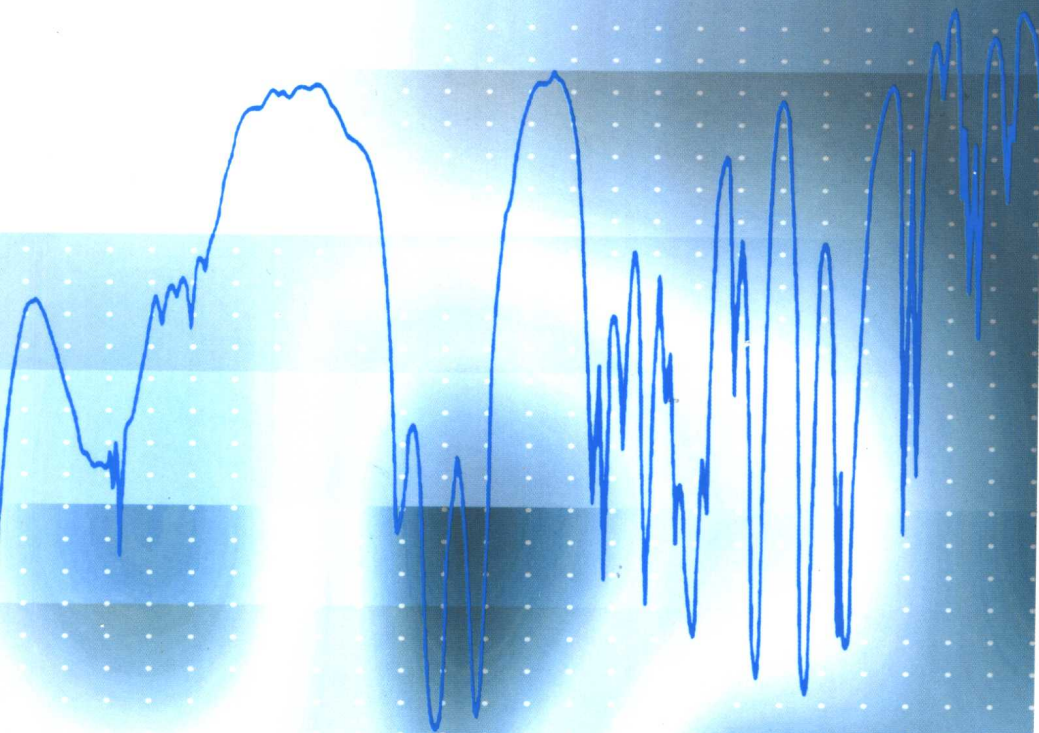


表面活性剂 实用仪器分析

● 王文波 刘玉芬 申书昌 编著



化学工业出版社

表面活性剂实用仪器分析

王文波 刘玉芬 申书昌 编著

化学工业出版社

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂实用仪器分析/王文波, 刘玉芬, 申书昌
编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.8
ISBN 7-5025-4618-9

I. 表… II. ①王…②刘…③申… III. 表面活性
剂-仪器分析 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 055042 号

表面活性剂实用仪器分析

王文波 刘玉芬 申书昌 编著

责任编辑: 裴桂芬

责任校对: 李 林

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11½ 字数 303 千字

2003 年 8 月第 1 版 2003 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4618-9/TQ·1759

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

表面活性剂的应用已渗透到了一切技术经济部门，它的制品已成为人类日常生活中不可缺少的消费品。表面活性剂的产量和应用已成为世界各国工业发展水平的一种量度。未来表面活性剂工业的发展趋势将是以环保和安全为行业发展的主要推动力；功能性和有效性将成为表面活性剂的开发方向；研究课题将集中在高技术领域。

表面活性剂的品种繁多，工艺复杂，无论是天然表面活性剂还是合成表面活性剂，明确其结构和组成对于开发利用是十分重要的。传统的物理、化学测试方法已不能满足发展的要求。目前，具有综合性的仪器分析技术在表面活性剂分析中的应用方面的书籍还没有。为此，我们从表面活性剂科技工作者需要角度出发，围绕表面活性剂领域中所涉及的常用的近代分析仪器，就分析方法的基本原理、仪器的简单构成、实验技术、谱图所能提供的信息和基本的解析方法及各种仪器在表面活性剂领域中的应用等方面作了阐述。本书突出了分析方法的实用性。对于所列举的表面活性剂分析实例作了详细的操作条件及谱图的解析说明。各种表面活性剂分析实例具有代表性、全面性、现代性。

本书具有较强的实际应用价值，反映了当前表面活性剂仪器分析最新成果和水平。该书的问世对于从事表面活性剂研制、开发、应用及测试的工作者具有重要意义。

本书共分9章，其中第2、3、4章由王文波编写；第7、8、9章由刘玉芬编写，第5、6章由申书昌编写；第1章由申书昌、王清滨共同编写。

由于表面活性剂近代仪器分析方法涉及范围很广，发展又很快，而作者水平有限，错误及不当之处在所难免。希望得到读者的批评指正。

编者
2003年4月

内 容 提 要

本书简单介绍了表面活性剂的分类、特性、制备、应用及其物理、化学试验法。重点介绍了近代仪器分析法的原理、实验技术及其在表面活性剂分析中的应用。其中包括红外光谱、紫外-可见吸收光谱、核磁共振波谱、有机质谱、气相色谱、气相色谱-质谱联用、气相色谱-红外光谱联用、薄层色谱、高效液相色谱、液相色谱-质谱联用、液相色谱-红外光谱联用、毛细管电泳等内容。还列举了表面活性剂分析实例及其分析方法。

本书可供从事表面科学研究、表面活性剂合成、生物化学研究、环境保护、表面活性剂应用和表面活性剂分析与测试等相关行业的工程技术人员及大专院校师生参考。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 表面活性剂概论	1
1.1.1 表面活性剂分子结构特点	1
1.1.2 表面活性剂分类	2
1.1.3 表面活性剂的性质	3
1.1.4 表面活性剂应用性能	7
1.1.5 合成表面活性剂的基本原料	10
1.1.6 表面活性剂在工业领域中的应用	13
1.2 表面活性剂分析与测试	23
1.2.1 表面活性剂的理化性能测试	23
1.2.2 表面活性剂化学分析法	24
1.2.3 表面活性剂近代仪器分析涉及仪器简介	27
参考文献	34
第 2 章 红外光谱法	37
2.1 概述	37
2.2 红外光谱法的原理	38
2.2.1 红外光谱的形成和红外区的划分	38
2.2.2 分子振动的形式	40
2.2.3 红外光谱及其表示方法	42
2.2.4 红外光谱与分子结构的关系	43
2.3 红外光谱仪器结构与原理	61
2.3.1 红外光谱仪的组成部分及仪器工作原理	61
2.3.2 傅里叶变换红外光谱仪结构及工作原理	63
2.4 红外光谱法的分析技术	64
2.4.1 气体样品的分析技术	64
2.4.2 液体样品的分析技术	65
2.4.3 固体样品的分析技术	67
2.5 红外光谱谱图解析及谱图库	68

2.5.1	影响红外特征谱带的因素	68
2.5.2	官能团的定性分析	70
2.5.3	红外标准谱图集	71
2.5.4	红外谱图检索及谱图库	72
2.6	红外光谱定量分析	72
2.6.1	红外光谱法定量分析的原理	72
2.6.2	红外光谱定量方法	72
2.6.3	影响定量结果的因素	75
2.7	红外光谱法在表面活性剂分析中的应用	75
2.7.1	各类表面活性剂的红外光谱特征	75
2.7.2	红外光谱法在表面活性剂合成中的应用	93
	参考文献	94
第3章	紫外-可见吸收光谱法	97
3.1	概述	97
3.2	紫外-可见吸收光谱的基本原理	98
3.2.1	紫外-可见吸收光谱的产生	98
3.2.2	电子能级跃迁类型	99
3.2.3	基团分类	100
3.2.4	紫外光谱吸收带的分类	100
3.2.5	影响电子能级跃迁的因素	100
3.3	紫外-可见吸收光谱的仪器结构及原理	101
3.3.1	紫外-可见吸收光谱仪的组成部分	101
3.3.2	紫外-可见吸收光谱的仪器结构及工作原理	102
3.4	紫外-可见吸收光谱定量的基本方法	103
3.4.1	紫外-可见吸收光谱定量的基本原理	103
3.4.2	紫外-可见吸收光谱定量的基本方法	105
3.4.3	紫外-可见吸收光谱法的实验技术	105
3.5	紫外-可见吸收光谱法在表面活性剂分析中的应用	108
3.5.1	表面活性剂的紫外光谱分析	108
3.5.2	表面活性剂的紫外光谱定量	109
	参考文献	111
第4章	核磁共振波谱法	112
4.1	概述	112
4.2	核磁共振波谱基本原理	112

4.2.1	原子核的磁矩和自旋角动量	112
4.2.2	核磁共振的条件	113
4.2.3	核能级——原子核在磁场中的行为	113
4.2.4	化学位移及其表示方法	113
4.2.5	饱和与弛豫	114
4.3	核磁共振波谱仪	115
4.3.1	连续波核磁共振波谱仪	115
4.3.2	脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪	115
4.4	^1H -核磁共振波谱	118
4.4.1	谱图表示方法	118
4.4.2	自旋-自旋偶合和偶合分裂	119
4.4.3	影响质子化学位移的因素	119
4.4.4	化学位移与分子结构的关系	120
4.4.5	样品制备技术	121
4.4.6	核磁共振波谱的定量分析	121
4.5	^{13}C -核磁共振波谱	121
4.5.1	^{13}C NMR 谱的特点	121
4.5.2	^{13}C NMR 与 ^1H NMR 的比较	122
4.5.3	^{13}C NMR 的去偶技术	122
4.5.4	^{13}C 的化学位移与分子结构的关系	123
4.5.5	^{13}C NMR 的谱图信息	123
4.6	^{31}P ^{29}Si 、 ^{15}N 核磁共振波谱	123
4.6.1	^{31}P NMR 谱的特点	123
4.6.2	^{29}Si NMR 谱的特点	124
4.6.3	^{15}N NMR 谱的特点	124
4.7	核磁共振波谱在表面活性剂分析中的应用	124
4.7.1	核磁共振波谱在阴离子表面活性剂分析中的应用	124
4.7.2	核磁共振波谱在阳离子表面活性剂分析中的应用	131
4.7.3	核磁共振波谱在非离子表面活性剂分析中的应用	132
4.7.4	核磁共振波谱在两性表面活性剂分析中的应用	134
	参考文献	135
第 5 章	有机质谱法	137
5.1	概述	137
5.2	有机质谱仪简介	138

5.2.1 进样系统	138
5.2.2 离子源	138
5.2.3 质量分析器	140
5.2.4 离子检测器	142
5.2.5 真空系统	142
5.2.6 计算机系统	142
5.3 有机质谱图的表示方法	143
5.4 有机质谱谱图解析	143
5.4.1 有机质谱中的离子	144
5.4.2 质谱谱图解析的一般程序	146
5.5 有机质谱在表面活性剂分析中的应用	148
5.5.1 非离子表面活性剂	148
5.5.2 阴离子表面活性剂	167
5.5.3 阳离子表面活性剂	170
5.5.4 两性表面活性剂	172
参考文献	172
第6章 气相色谱法	174
6.1 色谱法的特点和应用范围	174
6.2 色谱分离基本原理及分类	174
6.3 气相色谱仪简介	176
6.3.1 气相色谱仪组成及典型流程图	176
6.3.2 气相色谱固定相	177
6.4 色谱流出峰的色谱参数	178
6.4.1 色谱图表示方法	178
6.4.2 色谱流出曲线方程	179
6.5 定性与定量方法	180
6.5.1 定性方法	180
6.5.2 定量方法	181
6.5.3 微处理机技术在色谱中的应用	183
6.6 气相色谱样品分析及处理技术	183
6.6.1 直接进样法	183
6.6.2 顶空气相色谱法	184
6.6.3 反应气相色谱法	184
6.6.4 裂解气相色谱分析	186

6.7 气相色谱质谱联用技术	187
6.7.1 GC-MS 系统的组成	188
6.7.2 GC-MS 联用法的定性定量信息	189
6.8 GC-FTIR 联用技术	191
6.8.1 GC-FTIR 系统的组成	191
6.8.2 GC-FTIR 谱图及谱图库检索	192
6.9 气相色谱及其联用技术在表面活性剂分析中的应用	194
6.9.1 阴离子表面活性剂	194
6.9.2 阳离子表面活性剂	209
6.9.3 非离子表面活性剂	222
6.9.4 两性表面活性剂	243
参考文献	244
第 7 章 薄层色谱法	246
7.1 基本原理和特性参数	246
7.1.1 基本原理	246
7.1.2 特性参数	247
7.2 吸附剂和展开剂	248
7.2.1 吸附剂	248
7.2.2 展开剂	252
7.3 薄层色谱操作技术	255
7.3.1 薄层制备	255
7.3.2 点样	258
7.3.3 展开	259
7.3.4 显色	262
7.4 定性和定量分析	264
7.4.1 定性分析	264
7.4.2 定量分析	265
7.5 高效薄层色谱和反相薄层色谱	269
7.5.1 高效薄层色谱 (HPTLC)	269
7.5.2 反相薄层色谱	270
7.6 薄层色谱在表面活性剂分析中的应用	271
7.6.1 阳离子表面活性剂的分离	271
7.6.2 阴离子表面活性剂的分离	272
7.6.3 非离子表面活性剂的分离	275

7.6.4 油脂和脂肪酸	278
7.6.5 磷脂	280
参考文献	281
第8章 高效液相色谱法	283
8.1 概述	283
8.1.1 液相色谱法的发展史	283
8.1.2 高效液相色谱法与其他色谱方法的比较	284
8.1.3 高效液相色谱法分类	285
8.2 基本原理	286
8.2.1 色谱过程和保留值	286
8.2.2 速率理论方程式	287
8.2.3 影响谱带扩展的因素	288
8.3 高效液相色谱仪	289
8.3.1 贮液器和高压泵	289
8.3.2 梯度洗脱装置	290
8.3.3 进样装置	291
8.3.4 色谱柱	292
8.3.5 检测器	293
8.3.6 工作站	297
8.4 液固色谱法	297
8.4.1 概述	297
8.4.2 固定相	298
8.4.3 流动相	299
8.5 液-液色谱法	300
8.5.1 概述	300
8.5.2 固定相	300
8.5.3 流动相	300
8.6 键合相色谱法	301
8.6.1 概述	301
8.6.2 固定相	301
8.6.3 流动相	305
8.7 离子交换和离子色谱	306
8.7.1 离子交换色谱	306
8.7.2 离子色谱	309

8.8 凝胶色谱	313
8.8.1 概述	313
8.8.2 分离机理	313
8.8.3 固定相和流动相	314
8.8.4 凝胶色谱图的解析及数据处理	316
8.9 定性与定量分析	317
8.10 液相色谱联用技术	317
8.10.1 液相色谱-质谱 (LC-MS) 联用	317
8.10.2 液相色谱-傅里叶变换红外光谱 (LC-FTIR) 联用	318
8.11 高效液相色谱法在表面活性剂分析中的应用	319
8.11.1 阴离子表面活性剂	319
8.11.2 阳离子表面活性剂	322
8.11.3 非离子表面活性剂	324
8.11.4 磷脂及分子种类	334
8.11.5 聚酯型表面活性剂的分子量及其分布	336
参考文献	338
第9章 毛细管电泳	340
9.1 概述	340
9.2 基本原理	341
9.3 毛细管区带电泳	341
9.4 毛细管凝胶电泳	342
9.5 毛细管等速电泳	342
9.6 毛细管等电聚焦	343
9.7 毛细管胶束电动色谱	343
9.8 毛细管电色谱	344
9.9 毛细管电泳仪器	344
9.10 基本操作条件	346
9.11 毛细管电泳-质谱联用	348
9.12 毛细管电泳在表面活性剂分析中的应用	348
参考文献	349

第 1 章 绪 论

1.1 表面活性剂概论

1.1.1 表面活性剂分子结构特点

能够使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。具有表面活性的物质则称为表面活性物质。而我们把加入很少量即能降低溶剂（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。

在实际应用中，表面活性剂的品种十分繁多。但归纳起来，表面活性剂分子可以看做是碳氢化合物分子上的一个或几个氢原子被极性基团取代而构成的物质。极性取代基可以是离子也可以是非离子基团。因此，表面活性剂分子结构一般是由极性基和非极性基构成。它的极性基易溶于水即具有亲水性质，叫亲水基；而长链烃基（非极性基）不溶于水，易溶于“油”，具有亲油性质，叫亲油基，也叫疏水基。由此可见，表面活性剂分子具有“两亲结构”。

表面活性剂的亲油基一般是由长链烃基构成，结构上差别不大，一般包括下列结构：

- (1) 直链烷基（碳原子数为 8~20）；
- (2) 支链烷基（碳原子数为 8~20）；
- (3) 烷基苯基（烷基碳原子数为 8~20）；
- (4) 烷基苯基（烷基碳原子数 3 以下，一般是 2 个）；
- (5) 松香衍生物；
- (6) 高分子量聚环氧丙烷基；
- (7) 长链全氟（或高氟代）烷基；
- (8) 聚硅氧烷基；

(9) 全氟聚环氧丙烷基（低分子量）。

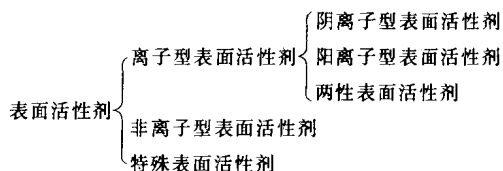
表面活性剂的亲水基部分的基团种类繁多，常见的有羧基—COO⁻、磺酸基—SO₃⁻、硫酸酯基—OSO₃⁻、氨基—N—(RR')、—NH—R、—NH₂、—N⁺(CH₃)₃、羟基—OH、磷酸酯基—OPO₃等。

1.1.2 表面活性剂分类

表面活性剂性质的差异，除了与烃基的大小、形状有关外，主要与亲水基的不同有关。亲水基的变化比亲油基要大得多，因此表面活性剂的分类是以亲水基的不同来分类的。

表面活性剂溶于水时，凡能离解成离子的叫离子型表面活性剂；凡不能离解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、两性表面活性剂等。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表面活性剂类。表面活性剂分类见表 1-1。

表 1-1 表面活性剂的分类



阴离子表面活性剂 阴离子表面活性剂一般都具有良好的渗透、润湿、乳化、分散、增溶、起泡、去污等作用。阴离子表面活性剂根据亲水基的不同可分为以下几类：羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐、脂肪酰-肽缩合物等五类。由于碳链和阳离子的不同，每一类又可以衍生出许多种表面活性剂。

阳离子型表面活性剂 阳离子型表面活性剂在工业上的应用，直接利用其表面活性的不多，而是利用其派生性质。它除用作纤维柔软剂、抗静电剂、防水剂、染色助剂等之外，还用作矿物浮选剂、防锈剂、杀菌剂、防腐剂等。阳离子型表面活性剂以胺系

为主。

阳离子型表面活性剂的水溶液通常显酸性，而阴离子型表面活性剂的水溶液一般呈中性或碱性。所以，一般情况下，不能与阴离子型表面活性剂配合使用。

两性表面活性剂 通常所说的两性表面活性剂是指由阳离子部分和阴离子部分组成的表面活性剂。在大多数情况下，阳离子部分是由铵盐或季铵盐作亲水基，而阴离子部分可以是羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐等。阴离子部分是羧基构成的两性表面活性剂，其中由胺盐构成阳离子部分的称氨基酸型；由季铵盐构成阳离子部分的则称为甜菜碱型。另外，氧化铵也是重要的一种。

非离子型表面活性剂 非离子型表面活性剂在水中不电离，其亲水基主要是有一定数量的含氧基团（一般为醚基和羟基）构成。正是由于这一特点，决定了非离子型表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂优越。因为在溶液中不是离子状态，所以稳定性高，不容易受强电解质（无机盐类）存在的影响；与其他类型表面活性剂相容性好，能很好地混合使用；在水及有机溶液中皆有良好的溶解性能（但结构不同而有所差异）。

非离子型表面活性剂的亲水基主要是由聚环氧烷基构成，另一部分就是以多醇（如甘油、季戊四醇、蔗糖、葡萄糖、山梨醇等）为基础结构。非离子型表面活性剂大多具有良好的乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、稳泡、抗静电等作用，且无毒。

特殊表面活性剂 特殊表面活性剂各自具有特殊的结构和性能，类别也较多，大致包含以下几种：含氟表面活性剂、硅表面活性剂、高分子表面活性剂、含硼表面活性剂、亚砷表面活性剂、冠醚大环化合物类表面活性剂、生物表面活性剂、氨基酸系表面活性剂、含硫表面活性剂等。

1.1.3 表面活性剂的性质

表面活性剂分子具有“两亲结构”，它含有一个亲水基和一个疏水基。由于水是强极性液体，因此当表面活性剂溶于水中时，则

亲水基有进入水中的倾向，而疏水基则有趋向离开水而伸向空气中的倾向。结果使表面活性剂分子在两相界面（这里即水的表面）上发生相对聚集。表面活性剂在界面上发生聚集的这种现象即称为“吸附”。由于吸附，溶液的表面张力降低。表面活性分子（或离子）在界面上吸附越多，表面张力值降低就越大。

表面活性剂浓度逐渐升高，水溶液表面聚集了足够的表面活性剂，并达到了毫无间隙地密集于液面上，形成了所谓单分子吸附膜。此时空气与水处于完全隔离状态，表面吸附已达到饱和。

表面吸附达到饱和后，在溶液内部，增加表面活性剂，先是三三两两以疏水基相互靠拢，形成胶束的最初形式。如继续增加浓度，胶束就逐渐增加到几十个至几百个分子，甚至更多，它们的疏水基以某种方式相互靠拢，尽可能减少疏水基与水的接触，以达到稳定存在的目的，最终形成了正规胶束。

形成胶束所需表面活性剂的低浓度称为临界胶束浓度（简称 cmc ）。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、密度、洗涤能力将发生突变。因此，表面活性剂水溶液，其浓度只有在稍高于其 cmc 值时，才能充分地显示其作用。

表面活性剂的亲水-亲油平衡值是其重要的物理化学参数之一，显示了它的适用范围。“亲水-亲油平衡”就是指表面活性剂的亲水基和疏水基之间在大小和力量上的平衡关系。反应这种平衡程度的量被称为亲水-亲油平衡值（简称 HLB 值）。

确定 HLB 值的方法有实验法和计算法两种，后者较为方便。 HLB 值没有绝对值，它是相对某种标准所得的值。一般以石蜡的 HLB 值为 0、油酸的 HLB 值为 1、油酸钾的 HLB 值为 20、十二烷基硫酸钠的 HLB 值为 40 作为标准，由此则可以得到阴、阳离子型表面活性剂的 HLB 值在 1~40 之间，非离子型表面活性剂的 HLB 值在 1~20 之间。

按照表面活性剂在实际中的不同用途，要求分子中的亲水部分和疏水部分要有适当的比例。如果亲水基的亲水性太强，在水溶液