

# 分光光度法测定水中十六烷基三甲基溴化铵

胡晓蒙<sup>1</sup>, 杨珊珊<sup>2</sup>

(1 上海市青浦区环境监测站, 上海 201700 2 上海川源节能环保科技有限公司, 上海 201400)

**摘要:** 基于甲基橙 (MO) 在水体中和阳离子表面活性剂发生的褪色反应, 采用分光光度法测定十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 优化了试验条件, 讨论了干扰物质的影响。MO 与 CTAB 在 10% 乙醇 - 水溶液中反应形成淡黄色离子缔合物, 以 MO 的最大吸收波长 470 nm 为测定波长, CTAB 质量浓度在 0 mg/L ~ 13.1 mg/L 范围内遵守朗伯 - 比尔定律, 吸光系数为 17.48 L/(g·cm), 方法检出限为 0.364 mg/L, 标准溶液平行测定的 RSD 为 2.3%, 样品加标回收率为 91.8% ~ 107%。

**关键词:** 十六烷基三甲基溴化铵; 甲基橙; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2010)05-0045-03

## Spectrophotometric Method for Determination of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water

HU Xiaomeng<sup>1</sup>, YANG Shan-shan<sup>2</sup>

(1 Environmental Monitoring Station of Qingpu District, Shanghai 201700 China; 2 Shanghai Chuanyuan Energy Conservation Environmental Protection Science and Technology Co Ltd., Shanghai 201400 China)

**Abstract** Based on a colour retardation of methyl orange with cationic surface active agent in water, Cetyltrimethylammonium bromide was determined by spectrophotometry. The test conditions were optimized and interfering substances were discussed. Methyl orange reacted with cetyltrimethylammonium bromide forming yellow associated ion pairs. Absorptivity was 17.48 L/(g·cm) in solution of cetyltrimethylammonium bromide ranging between 0 mg/L and 13.1 mg/L, and color absorption obeyed Lambert-Beer's law at 470 nm maximum absorption wavelength of methyl orange. Detection limit of method was 0.364 mg/L. RSD of parallel standard solution was 2.3%. Spiked recoveries of samples were between 91.8% and 107%.

**Key words** Cetyltrimethylammonium bromide; Methyl orange; Spectrophotometry; Water quality

阳离子表面活性剂具有杀菌性能, 易吸附于一般固体表面<sup>[1]</sup>, 在工业中大量应用。水介质中的固体表面 (即固 - 液界面) 一般为负电性, 正表面活性剂离子极易在上吸附, 因而被广泛应用于材料改性实验, 其中改性黏土<sup>[2]</sup>、改性树脂<sup>[3]</sup>、改性沸石<sup>[4]</sup>等受到普遍关注。

阳离子表面活性剂在水体中难以被微生物快速降解, 对水生环境产生了较大影响。目前其测定方法<sup>[5]</sup>主要有两相返滴定法<sup>[6]</sup>、示波极谱法<sup>[7]</sup>、间接原子吸收分光光度法<sup>[8]</sup>、流动注射在线萃取荧光法<sup>[9]</sup>、共振瑞利散射光谱法<sup>[10]</sup>和分光光度法等<sup>[11-13]</sup>, 其中分光光度法易于操作, 测量快速, 被广泛采用。今研究发现, 甲基橙 (MO) 在水体中和

阳离子表面活性剂发生反应, 褪色明显, 基于此建立的分光光度法无需萃取步骤, 方便快捷, 灵敏度较高, 可用于水中阳离子表面活性剂——十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的测定。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

UV 2100 型紫外可见分光光度计, 上海 UNIC 公司; SHZ-B 型恒温水浴振荡器, 上海博迅实业有限公司; AL 204-IC 型电子天平, 梅特勒 - 托利

收稿日期: 2010-02-24 修订日期: 2010-07-01

作者简介: 胡晓蒙 (1983-), 男, 河北邯郸人, 助理工程师, 硕士, 研究方向为水污染治理。

多仪器有限公司。

MO、CTAB, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙醇、盐酸、氢氧化钠, 国药集团化学试剂有限公司; 以上试剂均为分析纯。

## 1.2 试验方法

配置  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/L MO 溶液和  $1 \times 10^{-3}$  mol/L CTAB 溶液, 用时分别稀释至  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 和  $2 \times 10^{-4}$  mol/L。在 50 mL 比色管中, 加入一定体积的  $2 \times 10^{-4}$  mol/L CTAB 溶液和  $5 \times 10^{-4}$  mol/L MO 溶液, 再加入 5 mL 乙醇, 用去离子水定容至 50 mL, 摇匀, 放置 10 min。在分光光度计上, 用 1 cm 石英比色皿, 以试剂空白为参比, 在最大褪色波长下测量吸光值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MO-CTAB 吸收光谱

按照试验方法, 配置不同浓度 MO-CTAB 溶液。在分光光度计上, 以 10% 乙醇-水溶液为参比, 于 300 nm ~ 500 nm 波长范围内扫描, 得到吸收光谱, 见图 1。

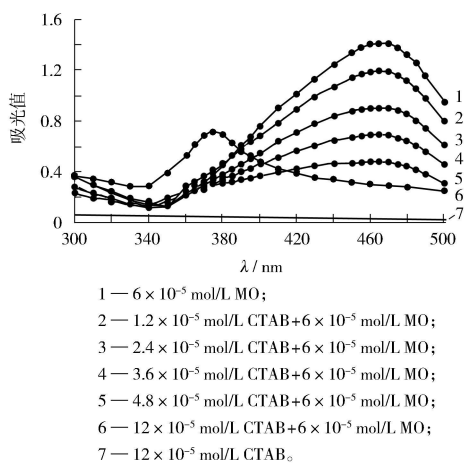


图 1 MO-CTAB 吸收光谱

Fig 1 Absorption spectrum of MO-CTAB

由图 1 可见, 以 10% 乙醇-水溶液为参比时, MO 在 300 nm ~ 500 nm 波长范围内均具有较大的吸光值, CTAB 与其相比吸光值较小, 可忽略不计; MO 的最大吸收波长位于 470 nm 处, MO-CTAB 络合物的最大吸收波长位于 380 nm 处; 吸光值下降与加入的 CTAB 浓度有定量关系, 可用于 CTAB 的测定。该试验选择 MO 的最大吸收波长 470 nm

为测定波长。

## 2.2 试验条件优化

### 2.2.1 显色剂用量

试验表明, 随着 MO 用量增加, 吸光值逐渐增大; 当 MO 浓度超过  $6 \times 10^{-5}$  mol/L 时, 吸光值过大, 仪器检测误差增加。因此, 该试验选择 MO 浓度为  $6 \times 10^{-5}$  mol/L。

### 2.2.2 显色时间与稳定性

在室温条件下, 按照试验方法, 每隔 1 min 测量一次样品吸光值, 结果表明, MO-CTAB 溶液混合 10 min 后, 吸光值稳定。因此, 该试验选择样品静置时间为 10 min。反应完成后, 络合物可稳定 12 h 以上。

### 2.2.3 pH 值的影响

按照试验方法, 改变溶液 pH 值, 在 470 nm 处测量吸光值, 结果表明, 在酸性条件下, MO 与 CTAB 难以络合; 在中性和碱性条件下, MO 与 CTAB 形成络合物, 溶液褪色明显。综合考虑实际水样, 该试验选择溶液 pH 值范围为 6.5 ~ 7.5, pH 值对吸光值的影响见图 2。

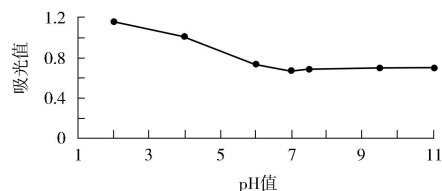


图 2 pH 值对吸光值的影响

Fig 2 Effect of pH on the absorbance

### 2.2.4 试剂加入顺序

按照试验方法, 改变 CTAB、MO 和乙醇的加入顺序, 测量不同样品的吸光值, 结果表明试剂加入顺序对吸光值的影响很小, 可以忽略。

### 2.2.5 乙醇用量

按照试验方法, 固定 MO 和 CTAB 在体系中的浓度, 改变乙醇在体系中的体积分数, 结果表明, 加入乙醇有助于 MO 与 CTAB 的反应; 随着乙醇体积分数增加, 体系灵敏度不断增大; 当乙醇体积分数为 10% 时, 灵敏度达到最大; 继续增加乙醇用量, 会抑制 MO 与 CTAB 的离子络合, 表现为溶液中 MO-CTAB 离子缔合物浓度下降, MO 浓度增加。因此, 该试验选择乙醇体积分数为 10%。

### 2.3 离子缔合物的组成

由于静电作用, MO-CTAB 离子缔合物的组分摩尔比理论值为 1:1<sup>[14]</sup>。但该缔合物具有较强的疏水性和较高的比表面能,且 CTAB 为两亲结构<sup>[15]</sup>,长烷基链为疏水基团,铵-溴部为亲水基团,缔合物对长链烷基具有一定的吸附能力。因此,用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定 MO-CTAB 离子缔合物的组分摩尔比实际值为: $c(\text{CTAB}):c(\text{MO})=1.4:1$ 。

#### 2.4 干扰物质的影响

在选定的试验条件下,当吸光值的相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时,下列离子的允许质量浓度分别为: $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^{+}$ 、 $\text{Na}^{+} < 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+} < 0.5 \text{ mg/L}$ ; 葡萄糖  $< 0.18 \text{ mg/L}$ ; 麦芽糖、乳糖、蔗糖  $< 0.034 \text{ mg/L}$ ; D-果糖、D-甘露糖  $< 0.018 \text{ mg/L}$ 。

#### 2.5 标准曲线与方法检出限

在试验选定的最佳条件下,取不同质量浓度的 CTAB 与 MO-乙醇-水溶液混合,以 10% 乙醇-水溶液为参比,在 470 nm 处测量吸光值。以系列中零浓度管的吸光值 ( $A_0$ ) 与各标准色列管的吸光值 ( $A$ ) 之差为纵坐标、CTAB 质量浓度为横坐标,绘制标准曲线,回归方程为  $\Delta A = 58.90 - 0.004$  相关系数  $R = 0.9993$  吸光系数  $a = 17.48 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{cm})$ , CTAB 质量浓度在  $0 \text{ mg/L} \sim 13.1 \text{ mg/L}$  范围内遵守朗伯-比尔定律。

配制不同质量浓度的 CTAB 溶液,在选定的试验条件下重复测量 20 次,以置信度 95% 以内的最低质量浓度确定方法检出限为  $0.364 \text{ mg/L}$ 。

#### 2.6 精密度试验

取已知质量浓度的 CTAB 溶液 5 mL,分别置于 10 支 50 mL 比色管中,按照试验方法加入其他试剂,以试剂空白为参比,在 470 nm 处测量吸光值,测定结果的 RSD 为 2.3%。

#### 2.7 样品测定与加标回收试验

阳离子表面活性剂改性树脂所产生的废水中含有大量 CTAB,待其稳定后,取上层清液,用两相返滴定法和该方法的测定值分别为  $4.74 \text{ mg/L}$  和  $4.56 \text{ mg/L}$ ,数据差异较小。同时,对该样品做加标回收试验 ( $n=6$ ),回收率为 91.8% ~ 107%。

### 3 结语

基于甲基橙在水体中和阳离子表面活性剂发

生的褪色反应,采用分光光度法测定十六烷基三甲基溴化铵,方法精密度与准确度良好,无需萃取步骤,反应速度较快,干扰离子少,可应用于环境水质监测。

#### [参考文献]

- [1] 赵国玺. 表面活性剂物理化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 4
- [2] WU C D, WEID B, HU G P, et al Estimation of the sorption of substituted aromatic compounds onto modified clay [J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2003, 70: 513-519.
- [3] YU Y, ZHUANG Y Y, WANG Z H, et al Adsorption of water soluble dyes onto modified resin [J]. Chemosphere, 2004, 54: 425-430
- [4] 吴建军, 徐仁扣, 肖双成, 等. 阳离子表面活性剂改性沸石对铬酸根的吸附机制 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 119-123
- [5] KAMAYA M, TAKAHASHI J, NAGASHIMAKI K. Rapid and simple determination of cationic surfactants without liquid-liquid extraction [J]. Microchim Acta, 2004, 144: 35-39
- [6] 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.
- [7] 马东, 郭忠, 张文德. 吡啶阳离子表面活性剂的示波极谱测定方法研究 [J]. 理化检验 (化学分册), 2003, 39(6): 334-335
- [8] 周原, 刘新玲, 郭前进. 阳离子表面活性剂的间接原子吸收分光光度法测定 [J]. 分析测试学报, 2003, 23(4): 93-95
- [9] 高甲友, 张智敏, 王银平. 流动注射在线萃取荧光法测定痕量阳离子表面活性剂 [J]. 分析化学, 2000, 28(1): 124
- [10] 石燕, 刘忠芳, 刘绍璞, 等. 卤离子与阳离子表面活性剂相互作用的共振瑞利散射光谱 [J]. 西南师范大学学报 (自然科学版), 2004, 29(1): 84-88.
- [11] 冯泳兰, 陈素林. 甲基紫光度法测定水中十二烷基磺酸钠 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(2): 28-29, 59.
- [12] 徐国想, 陈文宾, 马卫兴, 等. 微乳液介质-4-(6-甲氧基-8-喹啉偶氮)-间苯三酚分光光度法测定微量铜 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(2): 31-33.
- [13] 顾红明. 简化亚甲基蓝分光光度法测定水中阴离子洗涤剂 [J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(1): 42-43
- [14] SARKER M, PODDAR S. Studies on the interaction of surfactants with cationic dye by absorption spectroscopy [J]. Colloid Interface Sci, 2000, 221: 181
- [15] 樊静, 沈学静, 王瑞勇, 等. 光度法测定甲基橙和二甲萘黄在甲醇水混合溶剂中的离解常数 [J]. 分析实验室, 1998, 17(4): 5-8.

本栏目责任编辑 姚朝英