

第一章

化妆品化学的基本知识与基础理论

第一节 溶液

一、溶液的组成量度

溶液的组成量度就是指一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量。溶液与我们的实际工作和日常生活息息相关。许多化妆用品都是以溶液的形式存在，如营养护肤品以溶液形式存在，则利于人体皮肤的吸收；洗涤用品以溶液的形式存在，利于污渍的去除。但各种用途的溶液都是通过控制不同的溶质含量来达到不同的目的要求。因此，在实际工作中必须明确溶液的组成量度。

（一）物质的量浓度

1. 物质的量 (n_B)

物质的量是以摩尔 (mol) 为计量单位。摩尔是化学上用于衡量物质的量大小的一个系统的单位，正如我们衡量质量用公斤 (kg)、克 (g) 衡量物质的长度用米 (m)、厘米 (cm)、毫米 (mm) 一样。国际纯粹化学和应用化学协会规定：1mol 任何物质所包含的基本单元（如分子、离子、电子或其他粒子）数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 原子数相等。即：

1mol 任何物质的量 = $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 原子数 = N_A (阿伏加德罗常数) = 6.023×10^{23} 个粒子 mol^{-1} 。物质的量的单位：摩尔 (mol)。

2. 物质的量浓度 (c_B)

物质的量的浓度定义为：溶质的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V 。即

$$c_B = n_B / V$$

物质的量的浓度国际单位为： mol/m^3 但由于体积单位较大 在生物医学上常用单位为： mol/L 、 mmol/L 、 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。

【例 1-1】正常人血浆中每 100ml 含 Na^+ 326mg、 HCO_3^- 164.7mg、 Ca^{2+} 10mg，问它们的物质的量浓度 mmol/L 各为多少？

$$\text{解： } c(\text{Na}^+) = (326/23)/0.1 = 142 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = (164.7/61)/0.1 = 27.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = (10/40)/0.1 = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(二) 比例浓度

1. 质量分数

溶质的质量与溶液的质量之比称为溶质的质量分数，用符号 ω 表示：

$$\omega = \text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}$$

质量分数常用的表示方法有质量百分比浓度和质量的百万分比（ppm）浓度：

$$\text{质量百分比浓度} = (\text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}) \times 100\%$$

$$\text{ppm 浓度} = (\text{溶质的质量} / \text{溶液的质量}) \times 10^6$$

ppm 指一百万份质量的溶液中含溶质的份数。

例如，100g 硫酸溶液中含有 98g H_2SO_4 ，其质量分数可表示为 $\omega = 98/100 = 0.98$ 或 98%；1g 溶液中含有 $2.5\mu\text{g}$ Fe^{3+} 离子，其浓度可表示为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ ppm}$ ，指每 1g 水含有 $2.5 \times 10^{-6} \text{ g}$ 的 Fe^{3+} 离子或每 1g 水含有 $2.5\mu\text{g}$ Fe^{3+} 离子。

2. 质量浓度

溶质的质量与溶液的体积之比称为溶质的质量浓度，用符号 ρ 表示。

$$\rho = m_{\text{溶质}} / V$$

质量浓度中表示质量的单位，可根据需要采用 kg, g, mg, ng 等 体积单位一般用 L

3. 体积分数

两种溶液相混合时，若不考虑体积的变化，某一组分单独占有的体积与各组分体积总和之比称为体积-体积分数 用符号 φ 表示：

$$\varphi = V_i / (V_i + V_j)$$

【例 1-2】3 体积酒精溶解在 1 体积水中 酒精在此溶液中的体积-体积分数为（设混合后溶液的体积不变）多少？

$$\text{解： } \varphi = V_{\text{酒精}} / (V_{\text{酒精}} + V_{\text{水}}) = 3 / (3 + 1) = 0.75 = 75\%$$

(三) 摩尔分数 (x)

摩尔分数是某物质的物质的量分数的简称，表示某物质的物质的量与混合物

的物质的量之比，用符号 x 表示，它没有单位。设某溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成，则溶质 B 和溶剂 A 的摩尔分数为

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \quad x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

式中 n_B 表示溶质 B 的物质的量 n_A 表示溶剂 A 的物质的量。将上两式相加可得

$$x_A + x_B = 1$$

(四) 质量摩尔浓度 m_B

质量摩尔浓度 m_B 定义为：溶质的物质的量除以溶剂的质量 m_A (单位为 kg)。即每 1kg 溶剂中所含溶质的物质的量 n_B 质量摩尔浓度单位为 mol/kg。

$$m_B = n_B / m_A$$

(五) 溶液配制及浓度的有关计算

1. 溶液的制备

制备溶液通常根据溶液的组成量度，首先计算出溶液所需溶质的含量，溶剂的需要量，将溶质溶解在溶剂中，混匀则成所需组成量度的溶液。

(1) 溶液的稀释

在实际工作中，常常要把一种浓的溶液配成稀的溶液，或把一种浓溶液和一种稀溶液配成中间浓度的溶液。不管用哪种方法，都需掌握一个原则：稀释前后溶液中溶质的量不变 即 $c_1 V_1 = c_2 V_2$, c_1, V_1 代表溶液稀释前的浓度和体积, c_2, V_2 代表溶液稀释后的浓度和体积。

(2) 浓度的换算

在溶液组成量度的换算中 如果涉及“质量”与“体积”间的换算时 必须通过溶液的密度进行换算

$$\begin{aligned} \text{即} \quad W_{\text{溶液}} &= \rho V \\ W_{\text{溶质}} &= W_{\text{溶液}} \times x\% = \rho \times V \times x\% \\ c_{\text{基本单元}} &= (\rho \times V \times 1000 \times x\%) / m_{\text{基本单元}} \end{aligned}$$

【例 1-3】市售浓硫酸 $\rho = 1.84 \text{ kg/L}$, H_2SO_4 的质量分数为 96% 计算其物质的量浓度。

$$\begin{aligned} \text{解:} \quad W_{\text{溶液}} &= \rho V & W_{\text{溶质}} &= W_{\text{溶液}} \times x\% = \rho \times V \times x\% \\ c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= (\rho \times V \times 1000 \times x\%) / m(\text{H}_2\text{SO}_4) \\ &= 1.84 \times 1000 \times 1 \times 96\% / 98 = 18.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

【例 1-4】市售浓硫酸 $\rho = 1.84 \text{ kg/L}$, H_2SO_4 的质量分数为 96% 计算质量摩尔浓度 $m(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

$$\text{解:} \quad W_A = (1 - 96\%) \rho \times V$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (1.84 \times 1000 \times 1 \times 96\% / 98) / 1.84 \times 1000 \times 1 \times (1 - 96\%) / 98 \\ = 244.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

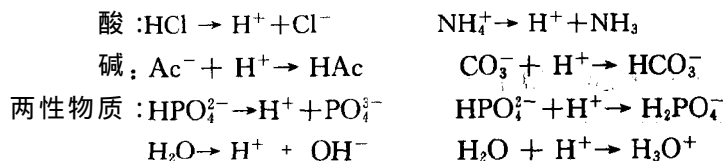
二、缓冲溶液

(一) 酸碱质子理论

人体皮肤对稀酸、稀碱具有一定的缓冲作用。即皮肤在接触稀酸或稀碱性物质后会很快恢复正常的 pH 值。皮肤的缓冲作用一方面来源于皮肤表面乳酸和氨基酸的两性（和酸或碱中和的两性物质），另一方面是皮肤呼吸所呼出的二氧化碳溶于汗液中所起的缓冲作用。对于健康的人来说，皮肤的中和能力较强，使用碱性化妆品后能很快恢复正常 pH 值。但对开始老化的皮肤、皮肤过敏或湿疹病人，皮肤的中和能力就较弱。制备化妆品时，一是化妆品的 pH 值最好与皮肤或毛发 pH 值相匹配、协调；二是化妆品作为护肤品应具有抵御外界酸、碱性物质的侵蚀即缓冲的作用，因此具有弱酸性而缓冲作用较强的化妆品对皮肤是最合理的。那么，皮肤上的物质或化妆品中的基质是如何起缓冲作用的呢？为了更好地理解缓冲溶液的作用，有必要先了解一下酸碱质子理论。

1. 酸、碱的定义

酸是指凡能给出 H^+ 的物质，而凡能接受质子 H^+ 的物质为碱。既能接受 H^+ 又能给出 H^+ 的物质称为两性物质。如下式中的 HCl 、 NH_4^+ 能够释放出 H^+ 所以为酸； Ac^- 、 CO_3^{2-} 能接受 H^+ 所以为碱； H_2O 、 HPO_4^{2-} 即能接受 H^+ 又能释放出 H^+ 所以为两性物质。

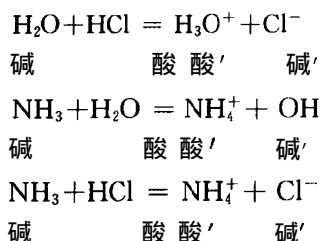


从上面的分析可知，酸、碱即可以是分子，也可以是离子。另外酸给出 H^+ 后会转变为对应的碱，我们把它称之为该酸的共轭碱；而碱接受 H^+ 后会转变为其所对应的酸，我们称其为该碱的共轭酸。也就是说，酸与碱间互为共轭关系，共轭酸碱对间只相差一个质子 H^+ 。

2. 酸与碱的基本关系

(1) 酸与碱间互为共轭关系，共轭酸碱对之间只相差一个 H^+ 。如 NH_4^+ 与 NH_3 互为共轭关系， NH_3 是 NH_4^+ 的共轭碱， NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸。

(2) 酸碱间的反应实质就是质子 H^+ 在共轭酸碱对间的转移反应。下面我们来看一下酸碱间的反应。



从 HCl 与 H₂O 反应式可知：H₂O 接受了 HCl 释出的 H⁺ 转变成了新的酸 H₃O⁺ 而 HCl 释放出 H⁺ 后，转变成了其对应的碱 Cl⁻。同理 NH₃ 与 H₂O 的反应、NH₃ 与 HCl 的反应也一样。所以我们可以说：酸碱间的反应，实质就是质子 H⁺ 在共轭酸碱对间转移的反应。

(3) 共轭酸与共轭碱的离解常数 K_a 与 K_b 的关系与 K_w 有关 即

$$K_a K_b = K_w$$

式中 K_w 为水的离子积常数 22℃ 时, K_w = 1 × 10⁻¹⁴。

从这个关系式可看出，同一共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 互成反比关系，共轭酸的酸式常数 K_a 愈大，则其所对应的共轭碱 K_b 就愈小，即共轭酸愈强，其对应的共轭碱愈弱。如 HCl 在水溶液中是强酸，其对应的共轭碱 Cl⁻ 为弱碱 因为 HCl 在水溶液中容易释放出 H⁺ 其对应的共轭碱 Cl⁻ 在水溶液中就很难接受 H⁺ 变为 HCl。此式定量上说明了共轭酸与其共轭碱强度的相对性。

(二) 水的质子自递平衡和水溶液的 pH 值

1. 水的离子积公式

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

式中 K_w 为水的离子积 (常数)

需要说明的是 纯水在 22℃ 时 K_w = 1 × 10⁻¹⁴ 所以 [H⁺] = [OH⁻] = 1 × 10⁻⁷ mol · L⁻¹ 水的电离为吸热反应 温度愈高 水离解作用愈强 K_w 愈大 水的离子积公式适用于一切稀水溶液，如 0.1 mol · L⁻¹ 的 HCl 溶液 [H⁺] = 0.1 mol · L⁻¹，[OH⁻] = 10⁻¹⁴⁺¹ = 10⁻¹³ mol · L⁻¹。

从离子积公式可看出：

$$\text{中性溶液} : [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{酸性溶液} [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{OH}^-]$$

$$\text{碱性溶液} [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{H}^+]$$

2. 水溶液的 pH 值

对于 H⁺ 浓度在 1 ~ 10⁻¹⁴ mol · L⁻¹ 范围的稀酸、碱性溶液 为应用方便 我们常以 H⁺ 浓度的负对数来表示 称为 pH 值。即

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

因此得酸性溶液 $\text{pH} < 7.0$ 中性溶液 $\text{pH} = 7.0$ 碱性溶液 $\text{pH} > 7.0$ 。
同时，离子积公式可写成：

$$\text{p}K_w = \text{pOH} + \text{pH} \quad \text{或} \quad \text{p}K_w = 14 = \text{pOH} + \text{pH}$$

只要知道了 pH 值 就可求出 pOH 值。

pH 值概念在美容化学中使用较多，因为人体不同区域的 pH 值不同 如健康皮肤 pH 值在 $4.5 \sim 6.5$ 之间 其中干性皮肤 pH 值为 $4.5 \sim 5.0$ 中性皮肤 pH 值为 $5.0 \sim 5.6$ 、油性皮肤 pH 值为 $5.6 \sim 6.5$ 则护肤化妆品的 pH 值应与人体皮肤的 pH 值相适应。对化妆品的配制而言，按产品的不同的目的要求（如洗浴、护肤、美容等）、化妆品各成分相互配伍的条件及化妆品中有效成分或活性成分的 pH 值有效的范围不同 所制备的化妆品 pH 值要求不同。

（三）缓冲溶液

1. 缓冲溶液的定义

许多化学反应及生物体内的许多化学反应，都要求在一定的 pH 值中进行反应。而参加反应的酸性或碱性物质随着反应的进行 H^+ 或 OH^- 的量会减少 反应速度会减慢下来 要使反应速度维持恒定 就要做到 pH 值保持不变 要使 pH 值维持不变，就要用到缓冲溶液。又如，人体血浆的 pH 值范围是 $7.35 \sim 7.45$ 超过 7.45 就会引起碱中毒 小于 7.35 就会引起酸中毒。在人体的代谢过程中，摄入人体内的有机食物完全氧化会产生碳酸、糖的厌氧分解产生乳酸、不完全氧化会产生乙酰乙酸、 β -羟基丁酸等等 然而 这众多的酸性代谢产物的产生并未引起人体体液 pH 值的降低 同样 我们吃进的蔬菜、水果在体内代谢会产生碱性物质 这些碱性产物也同样未导致人体体液 pH 值上升，这些都是因为人体体内存在许多缓冲物质的缘故。人体皮肤能抵御少量稀酸、稀碱侵蚀，也是因为人体皮肤上存在一定量的缓冲物质。

首先来分析一下以下的实验现象：

溶液	pH 广泛指示剂	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 2 滴	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 2 滴
H_2O	黄色 ($\text{pH} = 7$)	红色 ($\text{pH} < 7$)	紫色 ($\text{pH} > 7$)
$\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$	黄色 ($\text{pH} = 7$)	黄色不变	黄色不变

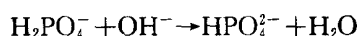
向 $\text{pH} = 7.0$ 的 KH_2PO_4 与 Na_2HPO_4 的混合溶液和 $\text{pH} = 7.0$ 的纯水溶液中，分别加入 pH 广泛指示剂后 两溶液均为中性 所以溶液均显黄色。接着在上述两组溶液中分别加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 2 滴与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 2 滴 在磷酸盐的混合液中 指示剂颜色未发生变化 说明该溶液 pH 值未发生变化，该溶液具有抵抗少量强酸、强碱侵入而保持溶液 pH 值基本不变的作用，像这种溶液就称为缓冲溶液 而在纯水中 加入 2 滴 HCl 后 颜色由黄色变红色 加入 2 滴 NaOH 后 颜色由

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg(c_B/c_{HB})$$

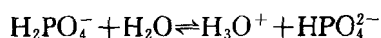
从以上公式可知 缓冲液 pH 值主要取决于弱酸的离解常数 K_a ($[B^-]/[HB]$ 在对数内 影响没有 $\text{p}K_a$ 大) 而 K_a 受温度的影响 即 缓冲液 pH 值受温度的影响, 对要求比较严格的缓冲液 还要考虑温度系数 当 $\text{p}K_a$ 一定时, pH 值与 $[B^-]/[HB]$ 比值有关。当 $[B^-]/[HB]=1$ 时 $\text{pH}=\text{p}K_a$ 。当我们用适量水稀释缓冲液时 由于 B^- 与 HB 受到同等程度的稀释, $[B^-]/[HB]$ 比值基本不变, 因而缓冲溶液 pH 值基本保持不变, 所以缓冲溶液具有抵抗适当稀释的作用。

【例 1-5】 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 与 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 各 50ml 混合成缓冲液 假定混合溶液的体积为 100ml 求此缓冲液的 pH 值。

解: KH_2PO_4 与 NaOH 混合后会发生化学反应



过量的 H_2PO_4^- 与反应产物 HPO_4^{2-} 可组成缓冲液,



未反应前

$$c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{0.10 \times 50}{100} = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{0.05 \times 50}{100} = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

反应后 NaOH 为不足量 全部转化为 HPO_4^{2-}

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.05 - 0.025 = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.025\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 和 $c(\text{HPO}_4^{2-})$ 代入 Henderson-Hasselbach 公式得

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 7.21 + \lg \frac{0.025}{0.025} = 7.21$$

4. 缓冲作用能力的影响因素及缓冲溶液的配制

缓冲溶液具有缓冲作用, 而缓冲作用能力的大小与共轭酸 抗碱成分 和共轭碱 (抗酸成分) 浓度有关。通常缓冲溶液的缓冲作用能力大小与下列因素有关:

(1) 当缓冲比 c_{B^-}/c_{HB} 一定时, 缓冲溶液的总浓度 $c_{\text{总}} (c_{\text{总}} = c_{HB} + c_{B^-})$ 愈大 则缓冲作用能力愈大。原因是 $c_{\text{总}}$ 愈大 则溶液中的抗酸 抗碱成分愈多 缓冲容量愈大, 但也并不是 $c_{\text{总}}$ 无限大 缓冲作用能力也无限大 因为随 $c_{\text{总}}$ 增大, 溶液中离子相互影响越大, 反而使缓冲作用能力变小。通常 $c_{\text{总}}$ 在 $0.05 \sim 0.2\text{mol/L}$ 之间。

(2) 当 $c_{\text{总}}$ 一定时 缓冲比 c_{B^-}/c_{HB} 愈趋向于 1 缓冲作用能力愈大 当缓冲比等于 1 时, 缓冲作用能力达极大值。

(3) 从以上的分析看出, 缓冲溶液要有效地发挥其缓冲作用, 抗酸、抗碱成分必须达到一定的量。通常要求缓冲比需处于 $1:10 \sim 10:1$ 之间 或 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

至 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{a}}-1$ 之间。即 pH 值处于 $\text{p}K_{\text{a}}\pm 1$ 之间为缓冲溶液的缓冲作用的有效区间——称为缓冲溶液的缓冲作用范围。不同的缓冲溶液 因其 $\text{p}K_{\text{a}}$ 值不同 所以缓冲作用范围也不同。如 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲系 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{\text{a}_2}=7.21$ 则其缓冲作用范围在 $6.21\sim 8.21$ 之间。

5. 缓冲溶液的配制

若无特殊的要求，缓冲液的配制原则为：

(1) 要求所配的缓冲液 pH 值尽可能等于或接近所选配缓冲系的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 即 $\text{pH}\approx\text{p}K_{\text{a}}$ ，这样配出的缓冲液具有较大缓冲作用能力。

如配 $\text{pH}=5$ 缓冲溶液 选择 $\text{p}K_{\text{a}}=4.75$ 的 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 较好 要配 $\text{pH}=10.0$ 缓冲溶液 选择 $\text{p}K_{\text{a}}=9.25$ 的 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{p}K_{\text{a}}=9.30$ 的 $\text{HCN}-\text{NaCN}$ 均较好；要配 $\text{pH}=7.0$ 缓冲溶液 选择 $\text{p}K_{\text{a}}=7.21$ 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{K}_2\text{HPO}_4$ 较好。

(2) 选择合适的总浓度。要求所配的缓冲溶液总浓度在 $0.05\sim 0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间，不宜太小也不宜太大。

配制方法：要配制 $\text{pH}=3.0\sim 11.0$ 之间的缓冲溶液，通常是采取共轭酸 + NaOH 或共轭碱 + HCl 的方式进行配制。配制所需的各物质的量可通过查阅文献获取 也可通过计算获取。

6. 人体血液与皮肤的生理缓冲作用

人体皮肤具有一定的生理缓冲作用 可以抵抗少量稀酸、稀碱的侵入 而保持皮肤的 pH 值处于 $4.5\sim 6.5$ 之间 原因是皮肤中存在着游离脂肪酸、氨基酸、乳酸、呼吸作用产生的 CO_2 溶于汗液中形成的碳酸。另外 正常人体血浆的 pH 值范围总能维系在 $7.35\sim 7.45$ 之间，而人体在新陈代谢过程中会产生众多的酸性或碱性物质进入血液中 此时血液中的缓冲物质 其中浓度最大的为 $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$ 缓冲对) $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{P}-\text{H}_{n-1}\text{P}^-$ （蛋白质缓冲对） $\text{HA}-\text{A}^-$ 有机酸缓冲对 会与肺、肾共同协调作用维系着血液的 pH 范围恒定不变。那么这些缓冲物质是如何在体内起缓冲作用的呢？

由于碳酸是人体的主要缓冲对，下面以碳酸缓冲对为例叙述其在人体中的缓冲机制。 CO_2 主要以溶解状态存在，它的质子转移平衡式为



当酸性物质侵入时 皮肤或血液中的 HCO_3^- 会与之结合 转化为碳酸 随着碳酸浓度的增加 碳酸会分解为 CO_2 在体内则经肺部排出体外 在皮肤上则以气体形式挥发掉 从而保持了皮肤或血液中的 pH 值不变。游离脂肪酸及乳酸的缓冲作用机制与 CO_2 是一致的 也是通过 $\text{HA}-\text{A}^-$ 共轭酸碱对起缓冲作用。当碱性物质侵入时，溶于汗液的 CO_2 转化 H_2CO_3 ，此时 H_2CO_3 与碱性物质结合转化为 HCO_3^- 使皮肤或血液中的 pH 值维系不变。

另外，皮肤中的氨基酸为两性物质，既具有可与酸结合的抗酸成分——氨基-

NH_2 也具有可与碱结合的抗碱成分——羧基- COOH 如下式所示



当酸性物质侵入时, HOOC-R-NH_2 与 H^+ 结合转化为 HOOC-R-NH_3^+ 当碱性物质侵入时, HOOC-R-NH_2 与之结合转化为 ${}^-\text{OOC-R-NH}_2$ 从而使皮肤具有了一定的缓冲作用。

(四) 溶液的渗透压

作为化妆品 必须具备舒适和怡人的特点 要满足这一要求 化妆品的渗透压大小与人体细胞渗透压一致是必不可少的。同时不同的化妆品, 从细胞渗透压的角度出发, 根据用途的不同及生物膜透过性的不同需要对化妆品溶质分子进行不同大小粒度、不同浓度(渗透浓度)配制, 以满足吸收或避免吸收的不同美容目的要求。

1. 渗透现象与渗透压 II)

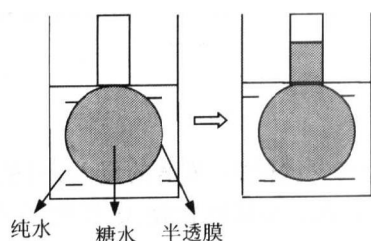


图 1-1 渗透现象

如图 1-1, 将一装有糖水的半透膜置于装有纯水的烧杯中 静置一段时间后会发现半透膜内的糖水液面升高了一定的高度。液面的升高无疑是由于膜外的水分子进入到了膜内 从而使膜内的液面产生了升高。为何会出现这种现象呢?

这是由于玻璃杯装的是纯水, 半透膜装的是糖水, 致使单位体积内糖水溶液中的水分子数少于纯水的水分子数, 因而单位时间内由纯水进入膜内的水分子的速度 $v_{\text{纯水} \rightarrow \text{糖水}} > v_{\text{糖水} \rightarrow \text{纯水}}$, 所以宏观上的净结果为糖水的液面升高了。像这种水分子透过半透膜自发地进入溶液的过程称渗透现象。

在半透膜内 随着糖水液面的升高 会产生一静水压力 反作用于半透膜内 从而使从纯水中透过半透膜进入糖水中的水分子的透过速度下降。随着静水压力的增大 最终使 $v_{\text{纯水} \rightarrow \text{糖水}} = v_{\text{糖水} \rightarrow \text{纯水}}$, 此时单位时间内从膜两侧透过的溶剂分子数相等, 个体系处于动态平衡状态, 即达渗透平衡状态, 此时液面不再升高。

我们要阻止这个渗透现象的发生, 就必须在糖水液面上施加一压力, 使这压力恰好等于该糖水溶液的静水压力, 就可使渗透现象不会发生。而这个压力就是渗透压, 即在用半透膜隔开的纯溶剂与溶液中, 恰能阻止渗透现象的发生时所施加于溶液液面上的压力称为渗透压, 渗透压单位为 Pa 或 kPa。

需要说明的是, 渗透压是指在用半透膜所隔开的纯溶剂与溶液间所施加于溶液液面上的压力。若是在浓溶液与稀溶液间所施加于浓溶液液面上的压力则为两溶液的渗透压之差; 若所施加的压力大于渗透压, 则出现反渗透现象, 即纯溶剂液

面升高 而溶液液面降低。从以上的分析可知 要有渗透现象发生 必须存在半透膜和膜两侧单位体积内溶剂分子数不等。

2. 溶液的渗透压与浓度及温度的关系

1886 年, 荷兰化学家范托夫根据德国植物学家 Pfeffer 的数据与经验 总结了渗透压与浓度、温度之间的关系, 即范托夫定律:

$$\Pi = cRT \text{ 或 } \Pi V = nRT$$

式中, T 为热力学温度, n 为溶质的物质的量, c 为溶质质点浓度, Π 为渗透压, R 为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

该公式说明, 稀溶液的渗透压只与溶质的质点浓度和温度成正比, 而与溶质及溶剂的本性无关。当 T 一定时, 不管是何物质, 只要它们的质点浓度相等, 则渗透压一定相等。如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液, 其渗透压是相等的。

另外 要注意的是 公式中的 c 是指溶质的质点浓度, 若为非电解质, 可直接利用此式进行计算; 若为电解质, 还需考虑电解质在水溶液中的离解。如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液的质点浓度 $c = 2 \times 0.1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所以 对于电解质溶液 范托夫公式应写为: $\Pi = icRT$, i 为修正因子, 即每分子电离出的质点数。

【例 1-6】计算溶有 18g 葡萄糖的 1L 葡萄糖溶液的 Π 值, 1L 溶有 2.925g NaCl 的溶液的 Π 值, 它们两者的渗透压是否相等? 为什么? ($T = 27^\circ \text{C}$)

解 $\Pi_{\text{葡萄糖}} = cRT = 18 \times 8.314 \times 300 / 180 = 249.4 \text{ kPa}$

$$\Pi_{\text{NaCl}} = cRT = 2.925 \times 2 \times 8.314 \times 300 / 58.5 = 249.4 \text{ kPa}$$

两者的渗透压相等, 因为它们在相同温度下, 质点浓度相等。

3. 渗透压在人体生理学上的意义

(1) 渗透浓度 从范托夫公式可知 当 T 一定时, Π 正比于质点浓度 c 所以医学上为了方便和更直观, 而直接以溶质的质点浓度来表示人体渗透压的大小。

$$\Pi = cRT = c \times 8.314 \times (273 + 37)$$

式中 R, T 均为常数 所以公式变为 $\Pi = Kc$ 。

由于不同半透膜的透过性大小不一样, 因而并不是所有的物质均可产生渗透效应。所以规定 溶液中能产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)(即不能透过半透膜的物质)统称为渗透活性物质。如毛细血管壁只允许小分子自由通过, 而大分子蛋白质不能自由通过, 则蛋白质为渗透活性物质。细胞膜对各种物质的透过具有选择性, 对水及对营养物质如葡萄糖、氨基酸、氧气等以及对代谢产物如尿素、尿酸、肌酐、 CO_2 等均可以透过 而 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不能透过, 因此 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 为渗透活性物质。若渗透活性物质在膜内 则属膜内质点浓度物质 若在膜外, 则属膜外质点浓度物质。因此将渗透活性物质的物质的量总和除以溶液体积(或稀溶液中能产生渗透效应的各种溶质的分子或离子的总浓度)称为渗透浓度

(osmolarity) 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

【例 1-7】 某溶液 100ml 含有 Na^+ 326mg、 HCO_3^- 164.7mg、 Ca^{2+} 10mg 求该溶液的渗透浓度 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解 渗透活性物质为 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、 Na^+ 它们的摩尔质量分别为 40、61、23。

渗透浓度： $[(326/23) + (164.7/61.0) + (10/40)] / (100/1000) = 171.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

(2) 等渗、高渗、低渗溶液 化学上 把渗透压相等的两种溶液叫等渗溶液 而渗透压不相等的两种溶液，其中渗透压低的叫低渗溶液，渗透压高的叫高渗溶液。

如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液的渗透压等于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的渗透压，则这两种溶液为等渗溶液；而 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的渗透压小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液的渗透压，则前者即为低渗溶液，后者即为高渗溶液。

由于组织间液是由血液形成的，血液渗透压与组织液渗透压、细胞内液渗透压几乎相等，因而医学上是以前人血浆的渗透压为衡量标准进行确定的。而血浆渗透压的正常值范围为 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所以医学上规定 凡是渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液，高于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为高渗溶液 低于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为低渗溶液。如 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖、 $9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 生理盐水、 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液均为等渗溶液。

临床在给病人输液时，要求输入的必须是等渗水，为何要考虑这等渗条件呢？下面我们来看个例子，将红细胞置于以下几种溶液中，看有何现象发生：

$9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液：红细胞无任何变化。

$15.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 红细胞逐渐皱缩 粘连 形成团块 胞浆分离 在血管中堵塞血管 即形成血栓。原因是 $c_{(\text{外液})} > c_{(\text{内液})}$ ，红细胞内水分子透过细胞膜出到膜外。

$5.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液 红细胞逐渐肿胀 最后破裂 溶血 原因是 $c_{(\text{内液})} > c_{(\text{外液})}$ ，细胞外液水分子进入红细胞内。

所以医学上在给病人输液时，需输入等渗水就是这个原理；剧烈运动后，应喝等渗水也是这一原理。市面上的运动饮料健力宝就是等渗水。洗涤伤口时，应用等渗水 否则会引起伤口更加疼痛。眼药水的配制必须是等渗水 否则 滴入眼睛会感疼痛。婴儿用洗涤用品除要求 pH 为 7.0 外 还应与医学上的等渗范围相一致 以保证婴儿在洗浴中，以防浴液进入眼睛时引起不适。另外，经皮肤吸收的化妆品营养物质，由于细胞膜的通透性特点，应以小分子量的物质为宜，而不应以大分子形式存在于化妆品，否则皮肤无法吸收反造成浪费，大分子物质虽可从汗腺、皮脂腺吸收入体内，但这种吸收是极其有限的。如宣称化妆品中的蛋白质能经皮肤吸收是值得怀疑的，实际上应先水解为氨基酸小分子，才有利于皮肤的吸收。

第二节 界面性质与表面活性剂

自然界的物质是以气、液、固三态(或称三相, triphase)存在的, 每一相的物理化学性质是一致的, 它们以气-液、气-固、液-液、液-固、固-固等相互接触但以不同的聚集状态相互组合而成。在相与相之间必然存在着界面, 而且不同相的接触就有不同类型的界面。在不同的两相界面间发生的物理化学现象统称为界面现象, 在气相与其他相之间则习惯称为表面现象。

一、界面性质——吸附作用

1. 界面张力与界面能

分子之间都有吸引力, 称范德瓦尔斯力。在固体或液体的同相内部, 这种吸引力互相平衡, 但在界面部分两相之间的分子吸引力则不同, 如图 1-2 所示的气-液两相中 处于液体内部的 A 分子受到周围分子的吸引力是对称和平衡的, 因而是相同的 所以 A 分子处于均衡的力场中 但处于液体表面的 B 分子的情况就不同, 由于

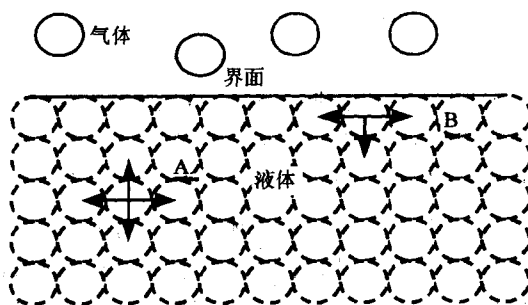


图 1-2 表面张力的来源

气体密度小得多, B 分子受到液体内部分子的引力与受到其上气体分子的吸引力是不等同的, 气体对 B 分子的吸引力小, 几乎可忽略不计, 结果是 B 分子受到合力向内的拉力, 这种合力力图把表面层上的分子拉入液体内部, 也就是说在表面恒有一种抵抗扩张的力, 称为表面张力(或称表面自由能), 因此欲将液体分子从相内部移到相表面上去, 必然要克服相内部分子的拉力而对它作功, 这个功就等于界面分子所贮藏的位能, 称为表面功 E 或表面能, 它等于界面张力 σ 与界面面积 s 的乘积:

$$E = \sigma s$$

我们都知道, 自然界的物质能量越低越稳定, 因此物体有自动降低其位能的趋势, 正如水往低处流, 高物往低处落一样。物体的界面能也有降低的趋势, 而且界面能越大, 降低的趋势也越大。从表面能的公式可知, 液体表面能的减小可通过自动

减小 σ 或减小 s 两种方式来实现。对于纯液体，由于 σ 在恒温下为一常数，因此其表面能的减小，只有通过减小 s 的办法来实现。例如水珠和汞滴常呈表面最小的形状——球形，就是这个原理。若保持液体 s 不变，表面能的减小只有通过减小 σ 来实现，此时，液体表面只有通过从周围介质中自动吸引其他物质的分子、原子或离子填入其表面层来降低它的表面张力，从而降低表面能，这就是吸附作用。

这里所说的吸附，就是一种物质从它的周围吸引另一物质的分子或离子到它的界面上或界面层中的过程。具有吸附作用的物质叫吸附剂，被吸附剂吸附的物质叫吸附质。

事实上，在气-液、气-固、液-液、液-固、固-固等相互接触但不同的聚集状态的两相间均存在着界面能，同样地恒有自动降低其界面能的倾向。所以在上述任意两相之间的界面上都可能产生吸附。

2. 固体表面上的吸附

固体一般不能自动改变表面积来降低界面能，它主要通过吸附其他物质在自己的表面上来降低界面张力，从而达到降低界面能的目的。

固体表面吸附按吸附作用力的不同，分为物理吸附和化学吸附两类。物理吸附靠的是在吸附剂与吸附质之间普遍存在的分子间作用力——范德瓦尔斯力来实现。此种吸附无选择性，其吸附作用大小随吸附剂和吸附质的种类、性质的不同而异；受温度影响较大，一般而言，低温时易发生物理吸附，高温时物理吸附减小；并且越易液化的气体越易被吸附，吸附速度和解吸速度均较快。化学吸附是吸附剂表面原子的成键能力未被相邻原子所饱和，还有剩余的成键能力，在吸附过程中吸附剂与吸附质之间可形成化学键，因而此类吸附是有选择性的，只有与吸附剂之间能形成化学键的吸附质才可被吸附。吸附是一个可逆过程，当吸附达平衡时，吸附质被吸附的数量既与吸附的浓度有关，也与温度有关。一般在一定范围内，吸附质的浓度愈高，被吸附的量愈大，温度愈高，被吸附的量愈小。

很多疏松多孔性固体物质，如活性炭、硅胶、活性氧化铝和分子筛等都有很大的比表面积（ $200 \sim 1\,000\text{m}^2/\text{g}$ ），因而具有巨大的吸附力，可除去大气中的有毒气体，净化水中的杂质，在药学或化妆品学中用于分离提取中草药中的有效成分，同时除去中草药制剂中的植物色素。

3. 液体表面上的吸附

液体表面也因某种溶质的进入而产生吸附，使液体表面张力发生相应的变化。液体表面因溶质的加入而出现的吸附分为两种：一种为加入的溶质能降低系统的表面张力，从而降低系统的表面能，在液-液界面间吸附较多的溶质分子（或离子），此时，表层的浓度大于内部浓度，这种吸附叫正吸附。第二种正好与正吸附相反，加入的溶质将增大溶剂的表面张力，为了降低表面张力，溶液表层将尽可能地排斥溶质分子（或离子），使其尽量进入溶液内部，从而降低体系的表面能，此时溶液表层的浓度小于其内部浓度，这种吸附叫负吸附。

吸附现象一般有三种情况，以水为例说明：

NaCl 、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 等无机盐以及蔗糖、甘露糖等多羟基有机物溶于水，可使水的表面张力升高；

醇、醛、酸、酯等绝大多数有机物进入水中，可使水的表面张力逐渐降低；

肥皂及各种合成洗涤剂（含有 8 个碳原子以上的直链有机酸的金属盐、硫酸盐或苯磺酸盐）进入水中，可以使水的表面张力开始时急剧下降，随后基本保持不变。

凡是形成负吸附的物质称为惰性物质，而能形成正吸附的物质（或能降低表面张力的物质）则称为表面活性物质（surfactant, surface active substance 或表面活性剂 surface active agent）。

二、表面活性剂

表面活性剂分子的化学结构主要由非极性 疏水性 基和极性 亲水性 基两个基团所构成，这两个基团分别处于分子的两端，形成不对称的结构，同时也使其成为又亲油又亲水的双亲分子，如图 1-3 所示，这两类性质相反的两亲性基团是表面活性剂在化学结构上的共同特征。

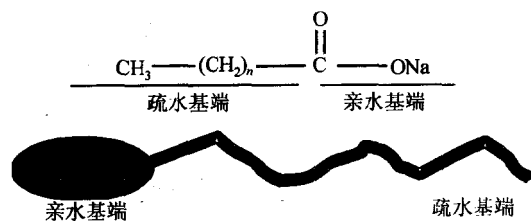


图 1-3 表面活性剂的基本结构 脂肪酸盐 示意图

常见的亲水基端的极性基团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 等，疏水基端的非极性基团通常为一些直链的或带有侧链的有机烃基（如烷烃、烯烃）、醇或多元醇、胺类和季铵、脂肪酸、酰胺、硫醇醚及含硅、氟类烷基等、环状类有苯环、环烷、环脂、苯酚、酚醚、萘基、吡啶及吡咯、多链及支链、高分子结构的环氧乙烯、环氧丙烯等。由于表面活性剂具有两亲基团，当其进入油水两相组成的溶液时，亲水的极性基团有进入水的倾向，而亲油的非极性基团则力图离开水相。当表面活性剂加入的量不大时，其可在水的表面形成定向排列起来的薄膜，见图 1-4(a) 所示；当进入水中的表面活性剂达到一定的量时，表面活性剂在形成分子表面膜的同时，也逐渐聚合集中在两种不相溶的液体的界面，此时疏水基团也互相靠拢并缔合起来，形成亲水基朝向水而疏水基朝向内的直径在胶体范围（1~100nm）的缔合体，这种缔合体就称为胶束。由于胶束的形成减小了疏水基与水的接触面积，从而使体系表面能降低 处于稳定状态 见图 1-4(b) 所示。

当表面活性剂达到一定的浓度时，在溶液中缔合成胶团，即表面活性剂可将不

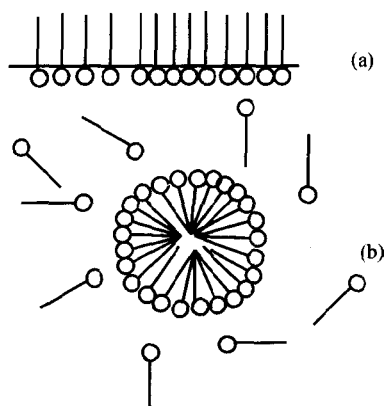


图 1-4 表面吸附与胶束形成示意图
(a 表面定向吸附 (b 胶束的形成
(图中圆为极性头 直线为非极性基尾)

溶于水的动植物油脂或其他有机物裹在其中形成胶束 这种作用称为增溶。肥皂液 或合成洗涤剂液) 用于洗涤服装上的油渍就是利用其增溶作用。

开始形成胶束时表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度 critical micelle concentration, CMC)。表面活性剂的临界胶束浓度在不同条件下并非常数, 其数值受温度、表面活性剂量、分子缔合程度及溶液的 pH 值和电解质存在的影响。在浓度接近 CMC 的缔合胶体中, 胶束中的表面活性剂分子的缔合数小于 100 时 呈球形结构 在大于 10 倍的 CMC 浓度时, 胶束的缔合数增多, 胶束形状转为圆柱

模型、层状模型、泡囊模型 亦称脂质体 由脂质双分子层形成的脂质膜所构成的单层、几层或多层的球形超微细囊)

表面活性剂按其在水中解离出的活性部分分为两大类, 凡能电离、生成亲水基离子的叫离子型表面活性剂, 凡不能电离、不生成离子的叫非离子型表面活性剂, 其中离子型表面活性剂按生成离子的种类又分为阴离子、阳离子、两性离子表面活性剂。此外 还有天然表面活性剂、高分子表面活性剂、硅氧烷系表面活性剂和碳氟系表面活性剂。

(一 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂是指能在水中解离出具有表面活性的阳离子。阳离子表面活性剂大部分是含氮化合物, 也就是有机胺的衍生物。它至少含有一个长链的疏水基团和一个带正电荷的亲水基团, 长链的疏水基团通常是脂肪酸或石油化学品的衍生物。阳离子表面活性剂的正电荷一般由氮原子携带, 也可以由硫和磷原子携带, 如季铵盐等解离后的活性部分带正电, 故称阳离子表面活性剂。有机胺盐表面活性剂易在 pH 值较高 (>7.0) 的介质中析出而失去活性, 也会与大分子的阴离子结合导致失活而产生沉淀, 这是它的一大缺点。

目前常用的阳离子表面活性剂是季铵盐和吡咯衍生物。季铵盐阳离子表面活性剂比胺盐优越, 其不受介质的酸碱性影响, 而且它还有一个与其他表面活性剂不同的特点, 即其水溶液有很强的杀菌作用。

阳离子表面活性剂可在界面和表面上吸附, 达到临界胶束浓度时在溶液中形成胶团, 从而降低溶剂的表面张力, 表现出表面活性。阳离子表面活性剂很易被人的皮肤、头发和牙齿所吸附。但其洗涤作用是有限的, 其抑菌性和对硬表面吸附的亲合性较突出 因而在化妆品中主要用作杀菌剂、抑菌剂、头发调理剂、皮肤柔软剂和抗龋齿添加剂、抗静电剂、纺织柔软剂等。

(二) 阴离子表面活性剂

表面活性剂解离后活性部分为阴离子的称为阴离子表面活性剂。如直链烷基、环状芳基、萘基等的硫酸盐、羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐、砷酸盐均属于此类。其活性常受氢离子浓度和金属离子浓度的增加而减弱，pH 值在 7.0 以上的活性强 pH 值降至 5.0 以下的活性较弱。

按亲水基种类可将阴离子表面活性剂分成五大类：

N-酰氨基酸及其盐

由 α -氨基酸的氨基酰化后制得，酰基部分可以由单一的脂肪酸或天然脂肪酸引入。此类表面活性剂性质较温和，无刺激性或刺激性极小。主要用于皮肤的清洁剂和香波，对皮肤和毛发有柔软作用。

2. 羧酸盐和羧酸酯盐

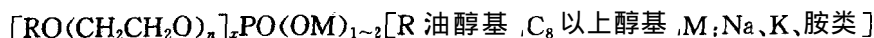
羧酸盐通式 RCOO^-M^+

式中 R 为脂肪酸的烃基链，C 原子在 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{18}$ 之间，M 为金属离子，有单价金属离子 (Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+) 多价金属离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+}) 有机铵离子。多价金属离子羧酸盐表面活性不突出，称为金属皂。单价羧酸盐常用作乳化剂，以制备 O/W 型膏霜或乳液。 RCOO^-M^+ 是以牛油、椰子油、棕榈油为主的动植物油脂与碱溶液一起加热皂化而得。由于原料油脂的组成不同，所得物质的性质也各自不同：当亲油部分极性大时，比较容易溶于水；但当亲油部分极性小时，其溶解性将降低，主要做化妆品的油相组分。化妆品中使用的脂肪酸牛油、椰子油等是天然脂肪酸，对正常的健康皮肤不会引起不良反应。由于此类表面活性具有很好的去垢作用和去沫作用，常用于制造洗脸用肥皂、洗脸用乳膏、剃须膏等。此类表面活性剂常与非离子表面活性剂合用。

羧酸酯盐包括小部分二元或三元羧酸生成的单酯、多元羧酸双酯、羧酸与带羟基的羧酸反应生成的酯。这类表面活性剂的特点是羧酸基形成亲水性的阴离子，与酯连接部分为亲油酯，酯基部分在接近中性条件下稳定，在较强酸性条件下会发生水解。其对皮肤作用较温和，在化妆品使用条件下稳定。

3. 磷酸单酯和双酯及其盐

通式：



这类表面活性剂双酯的亲油性比单酯的强，它们的盐类可溶于水，在有机溶剂中也有一定的溶解度。市售的产品多数是单酯和双酯的混合物，具有良好的乳化、润滑、抗静电、洗涤和缓蚀作用。此类表面活性剂中的油醇类具有高渗透性能，对皮