

染料
丛书

染料的分析与剖析

RANLIAO DE FENXI YU POUXI

杨锦宗 编著



化学工业出版社

染料丛书

染料的分析与剖析

杨锦宗 编著



化学工业出版社

内 容 提 要

本书除介绍经典化学分析方法在各类染料分析和剖析的应用外,着重介绍了现代技术——红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱、X-射线衍射等的基本原理和在染料分析、剖析中的应用,以及纸色谱、薄层色谱、高压液相色谱在染料分离、鉴定中的作用。

本书由大连工学院杨锦宗同志编写,周镜潭同志对全书做了详细审阅。

染 料 丛 书 染料的分析与剖析 杨锦宗 编著

责任编辑:江莹

封面设计:任辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $27^{3/8}$ 字数750千字

1987年7月第1版 1991年9月北京第2次印刷

印数 2,321—4,400

ISBN 7-5025-0889-9/TQ·514

定 价19.30元

序

染料的剖析和分析技术是染料研究和生产的重要组成部分之一。掌握染料及印染用助剂等分子结构的剖析原理和方法，可以了解国外染料新产品的结构以及技术上的最新成就和动向，为国内研究和生产提供参考；在研究中可确定产品和副产的结构，探究反应机理；同时染料分析又与染料生产过程中的控制、鉴定和提高产品质量等密切相关。总之，掌握染料剖析和分析技术，对我国染料工业的发展具有积极意义。因此，将染料剖析和分析原理及技术的有关文献资料、工作经验、发展现状等写成专著，是符合染料工作者的需要和愿望的。

作者从1957年开始接触染料结构剖析技术以来，长期从事这方面的研究工作，平时关心和重视有关染料剖析领域内的技术发展情况，有志于写一本这方面的专著。我们对编写本书的一致看法是：

(1) 进一步系统地归纳前人的文献资料、著作和正在发展中的理论和技术；(2) 总结自己多年的工作，通过具体内容向染料界同行们请教。(3) 提供一本教学参考书，有助于提高教学和科学研究水平；期以对染料的生产、科研、教学以及我国的染料工业贡献一份力量。

经过几年的努力，作者已写成《染料剖析与分析》这一专著。科学的发展是无止境的，近年来分析技术发展迅速，染料的剖析和分析技术将来也一定会发展到更新、更高的水平。在本书出版前，我很高兴地简叙数行，以此共勉。

侯毓汾

1985年2月于大连工学院

前 言

早在1920年, A. G. 格林就写成一本《染料的分析》专著;1929年A. 勃隆内尔发表了《偶氮染料的分析》一书;1937年E. 克莱通又发表了《纺织纤维上染料的鉴定》专题资料汇编, 嗣后又有一些染料剖析和分析资料出现, 这些书籍和资料都曾对染料学科的发展起着积极的作用。1977年K. 凡卡塔拉曼主编《染料的分析化学》一书, 该书介绍了各种仪器分析方法, 引证了较多文献资料, 是染料分析化学领域中一本较好的参考书。但就从事染料剖析和分析的教学人员、科学工作者, 尤其对初学人员来说, 尚希望有一本既介绍染料分析方法又阐述基本原理的书。为此, 为适应我国染料及印染科学发展的需要, 在同志们的鼓励帮助下, 作者完成了本书的编写工作。

在多年从事教学和科研工作中, 作者深切感受到染料生产和染料应用部门对掌握染料、中间体和助剂结构的迫切要求, 以及在生产中控制检查和用定量分析染料和中间体产品质量的广泛需要, 又鉴于近年来迅速发展的色谱、光谱等分析技术在染料剖析和分析领域中应用的进展, 所以在编写中除了在各有关章节中讨论了经典的化学分析方法在各类染料剖析和分析中的应用外, 着重介绍了各种新技术的基本原理和应用实例。全书共分20章: 在第一章导论中除了介绍染料剖析和分析技术与染料合成及应用间相互依存和制约的关系外, 并对其中几种分析方法进行了评述; 第二、第三和第四章分别讨论了染料分离和鉴定中普遍采用的近代技术——纸色谱、薄层色谱及高压液相色谱; 从第五章开始直至第九章介绍了染料鉴定的近代物理方法, 其中包括紫外光谱、可见光谱、红外光谱、核磁共振波谱、质谱和X-射线衍射分析法。以上八章是染料分析和剖析的技术基础, 它们贯穿全书各章节中。化学分析在目前仍然占着极为重要的地位, 化学降解、化学分离以及化学鉴定则安排在各类染料和助剂分析中进行介绍和讨论。鉴于染料类别分析的重要性, 因

此在分别介绍各类染料分析与剖析之前,第十章中专门讨论了染料的初步试验和分类方法。从第十一章到第十六章综合运用各种分析技术,对偶氮、蒽醌、酞菁、阳离子、还原、荧光增白剂六大类染料及有关颜料进行剖析和分析,并分别加以讨论,每章中均举出一些典型实例,以助于进一步掌握讨论的内容。第十七章介绍染料定量分析的物理化学方法。第十八章列举了在不同领域中应用的各类染料的鉴定流程。第十九章介绍染料和印染用助剂的鉴定方法。考虑到近年来国内外对环境污染和生态平衡失调的关注,在第二十章中介绍了环境科学中一些与染料有密切关系的毒物含量的监视测定技术和方法。为了使读者掌握染料剖析和分析技术及实际工作中的参考方便,在本书最后编入了“降解产物化学法鉴定”、“降解产物色谱法鉴定”、“染料中间体的PC和TLC资料”及“PC和TLC中的显色方法”四篇附录。

目前,染料剖析和分析技术发展的趋势是朝着微量化、自动化和多样化的方向进展,新的技术和方法不断出现,化学、物理学、生物学、数学和工程技术相互渗透和促进,染料剖析和分析技术每时每刻都会出现革新,“柳暗花明又一村”的境界将不断出现。

本书中除了搜集国外有关文献外,其中相当一部分内容是我国染料工作者二十多年来工作中的经验和成果,从这个意义上说,它是我国科学工作者共同劳动的结晶,作者只是根据自身实践和经验加以汇总编集成册。

本书的编写是在侯毓汾老师的热心指导和支持下进行的。张壮余老师审阅了本书主要章节,高崑玉和吴祖望两同志协助作者对本书各重要章节进行了校阅、大连工学院染料教研室赵得丰、张芊奔、陈晓东、李金诚、周旦红等同志为完成本书从各方面给予很大帮助,谨向他们表示感谢。

限于作者的水平,一定会存在不少缺点甚至谬误,希望读者指正。

杨锦宗

一九八五年二月

0201/05

目 录

序 前言

第一章 导 论

1.1 染料剖析和分析技术与染料合成	1
1.2 染料的分离与提纯	4
1.3 染料结构的鉴定	5
1.4 染料结构的化学降解	8
1.5 我国染料剖析和分析技术的进展	11

第二章 纸上色谱和纸上电泳

2.1 概述	14
2.2 纸上色谱的基本原理	17
2.2.1 分配系数和分配色谱	17
2.2.2 R_f (Relative flow) 值比移值	21
2.3 纸上色谱的操作技术	23
2.3.1 层析纸	23
2.3.2 展开剂	23
2.3.3 试样的配制及点样	24
2.3.4 展开	25
2.3.5 显层	26
2.3.6 定量分析	28
2.4 染料纸色谱固定相及移动相各论	28
2.4.1 酸性染料	28
2.4.2 直接染料	30
2.4.3 活性染料	32
2.4.4 碱性染料	35

2.4.5	可溶性还原染料	37
2.4.6	荧光增白剂	38
2.4.7	分散染料	39
2.4.8	冰染组分	42
2.4.9	还原染料	43
2.4.10	硫化染料	44
2.4.11	颜料	44
2.4.12	氧化色基	45
2.4.13	中间体及染料裂解产物	45
2.5	纸上电泳	46

第三章 薄层色谱

3.1	概述	55
3.2	基本原理	61
3.3	装置和操作技术	67
3.3.1	装置	67
3.3.2	固定相和移动相	68
3.3.3	操作技术	73
3.4	染料薄层色谱的固定相和移动相各论	78
3.4.1	分散染料	78
3.4.2	油溶性染料	80
3.4.3	酸性染料	81
3.4.4	指示剂染料	83
3.4.5	食品染料	83
3.4.6	活性染料	85
3.4.7	金属络合染料	86
3.4.8	直接染料	90
3.4.9	碱性染料	91
3.4.10	还原染料	94
3.4.11	颜料	94
3.4.12	荧光增白剂	96
3.4.13	染料助剂	97

第四章 高压液相色谱

4.1 概述	102
4.2 基本原理	106
4.3 装置、固定相和移动相	112
4.3.1 装置	112
4.3.2 固定相	115
4.3.3 移动相	116
4.4 染料高压液相色谱各论	119
4.4.1 偶氮染料	119
4.4.2 蒽醌染料	130
4.4.3 三芳甲烷染料	133
4.4.4 铜酞菁染料	133
4.4.5 活性染料	134
4.4.6 荧光增白剂	136
4.4.7 染料中间体	136

第五章 紫外光谱及可见光谱

5.1 概述	141
5.2 基本原理	147
5.3 仪器和染料及中间体的测量技术	152
5.3.1 仪器	152
5.3.2 染料及中间体的测定技术	153
5.4 紫外光谱和可见光谱在染料及中间体结构测定中的应用	156
5.4.1 芳烃及染料中间体	157
5.4.2 染料助剂	160
5.4.3 偶氮染料	161
5.4.4 蒽醌染料	162
5.4.5 三芳甲烷染料	163
5.4.6 靛族染料	164
5.4.7 酞菁染料	165
5.4.8 共轭多烯染料	165

第六章 红 外 光 谱

6.1 概述	168
6.2 基本原理	173
6.3 仪器及实验技术	180
6.3.1 仪器	180
6.3.2 染料样品的制备	181
6.3.3 镜反射和衰减全反射 (ATR) 光谱技术	184
6.3.4 观察谱图的方法	185
6.4 染料红外光谱各论	186
6.4.1 染料分子中常见官能团的特征吸收带	186
6.4.2 各类染料的红外吸收光谱	195

第七章 核磁共振谱

7.1 概述	205
7.2 仪器及基本原理	212
7.2.1 仪器	213
7.2.2 基本原理	214
7.2.3 化学位移	217
7.2.4 自旋偶合裂分及偶合常数	222
7.3 染料的氢核磁共振谱各论	224
7.3.1 分散染料	225
7.3.2 阳离子染料	237
7.3.3 酸性染料 (阴离子染料)	237
7.3.4 还原染料	246
7.3.5 表面活性剂	249
7.3.6 成色剂	251
7.4 其它核的NMR谱	252

第八章 质 谱

8.1 概述	258
8.2 质谱仪及基本原理	263

8.2.1	质谱仪	263
8.2.2	基本原理	264
8.3	染料及中间体的离子类型和用途	266
8.3.1	分子离子	267
8.3.2	碎片离子	272
8.3.3	亚稳离子	277
8.4	染料质谱各论	279
8.4.1	分散染料	279
8.4.2	酸性染料	287
8.4.3	阳离子染料	293
8.4.4	还原染料	294
8.4.5	染料及染色用助剂	296

第九章 X-射线粉末衍射

9.1	概述	299
9.2	X-光衍射基本原理	307
9.2.1	X-射线是一种电磁波	307
9.2.2	X-射线的产生	308
9.2.3	X-射线在晶体中的衍射	309
9.3	染料X-射线粉末衍射技术	312
9.3.1	样品的制备	312
9.3.2	混合染料(颜料)的分析	313
9.4	染料X-射线衍射法各论	315
9.4.1	硝基染料	315
9.4.2	偶氮颜料	316
9.4.3	偶氮分散染料	320
9.4.4	冰染偶合组分	321
9.4.5	蒽醌分散染料	323
9.4.6	蒽醌还原染料	324
9.4.7	靛族染料	327
9.4.8	酞菁颜料	328
9.4.9	双氧氮蒽醌染料	331

9.4.10 喹啉酮	332
9.4.11 荧光增白剂	332

第十章 染料类别的鉴定

10.1 初步试验	338
10.1.1 物理状态的考察	338
10.1.2 单、拼色试验	339
10.1.3 金属的鉴定	339
10.1.4 元素定性分析	340
10.2 类别鉴定	342
10.2.1 按染料应用分类	343
10.2.2 按染料结构分类	346
10.2.3 综合分类试验法	347
10.2.4 色谱分类法	352
10.2.5 光谱分类法	354

第十一章 偶氮染料

11.1 偶氮染料的分离与提纯	358
11.1.1 常规法	359
11.1.2 色谱法分离	361
11.1.3 电泳分离	369
11.2 偶氮染料结构的降解	371
11.2.1 还原法	372
11.2.2 热分解	374
11.2.3 水解	376
11.3 偶氮染料及降解产物的鉴定	379
11.3.1 一般物理化学方法	379
11.3.2 色谱法鉴定	388
11.4 偶氮染料结构剖析举例	398
11.4.1 活性染料	398
11.4.2 酸性染料	401
11.4.3 分散染料	407

11.4.4	金属络合染料	412
11.4.5	颜料	415
11.4.6	直接染料	417

第十二章 蒽 醌 染 料

12.1	蒽醌染料的分离与提纯	423
12.1.1	常规法	423
12.1.2	色谱法	424
12.1.3	离子交换法	428
12.1.4	纸上电泳	428
12.2	蒽醌染料结构的降解	430
12.2.1	锌粉蒸馏法	431
12.2.2	锡-盐酸法	432
12.2.3	氯化亚锡盐酸还原	433
12.2.4	硝酸降解	433
12.2.5	苛性钠水解	434
12.2.6	N-烷基的脱去	435
12.2.7	酰胺的裂解	435
12.3	蒽醌染料及降解产物的鉴定	436
12.4	蒽醌染料结构剖析举例	439
12.4.1	活性蓝3GS	439
12.4.2	活性艳蓝 S	440
12.4.3	活性嫩模绿M3GS	442
12.4.4	分散紫HFRL	444
12.4.5	分散蓝	445
12.4.6	分散蓝4G	446
12.4.7	分散红	447
12.4.8	分散蒽醌红	448
12.4.9	分散艳紫EBL	449
12.4.10	分散绿光蓝	449
12.4.11	分散 翠蓝 (I)	450
12.4.12	分 散 翠 蓝 (II)	452

12.4.13 酸性萘醌蓝	455
---------------------	-----

第十三章 还原染料

13.1 还原染料的分离与提纯	459
13.1.1 常规法	459
13.1.2 纸色谱法	460
13.1.3 柱色谱法	464
13.2 还原染料结构的降解	468
13.2.1 水解法	468
13.2.2 还原法	471
13.2.3 氧化法	475
13.3 还原染料及裂解产物的鉴定	477
13.3.1 化学法	477
13.3.2 近代仪器分析	480
13.4 还原染料结构剖析举例	483
13.4.1 阴丹士林蓝RS	483
13.4.2 阴丹士林B	486
13.4.3 还原艳红AF	487
13.4.4 颜料红177	488
13.4.5 颜料红149	490
13.4.6 颜料红178	491
13.4.7 还原蓝64	491
13.4.8 萘醌黄	492

第十四章 酞菁染料及颜料

14.1 酞菁染(颜)料的分离与提纯	497
14.2 酞菁染(颜)料的降解	502
14.3 酞菁染(颜)料及降解产物的鉴定	504
14.4 酞菁染(颜)料结构剖析举例	509
14.4.1 活性翠蓝C4GP	509
14.4.2 活性翠蓝8G	513
14.4.3 活性翠蓝5G	514

14.4.4	活性蓝 4G	515
14.4.5	颜料藏青	515
14.4.6	酞菁素	517
14.4.7	酞酞洛琴K	518

第十五章 阳离子染料

15.1	阳离子染料的分离与提纯	522
15.2	阳离子染料结构的降解	527
15.3	阳离子染料及降解产物的鉴定	532
15.4	阳离子染料结构剖析举例	538
15.4.1	C. I. 碱性蓝 4	538
15.4.2	酸性艳蓝 5GM	539
15.4.3	碱性橙 27	540
15.4.4	碱性黄 28	541
15.4.5	阳离子黄	543
15.4.6	阳离子橄榄绿	544
15.4.7	阳离子蓝	546
15.4.8	偶氮阳离子黄	548
15.4.9	氧氮蒽蓝	548
15.4.10	阳离子紫酱	550
15.4.11	碱性绿 10	551

第十六章 荧光增白剂

16.1	二苯乙烯型荧光增白剂	565
16.2	合成纤维用荧光增白剂 ERN	566
16.3	聚酯增白剂 H	567

第十七章 染料（颜料）的定量分析

17.1	概述	571
17.2	分光光度法	572
17.2.1	分光光度法的基本原理	573
17.2.2	染料混合物的分析	574

17.2.3	双波长分光光度法	576
17.2.4	影响分光光度法定量分析的因素	579
17.2.5	染料的分光光度法定量分析	583
17.3	化学法(官能团法)	590
17.3.1	偶氮染料及颜料	591
17.3.2	蒽醌染料	594
17.3.3	活性染料	595
17.3.4	稠环还原染料	598
17.3.5	靛族染料	600
17.3.6	三芳甲烷染料	601
17.3.7	酞菁颜料和染料	603
17.3.8	硫氮蒽染料	605
17.3.9	硫化染料	606
17.4	色谱法	607

第十八章 基质上染料(颜料)的鉴定

18.1	纺织纤维上染料的鉴定	613
18.1.1	初步试验	613
18.1.2	纺织纤维上染料的鉴定流程	617
18.1.3	物种鉴定方法	622
18.2	基质上颜料的鉴定	624
18.2.1	颜料的分离	624
18.2.2	颜料的鉴定	627
18.3	食品、药物和化妆品上染料的鉴定	629
18.3.1	食品中染料的测定	629
18.3.2	药物中染料的测定	632
18.3.3	化妆品染料的测定	632
18.4	头发染料的测定	633
18.4.1	头发染料及其中间体	634
18.4.2	中间体的鉴定	636
18.4.3	染料的测定	637

第十九章 印染助剂

19.1 分类与初步鉴定	643
19.1.1 形态和臭味	643
19.1.2 水中溶解情况	643
19.1.3 甲醇中溶解情况	643
19.1.4 灼烧	643
19.1.5 离子活动性能	643
19.2 分离与提纯	645
19.2.1 萃取法	645
19.2.2 离子交换法	647
19.2.3 吸附法	647
19.2.4 色谱法	648
19.3 助剂结构的鉴定	657
19.3.1 物理方法	657
19.3.2 化学分析法	665
19.4 助剂结构的剖析举例	676
19.4.1 一烷基·二甲铵基乙内盐	676
19.4.2 烷基酚聚氧乙烯醚	679
19.4.3 烷基聚氧乙烯醚	682
19.4.4 烷基吡啶盐系阳离子表面活性剂	685
19.4.5 烷基苄基二甲铵氯盐	688
19.4.6 烷基三甲铵氯盐	691
19.4.7 烷基硫酸酯	695
19.4.8 对烷基苯酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐	696
19.4.9 烷基苯磺酸盐	698

第二十章 染料工业中的环境化学分析

20.1 概述	704
20.1.1 物化法	705
20.1.2 生物法	708
20.2 染料工业与环境化学	708