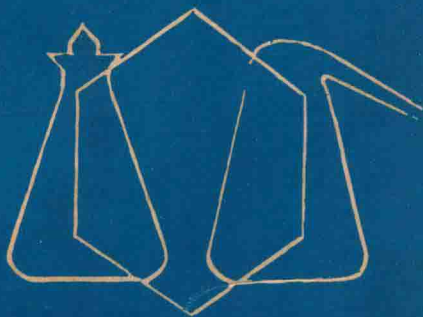


实用洗涤剂分析



天津市轻工业化学研究所

实用洗涤剂分析

天津市轻工业化学研究所译

— 1973

天 津

内 容 提 要

本书系根据B.M.Milwidsky原著《Practical Detergent Analyses》(美国MacNair-Dorland Company 1970年出版)译出。

全书重点以介绍合成洗涤剂快速、实用分析为主,详述了各种分析操作程序及仪器设备,对常用的洗涤剂原料及中间产品均可用所介绍的方法进行分析检验,并注意到间歇与连续生产过程中产品质量的控制方法。

本书适于有关从事合成洗涤剂的生产人员、科研人员及专业院校师生参考。

实 用 洗 涤 剂 分 析

(内部发行)

天津市轻工业化学研究所译
天津市第一印刷厂印刷

毛 主 席 语 录

学习有两种态度。一种是教条主义的态度，不管我国情况，适用的和不适用的，一起搬来。这种态度不好。另一种态度，学习的时候用脑筋想一下，学那些和我国情况相适合的东西，即吸取对我们有益的经验，我们需要的是这样一种态度。

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。

译 者 的 话

近年来，随着我国合成洗涤剂工业迅速发展，从事洗涤剂生产和科研的广大工人和技术人员迫切需要有关生产控制和分析方面的技术参考资料。遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，我们翻译此书，供从事洗涤剂的生产人员、科研人员及专业院校师生参考。

原著系为国外中小型合成洗涤剂工厂日常检验工作需要而编写的。它不是一本全面系统的分析书，原书编写也不够严谨。一些涉及使用近代仪器的分析方法和有关物化性能测定均未列入，重点介绍一般化学分析和日常生产质量控制方法。书中所述及各种方法据称较为简易、快速、实用，但读者在应用时请注意取舍。

对原书个别不妥或错误之处我们作了适当修改，限于译者的专业水平和翻译水平，错误之处在所难免，恳切希望读者批评指正。

译 者 1973.10.

目 录

第一章	前 言	(1)
第二章	实验室设备	(5)
第三章	洗涤剂常规分析	(19)
第四章	洗涤剂成品系统分析法	(39)
第五章	用于工厂控制的分析方法	(53)
第六章	其它控制分析	(67)
第七章	原 料	(98)
第八章	未知物分析	(143)
第九章	试剂、溶液及其标定	(157)

第一章 前 言

很多中小型洗涤剂工厂对所生产的产品缺乏标准及正规的控制方法，而大学对工业分析工作也没有给予足够的注意。

工业分析与正常分析方法不同之处有三点：1. 待检验的商品不同于化学纯的物质；2. 通常并不需绝对准确；3. 分析必须快速。

工业实验室进行分析，如有效氯的测定，确与教科书所说的相同，不过当用碘量滴定法时，很少工业化学人员象多数学校那样用淀粉测定其终点。工业实验室中许多分析必须在工作中学习。三聚磷酸钠的快速测定即为一例。工业分析的先决条件就在于快速。如采用间歇法生产，则分析所用时间不应妨碍其正常加工与包装。用于分析的时间越短，批次周转就越快，生产的批次就越多。此外，方法不宜繁琐，以免分析人员对此有所抵触。

应对生产各阶段的中间产物进行分析检验；如果成品已经制得再作质量改进，则需通过很多返修手续并且消耗很多包装容器。

同样，如采用连续法生产，则应在取样分析后几分钟内即能提出报告。显而易见，要是向操作者报告：“两小时前所生产成品某项指标不合格”将毫无用处。因为在这段时间内，多少吨产品早已制出。

开始就谈到工业分析不需要绝对准确。从生产控制意义上，可举洗涤剂配方加以说明：

洗涤剂活性物

25.0%

三聚磷酸钠	35.0
硅酸钠	8.0
羧甲基纤维素	2.2
萤光增白剂	0.2
硫酸钠	26.6
水份	3.0

在连续法生产时，制出各种成份含量十分精确的洗衣粉既不可能，实际上也不存在。每种成份应该容许有一幅度。例如，上述洗衣粉配方：可以改写为：

洗涤剂活性物	23.8~26.2%
三聚磷酸钠	32.5~37.5
硅酸钠	7.6~ 8.4
羧甲基纤维素	1.9~ 2.2
萤光增白剂	0.19~0.21
硫酸钠	25.4~27.8
水份	2 ~ 3

虽然有很多有价值的洗涤剂分析文章可以参考，但所述方法都不适用于常规分析。以硅酸钠为例，硅酸盐测定的古典方法需数小时，一般化学人员对此感到犹豫。如果有一种方法能在几分钟内提出硅酸盐含量为6.5、7.0、7.5、8.0或8.5%，那么此种方法可以认为非常适合常规控制。本书所述方法，均本着此种精神选择提出。

并非每一组份均需加以测定。参看上列配方，硫酸钠是填料而不起其他作用。没有必要进行测定。如所含其他组份均在规定的幅度之内，并将能起到其应起的作用，则分析的目的即已达到。

并非每一组份均适于快速常规控制，萤光增白剂不能快速

测定（快速一词是相对的，因为用薄层层析可于约两小时之内进行十分准确的测定），若将含有荧光增白剂的粉剂置于紫外灯（黑光）之下，将立即看出荧光，这说明是否含增白剂或分布是否均匀。凭经验，根据荧光的强度可推导其含量。目前还没有羧甲基纤维素的快速测定法。

以后各章所述诸分析方法，除少数例外，自取样后二十分钟内即可得出粉状洗涤剂的分析结果。对于液体洗涤剂分析时间还可减少。

关于准确度的问题。作者认为，在作肥皂的脂肪酸含量测定中，无须将2克样品称重至五位有效数字。如开始称重准确至万分之一，但结果只需三位有效数，则其作用不大，有人认为，在工作中用现有的手段，尽可能的准确并无害处，，这种看法不一定正确。分析人员应准确地工作，但不意味盲目追求准确。分析中每一步骤仅需较其最终所需结果稍为准确即可。准确度也受所用的方法所限。此外，如果习惯用12⁹计算尺计算结果，那么结果就受计算的准确度限制。一般，对本书所述测定类型，初始称重准确至三位有效数足够。如需要5克，准确称重至10毫克即可。如需10克，称至100毫克即够准确。如需称取半克，即使仅需记录其重量至一毫克，也应在分析天平上进行。依此类推，当报告结果数为15.1%时，可能是15.0%或15.2%，即被测定的物质浓度近似于15%，实际上所需要的也就是这些。

常规分析是现代分析化学及化学工业中的一个专业。要求学校从事化学的专业人员，做一次液体洗涤剂有效物含量测定，可能要用两天时间，答案是有效物含量12.34%。此数可能非常准确，但工业化学人员采用必要手段，在十分钟内就可能得出结果。比如说有效物含量为12.2%。此数显然不如前者准确，但对现行生产是足够的。

常规分析是生产的一个必要组成部分，和生产本身同等重要。正是常规分析才保证了产品质量，没有质量分析，就不能顺利生产。常常听到这样意见：“这种产品刚投入市场时质量非常好，但是现在质量次到什么程度！”质量控制应与生产紧密结合。

没有人提出学习了四、五年和五、六年的化学人员不应该毕生从事于常规分析。当我们进入工业或一新的领域时，花费一、两年时间搞常规工作也是值得的。这既能彻底了解生产，也有利于今后从事于研究，发展，或生产工作。

在生产中无论是配料，中和、磺化或缩合，都与分析有密切的关系，如缩合程度就只能用常规检验测定。

常规分析虽然很重要，但可能很平淡单调。本书所述各方法尽可能避免这一点，它不仅能提供快速与可靠的结果，也易于导出其他适用的方法。

虽然许多现代化的实验室设备，对化学工业的进展发挥了重要的作用，不过本书所述诸方法，仍有一定的实用价值，仅需最简单的设备即可进行。

原料的质量控制常被忽视。常常发生原料质量低于标准之事。本书对洗涤剂生产的原料质量分析列有一章。原料质量低于标准的不一定必须退货。如三乙醇胺的分子量低于正常，经分析它含有一定量的二乙醇胺，而对于某一特定用途，混有二乙醇胺并无害处。仅需改变配方即可适用。

对于有的原料并不要详细分析，只需决定此项原料是否适于生产。如硫酸钠仅作为填料使用，故只需测定是否含铁杂质和亚硫酸盐，色度是否合格，水份是否太高即可。洗涤剂工业所用原料日益增多，按照本书性质，不可能介绍所有原料的分析方法但约95%的常用洗涤剂原料分析方法已包括在内。

第二章 实验室设备

本章对实验室装备问题不拟详述，而讨论的重点将放在某些快速或简化操作仪器上；或放在某些对有效常规分析必不可少的仪器上。大多数实验室拥有本书所述的全部或部分的设备。在选择设备中往往忽略一点：即有无特殊设备意味着某项特殊测定能否进行。一台仪器并非必须天天使用，才能证明其购买的合理性。通常有些测定方法虽然每年只用一两次，但在没有其它有效方法代替时，也和经常使用的仪器一样是必不可少的。

天 平

在过去的几十年中，分析天平已有很大的进展，从简易的两盘天平经过链码天平到空气阻抑天平，而最后发展到衡载天平。可惜，很多实验室里，目前还仍然只使用简易的两盘天平。用这种天平操作称重既费时间又繁琐。用现代自动分析天平或半自动分析天平将节省很多时间，并免除了常规分析工作中的繁琐手续。

在安装这种天平时，最好是把它放在一块稳于基础上的云石板上，基础与地面固着一起，而云石板与基础间隔着聚氨基甲酸酯起着防震作用。

另一种很有用的天平是感量为 0.1 毫克而称重范围在 1 ~ 2,000 克。这类天平可能是比较便宜的三梁天平，或者是成本较贵能节省时间的阻抑式天平。以上两种天平，不论带或不带配衡装置均可自市场购得。

滴 定 管

在整个洗涤剂分析操作中，由于有许多滴定，所以使用每一标准溶液至少要用一支自动供液滴定管，可以购得的几种不同类型的滴定管如图一所示。用这些滴定管不需要经常用人工的方法装料和测读起点。在同时生产肥皂和合成洗涤剂工厂里，如果装有两套自动供液滴定管，而每支滴定管又装有测定活性物质用的滴定剂，将会节省很多时间。这样肥皂和活性物两项测定就可以同时进行。（参阅第43页）

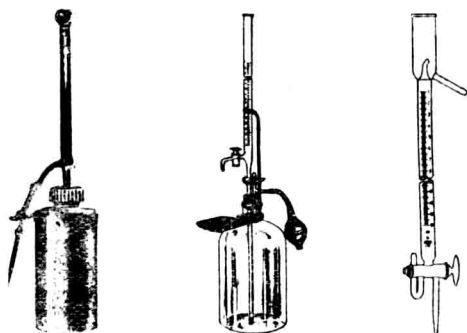


图 1 自动供液滴定管

自 动 配 量 吸 管

如果经常使用某项试剂，而每次使用量又是固定不变，并且其准确度要求不高，相当于量筒即可，则可将这些试剂放在如图 2 所示的装有自动配量吸管的瓶子里，将更为方便。

洗涤剂分析用容量瓶

经常需要将试样溶于少量的水中，然后将溶液移入一恒定容量的容量瓶里，二、三两章所述的操作中的头一步即属如此。在洗涤剂分析中，转移溶液包括冲洗盛有原始溶液的容器，并将其稀释至一定容积，由于生成泡沫，给操作带来不少麻烦。

为了省去转移溶液和冲洗容器与漏斗时减少泡沫，可以使用图3所示容量瓶较为有利，它虽不是实验仪器的标准件，但可由玻璃工容易地吹制出来，如图3容量瓶系由两部分构成，并用 B_{29} 或 B_{34} 磨口连接，接口的阳面在底部，而阴面在上部。

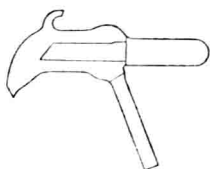


图2 自动配量吸管

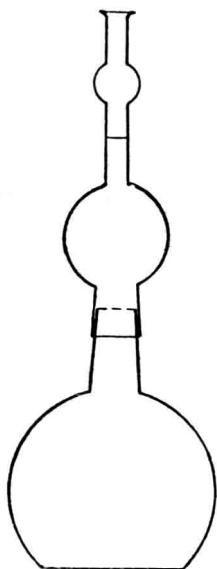


图3 两截式容量瓶

这种容量瓶有两种规格，一种是250毫升，特别适用于液体、膏体的分析，另一种是500毫升，适用于粉剂的分析，250毫升瓶的底部尺寸应能放入天平的称盘。

如果待分析的样品是液体、膏体或固体，可直接在250毫升瓶的下半部称重。如果是粉剂，则可在玻璃表面皿或薄纸片

上称取一定重量（5.00或10.00克按粉剂而定），并将其倒入500毫升瓶的下半部。对上述两种情况，均需加入少量的水以溶解洗涤剂（加热或不加热）然后用细水流冲洗容器内壁。当容量瓶将近充满时，装上容器的上半部，再沿容器内壁用细流加水至刻度。如果有泡沫生成，由于容器内液面上升，泡沫将膨涨直至及于球管B处然后消失。必须有上部球管，因为当液面在瓶颈内上升时，它可以防止进一步生成泡沫。

比 色 计

由于液体颜色是洗涤剂质量控制的一项重要指标，所以光电比色计是一种非常有用和必需的仪器。精密的比色计可用于测定粉体和膏体的颜色。不过在测定粉体的色泽时，应注意，洗衣粉几乎无一例外地含有萤光增白剂。这种染料除在洗涤过程中起重要作用外，还对洗衣粉的颜色能产生一定的影响。照射在洗衣粉上的光线中紫外线含量不同，产生的影响就不同。通常使用钨丝灯作为仪器的光源，这种光含紫外线光较少，因此，用仪器测量的洗衣粉颜色，与用人眼在日光下观测的颜色将不一致，因为日光含紫外线较为丰富。

比色计除用于测定溶液的颜色外，还可作比色分析法的测定。非离子洗涤剂能用这种简易快速方法加以测定。推荐采用一种在表盘上能量出透光率（或溶液的光密度）的比色计。

pH 计

洗涤剂的性能常常与其 pH值变化有重要的关系。pH 计是实验室里很需要的一种仪器。常用的指示剂无论为液状或纸

状，宽程或窄程的形式均可购得。这些对工厂控制有用，但对实验室分析，仪器还是主要的。当使用试纸测洗涤剂溶液时，染料会发生色层分离作用。当用液体指示剂或试纸时，则洗涤剂本身有时会影响染料。

当然，pH 计作为一种分析工具和用于最终生产控制是很有用的。但在工厂里指示剂溶液就很适合于生产分析。

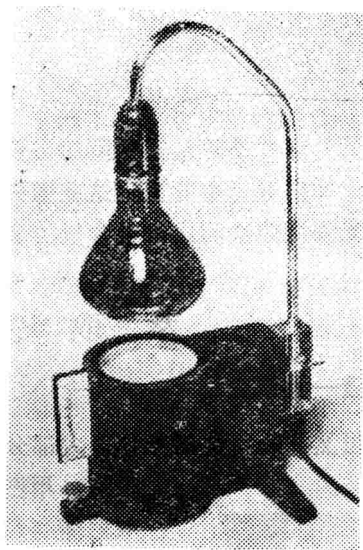


图 4 水份天平

水 份 天 平

在洗衣粉生产中，剩余水份含量是一项重要指标。如果在加入过硼酸钠或酶时，水份太高会影响这些添加剂的稳定性。在含三聚磷钠的喷雾干燥粉中，需要在粉中保留一定的水份^[1]，一种可以迅速测定水份的红外水份天平如图 4 所示。将洗衣粉直接放在盘上称重，直至指针达于零点，然后开红外灯照 10~15 分钟，水份的百分含量即可从刻度上读出。

紫 外 灯

紫外灯并不算是实验室的主要部件，但用其能检查是否含有萤光增白剂，也能检定这些增白剂是否分散均匀。凭经验，从萤光强度能推测出染料含量的多少。

萃 取 装 置

液—固萃取

虽然此处所述的操作，大部分系容量法，但有时也需用重量法。用图 5 索格利特 (Soxhlet) 萃取器能容易地从固体中萃取有效物。将一装有固体物料的多孔套管置于萃取室中，底部的玻璃接口装在盛有萃取剂（通常是醇）的烧瓶上，而上部的接口则与一回流冷凝器相接。将烧瓶里的醇煮沸，其蒸气升至回流冷凝器里，并被冷凝下来，滴入装有套管的萃取室中。当萃取室被装满时，萃取了一部分有效物的溶剂即被虹吸至烧瓶里。如此反复循环，直至全部可萃取物均被抽提干净。根据不同物质，萃取时间约需 2 ~ 6 小时。萃取时仅需略加照料。萃取完毕后，蒸去乙醇，称出残留物重量。



图 5 索格利特
(Soxhlet) 萃取器

液—液萃取

当需要测定液体洗涤剂中的未反映油或活性物含量时，可采用液—液萃取的方法，其操作除萃取剂不同外，与液—固萃取法相同。另外，萃取剂常常用水或含水乙醇进行洗涤。用比水轻的溶剂作萃取剂的一种装置如图 6^[2]所示。将被萃取的溶液放在萃取室里，洗涤溶液放在洗涤室中。萃取溶液放在接于本装置底部的烧瓶中，在装置的顶部接一回流冷凝器。当溶剂被煮沸，其蒸气通过蒸气管上升至回流冷凝器，并回滴到萃取室中。冷凝的溶剂比水轻，能通过溶液上升，并在上升的同时，萃取了一部分需萃取的物质，然后聚集在液层的表面。当溶剂聚集至足量时，即溢流至洗涤室，经洗涤后，再溢流到烧瓶里。在操作期间，萃取室的活塞和在洗涤室上部的活塞可以根据使用的溶剂打开或关闭。

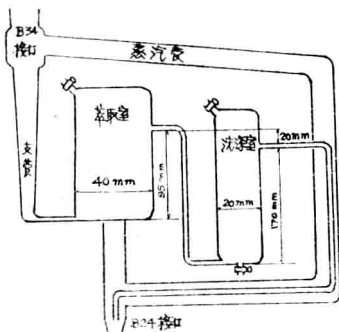


图 6 附有洗涤室的液—液萃取装置

依照不同物质，这种萃取操作需 2～4 小时。萃取完毕，将热源撤去。依萃取溶剂和被萃取液的密度比，在萃取室和洗涤室里存有一定量的萃取溶剂。因此需要把这些溶剂（它可能含有一些被萃取物）与在烧瓶中的那部分溶剂合并在一起。为了做到这一点，在溶剂停止沸腾之后，将洗涤室下部的活塞打开，放出 2～3 厘米洗涤液层。此时，萃取室中的大部分剩余溶剂将立即流到洗涤室，然后再流到烧瓶里。让洗涤溶液连续