

全国高职高专教育规划教材

精细化学品分析

(第二版)

王英健 牛桂玲 主编

高等教育出版社

全国高职高专教育规划教材

JINGXI HUAXUEPIN FENXI

精细化学品分析

(第二版)

王英健 牛桂玲 主编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是根据最新高等职业教育化工技术类专业人才培养方案而编写的。突出精细化学品分析岗位实际分析任务,培养训练分析人员的综合素质和职业能力。

全书除绪论外,共分为八章,分别讲述了表面活性剂分析,洗涤用品分析,化妆品分析,香料香精分析,农药分析,食品添加剂分析,水处理剂分析,颜料、染料、涂料分析的分析方法和操作技术。教材以常用精细化学品种类为主线,以精细化学品的国家标准规定的技术指标为依据,详细介绍了测定原理、技术方法、测定过程等。实验的选取与岗位运行方法同步,突出实际、实践、实用,适当兼顾新仪器、新方法和新技术的运用。采用最新的国家标准来规范精细化学品分析的术语,一律采用法定计量单位。

本书适用于高职高专精细化工专业、工业分析与检验专业,以及化工类其他相关专业的教学用书,亦可供分析技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

精细化学品分析 / 王英健, 牛桂玲主编. -- 2版

— 北京: 高等教育出版社, 2016.6

ISBN 978-7-04-044745-3

I. ①精… II. ①王… ②牛… III. ①精细化工—化工产品—化学分析—高等职业教育—教材 IV. ①TQ075

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第020559号

策划编辑 董淑静
插图绘制 郝林

责任编辑 董淑静
责任校对 王雨

封面设计 王琰
责任印制 赵义民

版式设计 于婕

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 北京市密东印刷有限公司
开本 787mm×1092mm 1/16
印张 13.75
字数 330千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2007年3月第1版
2016年6月第2版
印 次 2016年6月第1次印刷
定 价 22.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 44745-00

前言

preface

本书自第一版出版以来,得到了广大教师和使用者的肯定,同时使用本教材的院校教师提出了很多修改建议。第二版教材保持了第一版的编写体例和编写特色,根据精细化学品分析最新的国家标准,结合分析岗位的具体分析任务、分析项目和分析方法,对有关内容做了适当精选、调整和补充。更加突出高职特色,与时俱进,不断调整教材内容,使其简明扼要、重点突出,体现知识的科学性、准确性、实用性和先进性。

本着“突出实用、强化能力”的原则,教材内容融入化学检验工(中、高级工)的职业标准,突出教材的职业性。教材以常用精细化学品种类为主线,以精细化学品的国家标准规定的技术指标为依据,详细介绍了岗位运行的分析方法。本次修订主要做了如下工作。

1. 教材采用最新的国家标准来规范精细化学品分析的术语,本教材一律采用法定计量单位。

2. 更新了教材部分内容,使文字叙述更流畅、严谨,让学生易学、易懂、易掌握。同时对教材内容进行勘误并修改,融入精细化学品分析的新知识、新技术和新方法。

3. 本次修订把实验内容进行优化处理,合并到各章节之中,未单列实验。目的是使学习者根据实验室条件,灵活选择实验项目。

4. 教材理实合一,适用于项目化、教学做一体化和工学结合课程教学等多种教学方法。

5. 教材增加洗衣液分析,以及增加颜料、染料、涂料分析内容。

全书除绪论外,共分为八章。主要包括表面活性剂分析,洗涤用品分析,化妆品分析,香料香精分析,农药分析,食品添加剂分析,水处理剂分析,颜料、染料、涂料分析等。

参加教材修订工作的有王英健、牛桂玲、赵跃翔、于旭霞、田静博、卜欣立,其中王英健、牛桂玲担任主编,赵跃翔、于旭霞、田静博担任副主编,卜欣立参与编写,全书由王英健统稿。辽宁石化职业技术学院马超副教授担任主审。

本次修订过程中参考了大量精细化学品分析教材、相关的精细化学品分析国家标准和文献资料,谨向有关专家及原作者表示敬意与感谢!也对促成本书不断改进、不断提高编写质量的读者们表示敬意与感谢。限于修订者的水平,教材修订后难免有疏漏或错误,敬请读者批评指正。

编者

2015年5月

目录

contents

绪论	1	阅读材料	105
第一章 表面活性剂分析	4	思考题	106
第一节 表面活性剂的基础知识	4	第五章 农药分析	107
第二节 表面活性剂的理化性质 分析	8	第一节 农药的基础知识	107
第三节 表面活性剂的基本性能 分析	14	第二节 杀虫剂分析	108
第四节 表面活性剂的定量分析	24	第三节 除草剂分析	114
阅读材料	30	第四节 杀菌剂分析	118
思考题	32	第五节 植物生长调节剂分析	123
第二章 洗涤用品分析	33	阅读材料	128
第一节 洗涤用品的基础知识	33	思考题	130
第二节 洗衣粉分析	34	第六章 食品添加剂分析	131
第三节 洗衣液分析	42	第一节 食品添加剂的基础知识	131
第四节 肥皂分析	45	第二节 甜味剂分析	133
第五节 餐具用洗涤剂分析	53	第三节 防腐剂分析	138
阅读材料	59	第四节 护色剂分析	142
思考题	59	第五节 其他食品添加剂分析	147
第三章 化妆品分析	61	阅读材料	155
第一节 化妆品的基础知识	61	思考题	156
第二节 化妆品原料分析	63	第七章 水处理剂分析	157
第三节 化妆品卫生学检验	73	第一节 水处理剂的基础知识	157
第四节 洗发液分析	86	第二节 阻垢分散剂分析	158
阅读材料	89	第三节 缓蚀阻垢剂分析	165
思考题	90	第四节 杀生剂分析	172
第四章 香料香精分析	91	第五节 絮凝剂分析	176
第一节 香料分析	91	阅读材料	183
第二节 香精分析	102	思考题	184
		第八章 颜料、染料、涂料分析	185
		第一节 颜料分析	185

II | 目录

第二节 染料分析	190	附录一 常用元素相对原子质 量表	207
第三节 涂料分析	195	附录二 常用标准溶液的配制	208
阅读材料	204	附录三 常用溶液的配制方法	211
思考题	206	参考文献	213
附录	207		



绪论

一、精细化学品的概念和分类

精细化学品是化学工业中用来与通用化工产品及大宗化工产品相区别的一个专用术语。凡能增进或赋予一种(类)产品以特定功能,或本身拥有特定功能的小批量、高纯度的化学品,称为**精细化学品**。

精细化学品的范围十分广泛,我国原化学工业部在 1986 年把精细化学品分为 11 大类,即农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料(包括功能膜、偏光材料等)。但该分类并未包含精细化学品的全部内容,如医药制剂、酶制剂、精细陶瓷等内容便未包括在其中。

从生产角度可将精细化学品划分为以下两大类。

(1) 以分子水平合成、提纯为主,结合少量的复配增效技术得到的有特定功能的化学品,如农药、染料、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品、食品和饲料添加剂、催化剂和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料等。

(2) 以配方技术为主要生产手段,配方技术能左右最终使用性能的化学品,如涂料、洗涤剂、化妆品、香料、黏合剂等。

精细化学品种类多、附加值高、用途广、产业关联度大,直接服务于国民经济的诸多行业和高技术产业的各个领域。生产精细化学品的经济领域——精细化工是当今化学工业中最具活力的新兴领域之一,大力发展精细化工已成为世界各国调整化学工业结构、提升产业档次和扩大经济效益的战略重点。**精细化工率**(精细化工产值占化工总产值的比例)的高低已经成为衡量一个国家或地区化学工业发达程度和化工科技水平高低的重要标志。而产品质量是企业的生命,它关系到产品能否有效地进入国内、外市场,创造高效益。精细化学品对原料和中间体要求纯度高,复配以后不仅要保证物化指标,而且更注重使用性能。尽管不同的精细化学品表现出不同的发展趋势,但是质量稳定、环境友好且安全性高的产品需求均在增长。如何评判精细化学品的质量,哪些指标能反映其质量因素,怎样获得准确的质量指标,这些正是精细化学品分析的主要内容。

二、精细化学品分析的任务和作用

精细化学品分析的任务是利用化学分析、仪器分析、生化分析、物性测定等手段,来确定精细化学品生产过程中物料(原料、半成品、成品)的化学成分与含量,以及使用性能、安全性、卫生指标、理化指标等是否符合国家规定的质量标准。

精细化学品分析的作用包括:

(1) 检测产品质量 对精细化学品进行质量检测,确保产品质量,促进企业建立健全质量保证体系,同时对进入流通领域的商品进行质量监督管理。

(2) 为控制工艺条件提供数据 对精细化学品生产过程中的原料、半成品和成品进行适时、准确地控制分析,从而对各生产工序及操作参数及时调整,使生产过程在最佳工艺条件下运行,以保证产品的质量和产率。

(3) 为精细化工新产品的开发,新技术、新工艺的探索提供可靠的依据 在试制新产品,采用新设备,改革生产工艺,改进产品包装、贮运技术等方面的研究中,常需选定适当的项目进行分析对比,以得出结论。

(4) 对精细化学品进行质量仲裁 当生产企业和使用部门对产品质量发生争议时,可根据国际或国家标准进行检验,做出仲裁,以保证供需双方的合法权益。

可见,精细化学品分析是提高精细化工生产技术水平,保证高产、优质、低耗、安全操作的一项重要工作。

三、精细化学品分析的主要内容

由于精细化学品种类繁多、组成复杂、测定方法多种多样,所以精细化学品分析的内容十分丰富,归纳起来主要包括以下几方面的内容。

1. 理化指标的分析检验

理化指标是基本检测项目,产品是否合格或优质,要看其是否符合国家标准规定的各项理化指标。精细化学品的理化指标主要包括粒度、密度、熔点、浊点、折射率、溶解度、酸碱度、pH、稳定性、含水量、活性物或有效物含量的测定等。

2. 使用性能分析

各种精细化学品都具有特定功能,例如对于表面活性剂和洗涤剂,其使用性能分析包括分散力的测定、润湿力的测定、发泡力的测定、表面张力及界面张力的测定、去污力的测定等。

3. 原料的成分分析

产品质量的优劣在很大程度上取决于原料的质量,因此原料的主成分和杂质含量的分析是精细化学品分析的重要内容。

4. 卫生指标、微生物指标的检验

精细化学品中的化妆品和食品添加剂等品种,与人们的日常生活息息相关,直接关系到人类的健康和生存,始终是全社会所关注的热点。为此,国家制定了卫生管理法规、使用卫生标准、卫生检验标准和微生物检验标准等。化妆品的卫生检验标准主要是对重金属汞、砷、铅和

甲醇等含量的测定;微生物检验标准主要对细菌总数、粪大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌等项目的检验。食品添加剂的使用卫生标准规定了各类食品添加剂的使用范围、最大使用量。

5. 感官指标的检验

感官指标包括产品外观、包装外观、气味、色泽、香型、白度、浊度、颗粒度等,这些都是产品的重要指标。使用部门和消费者常以感官指标来评价产品的质量优劣,感官指标也确实影响和体现产品的内在质量,因此国家标准也制定了相应的感官指标及其检验方法。所以,感官指标的检验也是精细化学品分析的内容。

第一章 表面活性剂分析

知识目标

- 了解表面活性剂的概念、分类、功能和在工业中的应用
- 熟悉表面活性剂理化性质分析、基本性能分析和生物降解度测定方法
- 掌握表面活性剂有关性质、性能的分析方法

能力目标

- 能根据表面活性剂的种类和分析项目选择合适的分析方法
- 能按照标准方法对表面活性剂有关性质、性能进行分析测试,完成分析报告

第一节 表面活性剂的基础知识

一、表面活性剂的概念和分类

1. 界面和表面

界面是指物质相与相之间的分界面,包括气液、气固、液液、液固和固固五种。其中包含气相的界面叫表面,包括液体表面和固体表面两种。

表面活性剂的各种功能主要表现在改变液体表面、液液界面和液固界面的性质,而其中液体表面的性质是最重要的。下面就以液体表面为例,说明表面张力和表面活性剂的概念。

2. 表面张力和表面活性剂

众所周知,液体的表面有自动收缩的倾向,这表现在当重力可以忽略时液体总是趋向于形成球形,如常见的水银珠和荷叶上的水珠那样。液体表面自动收缩的驱动力源于液体表面上的分子所处的状态与体相内部的分子所处的状态的差别。在体相内部,每个分子所受其周围分子的作用力是对称的;而液体表面上的分子所受液相分子的引力比气相分子的引力大,它所受的力是不对称的,结果产生了表面分子受到指向液体内部并垂直于表面的引力。因此表面上的分子有向液相内部迁移的趋势,使得液体表面有自动收缩现象。这种引起液体表面自动收缩的力就叫**表面张力**。

一定成分的液体在一定的温度和压力下具有一定的表面张力。纯液体只有一种分子,当固定温度和压力时,其表面张力是一定的。对于溶液就不同了,其表面张力会随溶质的浓度改变而改变。溶质使溶剂表面张力降低的性质叫做**表面活性**,具有表面活性的物质则称为表面活性物质。把加入很少量就能显著降低溶剂(一般为水)的表面张力,改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡、增溶等一系列作用(或其反作用)的物质称为**表面活性剂**。

3. 表面活性剂的结构和分类

表面活性剂分子由极性的亲水基团和非极性的亲油基团两部分构成。前者使分子溶于水,后者使分子离开水溶于油。这两种基团分别位于分子的两端,造成分子的不对称,因此表面活性剂分子是一种既亲水又亲油的两亲分子。分子中的亲油基团一般是长链的烃基,而亲水基团(头基)则种类较多。各类表面活性剂性质上的差别除了和亲油基团的烃基大小、链的形状有关之外,更主要的是取决于亲水基团。

表面活性剂的分类就是以亲水基团结构为依据的。表面活性剂溶于水时,凡能解离成离子的叫**离子型表面活性剂**;凡不能解离成离子的叫**非离子型表面活性剂**。而离子型表面活性剂按其在水中生成的表面活性离子的种类,又可分为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性离子型表面活性剂。一些具有特殊功能或特殊组成的新型表面活性剂,未按离子型、非离子型划分,而是根据其特殊性列入特种表面活性剂。表面活性剂分类如图 1-1 所示。

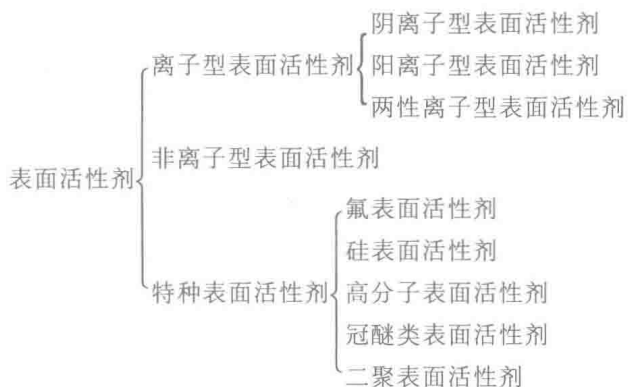


图 1-1 表面活性剂的分类

二、表面活性剂的功能和应用

1. 表面活性原理与表面活性剂的功能

如前所述,表面活性剂分子具有“两亲结构”,它含有一个亲水基团和一个亲油基团(疏水基团),因此当表面活性剂溶于水中时,亲水基团使分子有进入水的倾向,而亲油的碳氢长链则竭力阻止其在水中溶解而从水内部迁移,有逸出水相的倾向,这种疏水基团逃离水环境的性质称为**疏水作用**。上述两种倾向平衡的结果是表面活性剂在表面富集,亲水基团伸向水中,疏水基团伸向空气。表面活性剂这种从水内部迁至表面,并在表面富集的过程叫**吸附**。表面活性剂在水表面吸附的结果使水表面似被一层非极性的碳氢长链覆盖,从而导致水的表面张

力下降。

表面活性剂在界面上的吸附一般为单分子层,当表面吸附达到饱和时,表面活性剂分子不能继续在表面富集,而疏水基团的疏水作用仍竭力促使其逃离水环境,满足这一倾向的方式是表面活性剂分子在溶液内部自聚,即疏水基团向里靠在一起形成内核,远离水环境,而将亲水基团朝外与水接触。表面活性剂的这种自聚体称为**分子有序组合体**,其最简单的形式是胶束。开始形成胶束的表面活性剂浓度称为**临界胶束浓度**(简称为 cmc),此时溶液的表面张力降至最低值。若浓度再继续增加,溶液的表面张力几乎不再下降,只是溶液中的胶束数目和聚集数增加。以 cmc 为界限,在一较小浓度范围内,其水溶液的许多物理化学性质,如表面张力、渗透压、摩尔电导率、去污能力、增溶能力、浊度等,将发生突变。因此,表面活性剂的水溶液只有在浓度稍高于其 cmc 值时,才能充分地显示其作用。

可见,表面活性剂最基本的功能有两个,第一是在表(界)面上吸附,形成吸附膜;第二是在溶液内部自聚,形成多种类型的分子有序组合体。从这两个功能出发,衍生出表面活性剂的其他多种应用功能。

表面活性剂在表(界)面上吸附的结果是降低了表(界)面张力,改变了体系的表(界)面化学性质,从而使表面活性剂具有起泡、消泡、乳化、破乳、分散、絮凝、润湿、铺展、渗透、润滑、抗静电及杀菌等功能。

表面活性剂在溶液内部自聚形成了多种形式的分子有序组合体,如胶束、反胶束、囊泡、液晶等。这些分子有序组合体表现出多种多样的应用功能,其中最基本的是胶束的增溶功能。**胶束的增溶功能**是指一些不溶和微溶于水的物质(如烃和长链醇)可进入胶束中使其溶解度显著增加的现象。基于胶束及其他分子有序组合体的增溶功能,衍生出胶束催化、形成微乳状液、作为间隔化反应介质和微反应器、药物载体等功能。表面活性剂的洗涤功能在很大程度上也与胶束对油污的增溶作用有关。

2. 表面活性剂的应用

表面活性剂用途极其广泛,在国民经济的各个领域几乎无处不在,与人们的衣食住行密切相关。在许多行业中,表面活性剂起到画龙点睛的作用,作为最重要的化学工业助剂常能极大地改进生产工艺和产品性能。鉴于其用量不大,但作用关键,业内人士称之为“工业味精”。表面活性剂在部分工业领域中的应用如表 1-1 所示。

表 1-1 表面活性剂在部分工业领域中的应用

应用领域	表面活性剂作用	类型
洗涤剂工业	洗涤剂、乳化剂、杀菌剂、抗静电剂	阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子型、天然表面活性剂
化妆品工业	乳化剂、分散剂、增溶剂、起泡剂、清洗剂、润滑剂、柔软剂	阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子型

续表

应用领域	表面活性剂作用	类型
石油工业 (钻井、采油、 石油产品)	消泡剂、乳化剂、杀菌剂、增黏剂、稀释分散剂、降水失水剂、 润滑剂、防腐剂、驱油剂、清蜡防蜡剂、乳化降黏剂、润湿降 阻剂、原油破乳剂、油井堵水剂、固沙剂、清净剂、分散剂、抗 氧化剂	阴离子型、阳离子型、非离子 型、高分子表面活性剂
矿业(除尘、 浮选)	润湿剂、捕获剂、起泡剂、调节剂、调整剂(抑制剂、活化剂)	阴离子型、阳离子型、非离子 型、两性离子型
纺织工业	平滑剂、抗静电剂、乳化剂、消泡剂、柔软剂、净洗剂、分散 剂、渗透剂、匀染剂、缓染剂、促染剂、洗涤剂、茧层渗透剂、 润滑剂	阴离子型、阳离子型、非离子 型、两性离子型
金属加工	分散剂、清洗剂、消泡剂、泡沫稳定剂、发泡剂、缓蚀剂、表面 调节剂、乳化剂、润滑剂、润湿剂、脱膜剂、光亮剂、烟雾抑制 剂、防锈剂	阴离子型、阳离子型、非离 子型
制革工业	增溶剂、乳化剂、润滑剂、渗透剂、发泡剂、消泡剂、洗涤剂、 匀染剂、固色剂	阴离子型、阳离子型、非离 子型
塑料和橡胶加 工、涂料和油 墨工业	润滑剂、乳化剂、分散剂、消泡剂、发泡剂、增塑剂、抗静电 剂、稳泡剂、加蜡剂、增稠剂、稳定剂、凝聚剂、流动性能调 节剂	阴离子型、阳离子型、非离子 型、两性离子型
建筑业	减水剂、引气剂、砂浆塑化剂、乳化剂、分散剂、润湿剂、稳定 剂、消泡剂	阴离子型、阳离子型、非离 子型
制浆造纸业	树脂脱除剂、浸透剂、分散剂、脱墨剂、乳化剂、消泡剂、柔软 剂、润湿剂、处理剂	阴离子型、阳离子型、非离子 型、两性离子型
制药工业	药物载体、乳化剂、增溶剂、起泡剂、清洗剂、润滑剂、柔软剂	非离子型
食品工业	乳化剂、防黏剂、膨松剂、品质改良剂、增稠稳定剂、起泡剂、 结晶抑制剂、赋形剂、脱模剂、清泡剂、澄清剂、发泡稳定剂、 增溶剂、消泡剂、脱模剥离剂、凝结黏合剂	非离子型、天然表面活性剂
化学纤维工业	黏胶添加剂、变性剂、后处理添加剂、润湿剂、乳化剂、抗静 电剂、洗净剂、匀染剂、缓染剂、分散剂	阴离子型、阳离子型、非离 子型

三、表面活性剂分析的主要内容

表面活性剂的种类繁多,功能各异。在表面活性剂研制、开发、生产、应用和环境保护这条产业链中,每个环节都离不开分析。表面活性剂的分析项目归纳起来主要包括以下几个方面:产品质量分析;表面活性剂的化学结构、配方和含量分析;未知物的剖析;环境污染的卫生监测等。本章主要学习表面活性剂的理化性质分析、基本性能分析和生物降解度的测定方法。

第二节 表面活性剂的理化性质分析

表面活性剂的理化性质分析包括在水中溶解度的测定、非离子型表面活性剂浊点的测定、cmc 的测定、在硬水中稳定性的测定、水溶液 pH 的测定等,本节介绍前三种性质的测定。

一、阴离子型表面活性剂在水中溶解度的测定

表面活性剂的溶解度主要取决于分子结构和溶液的温度。而表面活性剂溶解度与温度的关系与一般常见化合物的情况有所不同。对于离子型表面活性剂,在温度足够低时,溶解度有限并且随温度上升而增加,达到某一温度后,溶解度会陡然上升,这个突变的温度称为 **Krafft 温度**。表面活性剂的 Krafft 温度越低,其溶解性越好,越有利于实用。一般,离子型表面活性剂应在 Krafft 温度以上使用。

国家标准 GB/T6370—2012 规定了一种表示阴离子型表面活性剂在水中溶解度与温度呈函数关系的方法,从而求得它在给定温度下的溶解度。

此方法适用于纯表面活性剂,也适用于工业产品及液体阴离子型表面活性剂复配产品,只要这些产品溶液清澈透明、颜色不太深即可。

用纯产品得到的溶解度曲线可确定 Krafft 温度。

1. 测定原理

对已知浓度的阴离子型表面活性剂水溶液进行实验温度范围预测定,加热时溶液由浊变清,冷却时由清变浊。将相同浓度的两份溶液,一份溶液较冷显浊,另一份较热显清,置于水浴中,该水浴温度控制在预测定时确定的温度范围内。记下溶液温度与水浴温度相同时两份溶液的外观。

重复实验,在预测定的温度范围内改变水浴温度,直至清液仍清、浊液仍浊或溶液很慢地由浊变清或由清变浊。由表面活性剂的浓度和溶解度的极限温度绘制溶解度曲线。

2. 试剂

蒸馏水或纯度与蒸馏水相当的水。

3. 仪器

- (1) 试管 直径 20 mm,长 200 mm 的玻璃试管;
- (2) 精密温度计 分度为 0.1 °C;
- (3) 恒温控制水浴锅 -5~90 °C,能控制在 ± 0.1 °C,并带有透明池。

4. 测定步骤

(1) 试样的制备 称取一定量的试样,其量相当于待测表面活性剂溶液的某一质量分数(通常为 1%~50%),称准至 0.01 g,然后制备成约 100 mL 的实验溶液。

若溶液含有不溶杂质,可将其加热至高于变浊温度后再过滤。该过程不应引起表面活性剂浓度的任何变化。

(2) 预测定 将实验溶液直接加热,使溶液变清,取约 10 mL 倒入试管中,在室温下使之

缓慢冷却至溶液变浊,然后再缓慢升温,同时用温度计搅拌溶液,待溶液一变清,立即记下温度 t_1 。再缓慢冷却,同时用温度计搅拌溶液,待溶液一变浊,立即记下温度 t_2 。

t_1 与 t_2 之间即为预测定温度范围,一般为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

(3) 溶解度极限温度的测定 将恒温水浴的温度设定在预测定温度范围内,并保持恒温,精确至 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 。

将实验溶液充满两个试管,塞上管塞,分别加热及冷却,使其中一个试管中的溶液变清,而另一个试管中的溶液变浊,然后将两个试管同时放入恒温水浴中。

当两份溶液的温度与水浴温度相同时,记下两份溶液的外观是清还是浊。若两份溶液均清,将水浴温度降低几度;若两份溶液均浊,则稍升温。重复上述实验,调整水浴温度,直到溶液的外观变化(由浊变清或由清变浊)非常缓慢,或清液仍保持清、浊液仍保持浊。采用的最长观测时间为 $2\sim 3\text{ h}$ 。

记下上述情况发生时的温度,精确到 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$,即为溶解度极限温度。若溶液外观保持不变,则取刚低于两份溶液均保持浊时的温度。

(4) 绘制溶解度曲线 根据设定的浓度范围,称取不同量的试样,分别测定其溶解度极限温度。以浓度为横坐标,相应的溶解度极限温度为纵坐标,绘制溶解度曲线。由此曲线可以推断表面活性剂在给定温度下的溶解度。

若需要,可测定其 Krafft 温度。

5. 测定结果

在给定温度下,阴离子型表面活性剂在水中溶解度以质量分数表示。

二、非离子型表面活性剂浊点的测定

非离子型表面活性剂一般在温度低时易溶于水,成为澄清的溶液。温度升高,溶解度降低,当温度升高到一定程度后,表面活性剂水溶液变混浊,继而会析出、分层。这个表面活性剂开始变混浊的温度叫做浊点。浊点是非常重要的数据,与表面活性剂的性能,尤其是应用性能密切相关。浊点越高的非离子型表面活性剂适用温度范围越宽,性能较为优越。

标准 GB/T5559—2010 针对不同类型的非离子型表面活性剂,规定了五种(A, B, C, D 及 E)测定浊点的方法。

方法 A, B 及 C,主要适用于由脂肪醇、脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪胺、烷基酚等亲油性化合物与环氧乙烷缩合而成的非离子型表面活性剂浊点的测定。

方法 D 和 E,主要适用于环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合而成的非离子型表面活性剂浊点的测定。

由脂肪酸或脂肪酸酯一类亲油性化合物与环氧乙烷-环氧丙烷嵌段聚合而成的非离子型表面活性剂,方法 E 通常是不适用的,但只有在测定中被证实具有重现性时方能采用。

1. 测定原理

将规定浓度的试样溶液,在测试条件下加热至液体完全不透明,冷却并不断搅拌,观察在不透明消失时的温度。

(1) 方法 A 若试样的水溶液在 10~90 ℃ 变混浊,则在蒸馏水中进行测定。

(2) 方法 B 若试样的水溶液在低于 10 ℃ 时变混浊或试样不能充分溶解于水时,则在 25% 二乙二醇丁醚水溶液中进行测定。本方法不适用于某些含环氧乙烷低的试样,以及不溶于 25% 二乙二醇丁醚溶液的试样。

(3) 方法 C 若试样的水溶液在高于 90 ℃ 时变混浊,则需在密封安瓿瓶内进行测定。使用密封安瓿瓶可使操作在一定压力下进行,以达到比在大气压下溶液的沸点还要高的温度。

另外,也可用氯化钠水溶液代替蒸馏水,按方法 A 测定试样浊点,但测得的结果与用安瓿瓶测得的结果不呈简单的相关关系。

(4) 方法 D 若试样的酸性水溶液在 10~90 ℃ 变混浊,则在浓度 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 的 HCl 标准溶液中进行测定。

(5) 方法 E 若试样的酸性水溶液在高于 90 ℃ 时变混浊,则在每升含 50 g 正丁醇及 0.04 g 钙离子(Ca^{2+})的水溶液中进行测定。

2. 试剂

(1) 二乙二醇丁醚 化学纯,250 g/L 水溶液;

(2) 氯化钠溶液 50 g/L;

(3) 钙-正丁醇水溶液 每升含 50 g 正丁醇及 0.04 g 钙离子(Ca^{2+})的水溶液;

(4) HCl 标准溶液 浓度 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

3. 仪器

(1) 温度计 分度为 0.1 ℃,具有适用于试样被测温度的温度范围;

(2) 碘量瓶 250 mL;

(3) 量筒 100 mL;

(4) 烧杯 1 000 mL,装有透明导热体(例如乙二醇);

(5) 试管 20 mL;

(6) 安瓿瓶 外径 14 mm,内径 12 mm,高 120 mm 的安全玻璃制成,外罩丝网;

(7) 具有加热功能的磁力搅拌器。

4. 测定步骤

方法 A 称取试样 0.5 g(精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,摇匀,使试样完全溶解。量取 15 mL 试样溶液于试管中,插入温度计,然后将试管移入烧杯中,加热,用温度计轻轻搅拌直至溶液完全呈混浊状(溶液的温度应不超过混浊温度 10 ℃),停止加热。试管仍保留在烧杯中,用温度计轻轻搅拌溶液,使其慢慢冷却,记录混浊消失时的温度。平行测定两次,平行测定结果之差不大于 0.5 ℃。

方法 B 称取试样 5 g(精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 45 g 二乙二醇丁醚溶液,摇匀,使试样完全溶解。其余操作同方法 A。

方法 C

(1) 安瓿瓶法 称取试样 0.5 g(精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,摇匀,使试样完全溶解。用吸管吸取试样溶液加入安瓿瓶中,高度约为 40 mm,用火将安瓿瓶口

封死,再用丝网将安瓿瓶罩住,移入装有导热体(一般用乙二醇)的烧杯中,安瓿瓶上端略伸出烧杯。为防止因封口不好而产生的安瓿瓶爆裂,在装置前应放置安全玻璃或透明塑料保护屏。测试装置如图 1-2 所示。将温度计插入加热浴内安瓿瓶旁,开动磁力搅拌器并加热。当安瓿瓶内液体变混浊时,停止加热,继续搅拌,使其冷却,记录混浊完全消失时的温度。

平行测定两次,平行测定结果之差不得大于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 盐水测定法 称取试样 0.5 g (精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 100 mL 氯化钠溶液,摇匀,使试样完全溶解。其余操作同方法 A。

方法 D 称取试样 1 g (精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 50 mL HCl 标准溶液,摇匀,使试样完全溶解,再加入 50 mL HCl 标准溶液。其余操作同方法 A。

方法 E 称取试样 1 g (精确至 0.01 g)放入碘量瓶中,加入 100 mL Ca^{2+} -正丁醇水溶液,摇匀,使试样完全溶解。其余操作同方法 A。

5. 测定结果

平行测定结果之差不得大于 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,取平行测定结果的算术平均值作为测定结果,并说明测定时所用介质。

三、阴离子型和非离子型表面活性剂 cmc 的测定

cmc 是表面活性剂表面活性的一种量度。cmc 越小,表示此种表面活性剂在水溶液中形成胶束所需浓度越低,达到表面饱和吸附的浓度越低。也就是说只需少量的表面活性剂就可起到润湿、乳化、增溶、去污、起泡等作用。因此,cmc 对于表面活性剂的应用是非常重要的物理量。在一定温度下,各种表面活性剂的 cmc 有一定值。

原则上,在 cmc 发生突变的物理化学性质,如表面张力、界面张力、渗透压、摩尔电导率等,都可用于 cmc 的测定。标准 GB11278—2007 规定了一种用圆环测定表面张力的方法来测定在蒸馏水或其他水溶液体系中阴离子型和非离子型表面活性剂的 cmc。

该方法适用于提纯或未提纯的水溶性非离子型表面活性剂,其浊点至少高于实验温度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,也适用于提纯或未提纯的水溶性阴离子型表面活性剂,其 Krafft 温度至少低于实验温度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1. 测定原理

表面活性剂水溶液的表面张力开始时随着浓度的增加而急剧下降,但当达到一定浓度

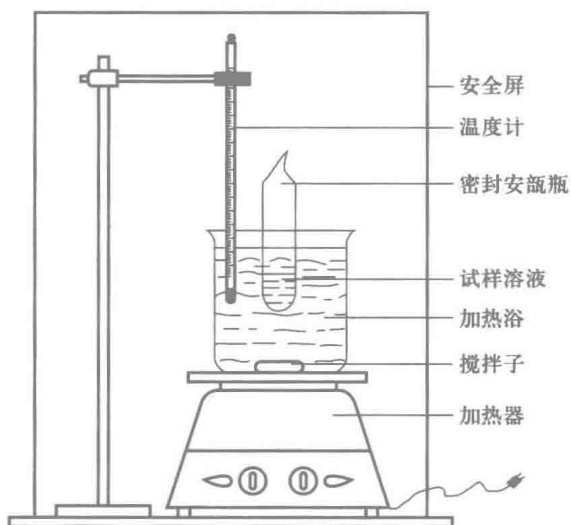


图 1-2 浊点测定装置(方法 C)