

# 溴甲酚绿光度法测定水样中的阳离子表面活性剂\*

谢兵, 李燕

(重庆涪陵师范学院 化学及环境科学系, 重庆 涪陵 408003)

**摘要:** 在 pH 值为 6.17 左右的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  溶液中, 溴甲酚绿与阳离子表面活性剂: 十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、溴化十六烷基吡啶 (CPB) 形成离子缔合物, 溶液蓝色减褪。可用于测定水体中的阳离子表面活性剂, 最大褪色波长为 614 nm。表面活性剂浓度在  $0 \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (CTMAB),  $0 \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (CPB) 范围内符合比耳定律, 摩尔吸光系数分别为  $9.65 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (CTMAB),  $7.81 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (CPB); 检测限为:  $6.12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (CTMAB),  $4.59 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (CPB)。方法能用于生活用水、污水处理厂进出口水中阳离子表面活性剂的测定。实验获得了满意的结果。

**关键词:** 阳离子表面活性剂; 十六烷基三甲基溴化铵; 溴化十六烷基吡啶; 溴甲酚绿; 分光光度法

中图分类号: O625.33, O657.3, O647.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2007)01-0066-03

## Spectrophotometric Method for Determination of Cationic Surfactants in Water with Bromocresol Green

XIE Bing, LI Yan

(Dept. of Chemistry and Environmental Science, Fuling Normal College, Chongqing Fuling 408003, China)

**Abstract:** In the  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$  solution in which the pH indicator is 6.17, can form ionic compound with the bromine cresol green and cationic surfactants: cetyltrimethylammonium bromide ammonium (CTMAB) or cetylpyridinium bromide (CPB), the blue colors of solutions fade obviously. The cationic surfactants can be used for determining in the water body. The largest wavelength is 614 nm. The Mole sucks coefficient of cetylpyridinium bromide respectively is  $9.65 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The mole sucks coefficient of cetyltrimethylammonium bromide is  $7.81 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The density of cationic surfactants with within the range of  $0 \sim 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (CTMAB) to  $0 \sim 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (CPB) accords with the Bill law. Examination limit:  $6.12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (CTMAB),  $4.59 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  (CPB). The method can be used in the determine of cationic surfactants of the survey of living water, sewage farm import-exit water. The experiment has obtained the satisfactory result.

**Key words:** cationic surfactants; cetyltrimethylammonium bromide; cetylpyridinium bromide; bromocresol green; spectrophotometry

阳离子表面活性剂在日用化工及某些工业洗涤材料中得到广泛应用, 其中部分洗涤液被直接排入水系统, 它不仅直接危害水生环境, 而且抑制其它有毒物质的降解, 导致严重的水质污染。由于阳离子表面活性剂能与生物细胞膜作用, 对酶和辅酶产生极强的毒性, 因此给环境带来日渐增加的影响, 关于阳离子表面活性剂的分析也成为热门课题。因此, 准确快速地测定表面活性剂的含量, 对于研究其在环境中的转化、迁移及对生理过程的影响

均具有重要意义<sup>[1]</sup>。测定阳离子表面活性剂的方法有很多: 示波极谱滴定法<sup>[2]</sup>、两相返滴定法<sup>[3]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[4]</sup>、流动注射法<sup>[5]</sup>、分光光度法<sup>[6-9]</sup>、共振瑞利散射法<sup>[10-11]</sup>、毛细管区带电泳法<sup>[12]</sup>等。这些方法部分需使用有机溶剂萃取, 有的实验仪器昂贵, 有的测定技术复杂, 很难得到推广。在分光光度法中未见溴甲酚绿与阳离子表面活性剂褪色反应的分析报道。本文就该反应的适宜条件、反应的灵敏度和选择性进行了研究, 并应用于水样中微量阳离

\* 收稿日期 2006-05-16 修回日期 2006-11-16

作者简介: 谢兵(1964-)男, 重庆涪陵人, 讲师, 从事有机化学及分析科研工作。

子表面活性剂的测定 取得了满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

UV-4100 紫外可见-近红外分光光度计(日本日立公司);7230G 可见分光光度计(上海菁华科技有限公司);HI9024 便携式防水型酸碱度测试仪(北京哈纳科技有限公司);ZH-2C 超级恒温水浴(南京多助科技有限公司)

十六烷基三甲基溴化铵(中国医药集团上海试剂公司,AR)、溴化十六烷基吡啶(北京化学试剂公司,AR)标准溶液:分别配成  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的储备液,使用时再稀释成  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的工作液;溴甲酚绿(上海试剂三厂,AR)溶液:用无水乙醇溶解后再用水配成  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的储备液,使用时稀释成  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的工作液; $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液:分别配成 0.2 mol/L 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液,然后以不同比例配成不同 pH 值的缓冲溶液。本实验所用试剂为分析纯,水为二次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

于 10 mL 的比色管中加入 2.0 mL  $1.0 \times 10^{-4}$

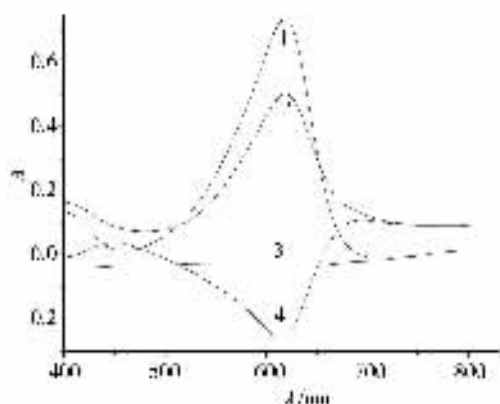


图 1 BCG-CTMAB 吸收光谱图

水参比:1. BCG ( $10 \times 10^{-4}$  mol/L), 2. BCG - 2.0 mL CTMAB, 3. CTMAB ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L), 试剂参比 4. BCG - 2.0 mL CTMAB。

### 2.2 溴甲酚绿的用量

于 10 mL 的比色管中加入 2.0 mL  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的十六烷基三甲基溴化铵或溴化十六烷基吡啶标准溶液,在分别加入 0.30、0.60、0.90、1.2、1.5、1.8、2.1、2.4、2.7、3.0 mL  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的溴甲酚绿,然后再向十支比色管中加入 1.0 mL pH6.17 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲液,定容,摇匀,放置,测定吸光度。实验得出两种体系在显色剂用量少时,

mol/L 的十六烷基三甲基溴化铵或溴化十六烷基吡啶标准溶液,然后依次加入 1.8 mL  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 溴甲酚绿, pH6.17 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲液 1.5 mL (CTMAB) 或 1.0 mL (CPB),用水稀释至刻度,摇匀,放置 120 min (CTMAB),放置 30 min (CPB),于 614 nm 处,用 1 cm 的比色皿,以试剂空白作参比测定吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸收光谱与测定波长选择

按实验方法,在 UV-4100 紫外可见-近红外分光光度计上扫描得吸收光谱图,如图 1、图 2,从图分析可以得出:纯 CTMAB 和 CPB 在 400 ~ 800 的波长范围内没有吸收;纯 BCG 在以水为参比时在 614 nm 处都出现比较明显的吸收峰;BCG-CTMAB 和 BCG-CPB 溶液再加入  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲液后由绿色变成蓝色,以水为参比时吸收峰明显下降,在以试剂为参比时,在 614 nm 处都出现明显的负吸收,因而 614 nm 峰被认为是 BCG-CTMAB 和 BCG-CPB 体系缔合物的特征峰。吸收强度与溶液的浓度成反比,线性关系较好,能取得满意的实验结果。本文选用褪色效果最好的波长 614 nm 为测定波长。

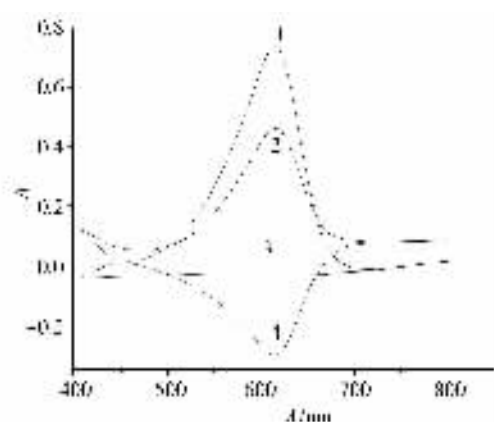


图 2 BCG-CPB 吸收光谱图

水参比:1. BCG ( $10 \times 10^{-4}$  mol/L) 2. BCG - 2.0 mL CPB 3. CPB ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L), 试剂参比 4. BCG - 2.0 mL CPB。

吸光度小,且随着溴甲酚绿用量的增多吸光度增大,当用量达到 1.8 mL 时,两种体系的吸光度达到最大,用量在 1.8 ~ 2.2 mL 时,吸光度基本保持稳定,用量多的时候吸光度反而减小,所以本文的两种体系溴甲酚绿用量都选用 2.0 mL。

### 2.3 缓冲溶液的选择

分别配置 HCl-NaAC、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、HAC-NaAC 等缓冲溶液,按照实验

方法测定吸光度。实验发现 HCl-NaAC、HAC-NaAC、NaOH-Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 三种缓冲溶液不是好的缓冲环境,但用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲溶液时 pH 小于 5.8 的缓冲溶液褪色效果差;用 pH 大于 7.1 的缓冲溶液褪色效果同样差;在 pH 5.8~7.1 的范围内,吸光度基本不变,而在 pH 6.17 的 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 缓冲液体系中褪色效果最好、灵敏度高。实验同时选择了缓冲液用量,缓冲溶液用量少的时候吸光度也很小,吸光度随用量增多而增大,但是用量过多反而导致吸光度减小。因此可以得到缓冲溶液的用量:十六烷基三甲基溴化铵为 1.5 mL,溴化十六烷基吡啶为 1.0 mL。

#### 2.4 加样顺序和时间的影响

改变加样的先后顺序,按照实验方法测定吸光度。测定结果发现,不同的加入顺序对吸光度有轻微的影响,按照本试验加入顺序所得到的结果最好,所以本实验采用的是先加阳离子表面活性剂,再加显色剂,最后加缓冲溶液的顺序。

按实验方法,测定不同时间的吸光度。得出 CTMAB 在 30 min 后趋于稳定,CPB 在 120 min 后趋于稳定。故本实验中,放置 120 min(CTMAB)、30 min(CPB)后再进行吸光度的测定。

#### 2.5 其他物质与有机试剂的影响

以 CTMAB 为例,考察了共存离子的影响。当溴甲酚绿的用量为 1.8 mL(1.0×10<sup>-4</sup> mol/L),十六烷基三甲基溴化铵的用量为 1.5 mL(1.0×10<sup>-4</sup> mol/L),干扰物质均加入 1.0 mL,相对误差小于 ±5% 时,干扰物质允许浓度分别为 1.0×10<sup>-4</sup> mol/L 的有 Na<sup>+</sup>、B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>;为 1.0×10<sup>-5</sup> mol/L 的有 k<sup>+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、抗坏血酸、甘氨酸、草酸、蔗糖、D-甘露糖、麦芽糖、硅酸、乙二醇四乙酸、果糖、乳糖;为 1.0×10<sup>-6</sup> mol/L 的有 Fe<sup>3+</sup>、Se<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、己二酸。可见,绝大部分物质不干扰测定。

### 3 分析应用

分别采集水样:乌江水、长江水、自来水、污水处理厂进出口水。污水厂进口水只进行过滤。乌江

本文实验了乙醇、丙酮、氯仿、苯、乙醚、十二烷基硫酸钠、十二烷基黄酸钠、十二烷基苯黄酸钠 8 种物质对 BCG-CPB 和 BCG-CTMAB 体系的影响。结果表明:乙醇、丙酮对体系没有多大的影响。氯仿、乙醚、苯与体系发生了分层,并且变浑浊。萃取后测定发现氯仿、乙醚、苯对体系没有什么明显的作用。故在实验中不需要加入阴离子表面活性剂和有机试剂来增敏。

#### 2.7 离子缔合物的组成

在 pH6.17 的 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液中,BCG 与阳离子表面活性剂通过静电引力疏水作用形成离子缔合物。本文采用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定离子缔合物组成,测得离子缔合比为 1:1。

#### 2.8 标准曲线

分别在 10 mL 的比色管中加入溴甲酚绿 2.0 mL,缓冲溶液 1.0 mL,再加入不同体积(0.00~3.0 mL)1.0×10<sup>-4</sup> mol/L 的十六烷基三甲基溴化铵或溴化十六烷基吡啶标准溶液。按照实验方法测定吸光度。线性关系图见图 3。将所得数据进行回归处理,得回归方程,求表观摩尔吸光系数 ε<sub>614</sub>,由 6 次空白测定的标准偏差(CTMAB:0.24%、CPB:0.18%)求得检测限。结果列于表 1。

#### 2.9 干扰实验

表 1 标准曲线的线性范围、回归方程、相关系数、摩尔吸光系数及检测限

体系	测定波长 λ/nm	线性范围 /(mol·L <sup>-1</sup> )	回归方程 C/(mol·L <sup>-1</sup> )	相关系数 R	摩尔吸光系数 ε/(L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )	检测限 /(mol·L <sup>-1</sup> )
CTMAB	614	0~2.4×10 <sup>-5</sup>	-0.1117×10 <sup>5</sup> C+0.0396	0.9985	7.81×10 <sup>3</sup>	6.12×10 <sup>-7</sup>
CPB	614	0~2.1×10 <sup>-5</sup>	-0.1364×10 <sup>5</sup> C+0.0399	0.9951	9.65×10 <sup>3</sup>	4.59×10 <sup>-7</sup>

水、长江水、自来水、污水厂出口水分别取 500 mL 加热浓缩至 90 mL 左右,过滤,定容于 100 mL 的容量瓶,用移液管准确移取 40 mL 到 50 mL 的容量瓶中,用 HNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>(0.1 mol/L)调节 pH 值到 3.4~4.2 之间,再按照实验方法(BCG-CTMAB 体系)进行测定。同时进行加标回收实验,测定结果列于表 2。

表 2 水样中阳离子表面活性剂的分析结果(N=6)

样品	测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准 偏差/%	加入量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	测定值/ (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准 偏差/%	回收率 /%
长江水	1.942	0.2	3.645	4.734	0.4	102
乌江水	2.031	0.3	3.645	4.542	0.4	96
自来水	2.100	0.2	3.645	4.562	0.3	98
污水厂进口水	1.781	0.1	3.645	4.385	0.2	96
污水厂出口水	2.121	0.2	3.645	4.634	0.4	98

(上接68页)

参考文献:

- [1] 官景渠, 李济生. 表面活性剂在环境中的生物降解[J]. 环境科学, 1993, 15(2): 81-85.
- [2] 赵锐, 杨桂株, 褐春梅. 示波极谱滴定法测定季胺盐类[J]. 吉林医学院学报, 1998, 18(3): 63-64.
- [3] 孙传庆, 周军, 黄文莉, 等. 两相返滴定法测定次氯酸钠消毒液中阴离子表面活性剂含量[J]. 中国氯碱, 2004, 4(4): 34-35.
- [4] 金燕, 陈志峰. 气相色谱-质谱法分析烷基季铵盐阳离子表面活性剂[J]. 化学世界, 1999(5): 266.
- [5] 高甲又, 张智敏, 望银平. 流动注射在线萃取荧光法测定痕量阳离子表面活性剂[J]. 2000, 28(1): 124.
- [6] 黄传敬. 阳离子表面活性剂与溴酚红的显色反应及其分析应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 252-255.
- [7] 黄应平, 蔡汝秀. 亮绿褪色反应用于微量季铵盐型阳离子表面活性剂的分光光度法测定研究[J]. 分析科学学报, 2001, 17(2): 97.
- [8] 董彦杰, 盖轲, 巩新兴. 显色剂偶氮胂Ⅲ直接吸光光度法测定微量镉[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2004, 21(4): 43-45.
- [9] 曾铭, 李树伟, 王小红, 等. 共振光散射法测定环境水样中镉的研究及应用[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(2): 218-221.
- [10] 何志雄, 刘巧突, 李木兰. 阳离子表面活性剂与溴酚蓝的共振瑞利散射及分析应用[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(3): 295-296.
- [11] 余晓鹏, 杨秀政, 陈中兰. 火焰原子吸收光度法对南充市土壤重金属含量的测定[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2005, 26(4): 418-421.
- [12] 丁晓静, 赵榕, 赵珊, 等. 毛细管区带电泳法快速测定消毒剂中苯扎溴铵的含量[J]. 色谱, 2003, 21(5): 520-523.

(责任编辑 李若溪)