 磺化酯(异硫酸酯)   | 5.8          | 1724                      | 尖          | 强          | 酯羰基                  |
|             | 6.4          | 1563                      | 寬          | 弱          | 肥皂                   |
|             | 8.1~8.5      | 1235~1176                 | 寬          | 强          | 磺酸盐基团                |
|             | 8.5          | 1176                      | 寬          | 强          | 酯C-O                 |
|             | 9.4          | 1064                      | 尖          | 强          | 烷基磺酸酯                |
| 磺酸化单甘油酯     | 3.0          | 3333                      | 尖          | 强          | 受阻OH                 |
|             | 5.8          | 1724                      | 尖          | 强          | 酯羰基                  |
|             | 7.9          | 1266                      | 尖          | 强          | 有机硫酸盐                |
|             | 8.1          | 1235                      | 尖          | 强          | 有机硫酸盐                |
|             | 8.5          | 1176                      | 寬          | 中          | 酯C-O                 |
|             | 9.0          | 1111                      | 寬          | 弱          | H-C-OH伸              |
|             | 9.4          | 1064                      | 尖          | 中          | H-C-OH伸              |
| 磺酸化苯氧基醚     | 6.2          | 1613                      | 尖          | 弱          | 芳吸收带                 |
|             | 6.6          | 1515                      | 尖          | 中          | 芳吸收带                 |
|             | 7.4          | 1351                      | 寬          | 弱          | 聚氧化乙烯                |
|             | 8.0~8.2      | 1250~1220                 | 寬          | 强          | 有机硫酸盐                |
|             | 8.7~9.2      | 1149~1087                 | 寬          | 强          | 聚氧化乙烯                |
|             | 10.5~10.9    | 952~917                   | 寬          | 中          | 聚氧化乙烯                |
|             | 12.0         | 833                       | 寬          | 中          | 对位取代                 |
| 烃乙基化的脂肪酸    | 2.9          | 3448                      | 尖          | 中          | OH                   |
|             | 5.8          | 1724                      | 尖          | 强          | 酯羰基                  |
|             | 7.4          | 1351                      | 尖          | 中          | 聚氧化乙烯                |
|             | 8.7~9.2      | 1149~1087                 | 寬          | 强          | 聚氧化乙烯                |
|             | 10.5~10.9    | 952~917                   | 寬          | 强          | 聚氧化乙烯                |
|             | 8.5          | 1176                      | 肩          | 中          | 酯C-O                 |

| 洗 涤 剂    | 波 长<br>(微米) | 频 率<br>(厘米) <sup>-1</sup> | 吸收带<br>形状 a | 吸收带<br>强度 b | 鉴 定         |
|----------|-------------|---------------------------|-------------|-------------|-------------|
| 烃乙基化的脂肪醇 | 2.9         | 3448                      | 尖           | 中           | OH          |
|          | 7.4         | 1351                      | 尖           | 强           | 聚氧化乙烯       |
|          | 8.7~9.2     | 1149~1087                 | 宽           | 强           | 聚氧化乙烯       |
|          | 9.4         | 1064                      | 尖           | 中           | C-OH        |
|          | 10.5~10.9   | 952~917                   | 宽           | 强           | 聚氧化乙烯       |
| 烃乙基化的烷基酚 | 2.9         | 3448                      | 尖           | 中           | OH          |
|          | 6.2         | 1613                      | 尖           | 中           | 芳吸收带        |
|          | 6.6         | 1515                      | 尖           | 强           | 芳吸收带        |
|          | 7.4         | 1351                      | 尖           | 强           | 聚氧化乙烯       |
|          | 8.0         | 1250                      | 尖           | 强           | 烷基酚聚醚的特征吸收带 |
|          | 8.4         | 1190                      | 尖           | 强           | 烷基酚聚醚的特征吸收带 |
|          | 8.7~9.2     | 1149~1087                 | 宽           | 强           | 聚氧化乙烯       |
|          | 12.0        | 833                       | 宽           | 中           | 对位取代        |
| 甘油单硬脂酸酯  | 3.0         | 3333                      | 宽           | 强           | OH          |
|          | 5.8         | 1724                      | 尖           | 强           | 酯羰基         |
|          | 8.5         | 1176                      | 宽           | 弱           | 酯C-O        |
|          | 9.0         | 1111                      | 宽           | 中           | C-OH仲       |
|          | 9.4         | 1064                      | 宽           | 中           | C-OH仲       |
|          | 9.6         | 1042                      | 宽           | 中           | C-OH伯       |
| 单烷醇酰胺    | 3.0         | 3333                      | 尖           | 强           | OH          |
|          | 3.2         | 3125                      | 肩           | 弱           | NH          |
|          | 6.1         | 1639                      | 尖           | 强           | 酰胺羰基        |
|          | 6.4         | 1563                      | 尖           | 强           | 仲酰胺         |
|          | 9.4         | 1064                      | 尖           | 中           | C-OH        |
|          | 9.6         | 1042                      | 尖           | 中           | C-OH        |
|          | 0.8         | 926                       | 宽           | 弱           | 乙醇          |
| 肥皂       | 6.4         | 1563                      | 尖           | 强           | 羧酸盐(钠)      |
|          | 10.4        | 962                       | 宽           | 弱           | 有机酸式盐吸收带    |
|          | 10.8        | 926                       | 宽           | 弱           | 有机酸式盐吸收带    |
|          | 13.8        | 725                       | 尖           | 中           | 肥皂特征        |
|          | 14.4        | 694                       | 尖           | 中           | 肥皂特征        |
| 脂族季铵盐    | 2.9         | 3448                      | 尖           | 强           | 典型季铵化合物吸收带  |
|          | 6.1         | 1639                      | 宽           | 弱           | 典型季铵化合物吸收带  |
|          | 10.2~1.6    | 980~943                   | 尖           | 中           | 典型季铵化合物吸收带  |
|          | 10.9        | 917                       | 尖           | 强           | 典型季铵化合物吸收带  |
| 醇聚醚硫酸盐   | 7.4         | 1351                      | 宽           | 弱           | 聚氧化乙烯       |
|          | 7.6~8.2     | 1266~1220                 | 宽           | 强           | 有机硫酸盐       |
|          | 8.7~9.2     | 1149~1087                 | 宽           | 强           | 聚氧化乙烯       |
|          | 10.5~10.9   | 952~917                   | 宽           | 强           | 聚氧化乙烯       |

a. 吸收带形状是基于光谱图对波长作线性扫描。

b. 在表中标有“弱”的若干吸收带不一定在所有物料中出现。

c. 烷基苯磺酸盐。