

Resonance Scattering Spectral Determination of Trace Chlorine in Water Using Cationic Surfactants

Weiming Mo¹, Caiyan Kang^{2,3*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

² School of Environmental Science and Resource, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China

³ The Guangxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Protection and Assessment, Guilin 541004, China

Email: kangcy_ok@126.com

Abstract: In acidic sodium acetate-HCl buffer solution containing KI, chlorine may oxidize I⁻ to form I₂, and then I₂ reacts with excess I⁻ to I₃⁻, which combines with cationic surfactants including tetradecyldimethyl benzylammonium chloride(TDMBA), tetradecylpyridinium bromide(TPB), cetyltrimethylammonium bromide(CTMAB) and tetrabutylammonium iodide(TBAI), respectively, to form association particles, which give resonance scattering(RS) effect at 467 nm. The RS intensity at 467 nm of the TDMBA, TPB, CTMAB and TBAI association particles systems is linear to chlorine concentration over the range of 0.008~1.24μg/mL, 0.029~1.79μg/mL, 0.083~2.22μg/mL and 0.091~3.06μg/mL Cl₂, respectively, with detection limits of 0.0032μg/mL, 0.0081μg/mL, 0.073μg/mL and 0.012μg/mL Cl₂, respectively. Based on this, a new, simple and sensitive analysis method for the determination of chlorine in water was developed. In the four systems, the TDMBA system possesses good stability and high sensitivity. The proposed method has been applied to the analysis of chlorine in water, with satisfactory results which is in agreement with that of the methyl orange (MO) spectrophotometry.

Keywords: chlorine; cationic surfactants; association particles; resonance scattering

水中痕量氯的表面活性剂共振散射光谱分析

莫蔚明¹, 康彩艳^{2,3*}

¹ 广西师范大学化学与化工学院, 桂林, 中国, 541004

² 广西师范大学环境与资源学院, 桂林, 中国, 541004

³ 广西环境工程与保护评价重点实验室, 桂林, 中国, 541004

Email: kangcy_ok@126.com

摘要: 在 HCl-NaAc 缓冲液中, Cl₂ 能氧化 I⁻ 为 I₂, 过量的 I⁻ 与 I₂ 形成 I₃⁻, 阳离子表面活性剂 (CS) 十四烷基二苄基氯化铵 (TDMBA)、溴代十四烷基吡啶 (TPB)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTMAB)、四丁基碘化铵 (TBAI) 等分别能与 I₃⁻ 发生缔合, 形成缔合物在 467nm 处产生共振散射效应。Cl₂ 浓度分别在 0.008~1.24μg/mL、0.029~1.79μg/mL、0.083~2.22μg/mL 和 0.091~3.06μg/mL 范围内与 TDMBA、TPB、CTMAB 及 TBAI 缔合微粒体系的共振强度成线性关系。各体系的检测限分别为 0.0032μg/mL、0.0081μg/mL、0.073μg/mL 和 0.012μg/mL Cl₂。据此建立了测定 Cl₂ 的分析法。其中 TDMBA 体系最稳定, 且灵敏度也高。用于饮用水中 Cl₂ 的测定, 并与光度法对照, 结果满意。

关键词: 氯; 阳离子表面活性剂; 缔合微粒; 共振散射效应

1 引言

氯气是一种常用的消毒剂和漂白剂, 广泛用于

饮用水、工业循环水及污水处理等方面。研究表明, Cl₂ 会与水中的有机质发生氯代反应生成致癌物卤代烷。因此, 建立一种灵敏度高、选择性好、简便快速测定饮用水中氯气含量新方法具有重要的意义。目前, 测定氯气的方法主要有碘量法^[1]、分光光度法^[2]、

资助信息: 广西自然科学基金 (2010GXNSFA013008); 广西环境工程与保护评价重点实验室资助项目; 广西师范大学博士科研启动基金资助项目

原子发射光谱法(AES)^[3]、化学传感器^[4]、流动注射分析法^[5]、离子色谱法^[6]、电流滴定法^[7]、化学发光法^[8]、罗丹明染料的共振散射光谱法等^[9]。共振散射光谱具有灵敏度高、选择性好、简便等特点,已用于生物大分子、痕量金属、非金属离子的分析等^[9]。阳离子表面活性剂(CS)是一类稳定、且在可见光范围无吸收的共振散射(RS)分析试剂,但迄今未见用于Cl₂的阳离子表面活性剂共振散射光谱分析法报道。本文基于Cl₂的I⁻反应生成I₃⁻, I₃⁻可与CS⁺形成具有共振散射效应的缔合微粒,建立了一个灵敏度高、选择性好、简便快速测定Cl₂的阳离子表面活性剂共振散射光谱新方法。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

岛津RF-540型荧光分光光度计(日本岛津),酸度计(上海雷磁pHs-25)。

Cl₂标准溶液:约300 μg/mL,其制备方法参考文献^[2]采用气体发生装置,用KMnO₄固体与浓盐酸反应制取。Cl₂溶液浓度用碘量法标定,保存于4°C冰箱。14.9 μg/mL Cl₂工作液由标准溶液逐级稀释而成。乙酸钠-HCl缓冲液;0.02 mol/L KI。TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI浓度分别为1.0×10⁻⁴、1.0×10⁻³、1.0×10⁻⁴、1.0×10⁻² mol/L。所用试剂均为分析纯,实验用水均为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

在10 mL比色管中,分别加入1.0 mL pH值为5.20的NaAc-HCl缓冲液,0.8 mL 0.02 mol/L KI(或1.0 mL, 1.0 mL, 0.5 mL KI)溶液,及一定量的Cl₂溶液,放置3 min,再加入1.0 mL 1.0×10⁻⁴ mol/L TDMBA(或0.5 mL 1.0×10⁻³ mol/L TBP、1.0 mL 1.0×10⁻⁴ mol/L CTMAB, 1.5 mL 1.0×10⁻² mol/L TBAI),混匀,用二次蒸馏水稀释至刻度5 mL,摇匀。同步扫描($\lambda_{ex}=\lambda_{em}$)得到体系的共振散射光谱。测量TDMBA、TPB、CTMAB和TBAI体系在467 nm处的共振散射光强度。

3 结果与讨论

3.1 共振散射光谱

同步散射光谱图1a表明,TDMBA体系、TDMBA-I⁻

体系和Cl₂-I⁻体系的共振散射均很弱。当TDMBA-I⁻体系中加入Cl₂后,体系的共振散射光谱(图1b、c和d)在320、467 nm、480 nm、530 nm处出现4个共振散射峰。已知仪器光源、体系中游离分子的吸收及微粒的共振散射效应三个因素引起共振散射峰^[10],该仪器光源的最强发射位于470 nm;游离分子吸收导致共振散射信号减弱,而4个共振散射峰增强,因此320、467 nm、480 nm、530 nm处的4个同步散射峰系(CS-I₃)_n缔合纳米微粒的共振散射峰。因为阳离子表面活性剂都是一种体积较大的阳离子(CS⁺),可与另一较大的阴离子(I₃⁻)通过静电力形成离子缔合物CS-I₃,该缔合物分子间存在较强的疏水性作用力和分子间作用力,可自发聚集形成体积较大的(CS-I₃)_n离子缔合微粒。由于(CS-I₃)_n离子缔合微粒和固液界面的形成,增强了体系的共振散射强度。250 nm以下的共振散射信号很弱,系由于光源入射光强度较弱所致。这4个共振散射峰中467 nm峰最灵敏,故本文选择467 nm作为测量波长。同样TPB、CTMAB、TBAI缔合微粒体系也在320、467 nm、480 nm、530 nm处出现4个共振散射峰。

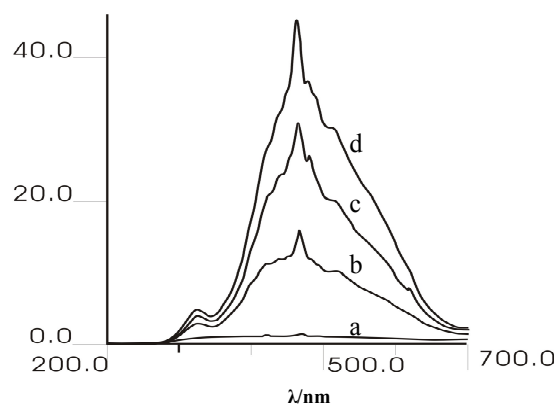


Figure 1. RS spectra of TDMBA system

图 1. TDMBA 体系的共振散射光谱

a: pH 5.20-3.2×10⁻³ mol/L KI-2.0×10⁻⁵ mol/L TDMBA

b: a-0.298 μg/mL Cl₂; c: a-0.596 μg/mL Cl₂; d: a-0.894 μg/mL Cl₂
(OR=3, S=2)

3.2 pH 的影响

本文考察了 pH (0.70-5.20) 对各体系 ΔI 值 ($\Delta I = I_{RS} - I_B$, I_B 为空白值) 的影响。由图 2 可见,对于 TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI 体系, pH 分别在受试范围内 ΔI 值变化不大,这是因为在较宽的酸度范围内氯的氧化能力较强,考虑干扰因素,

分别选择 pH 为 5.20, 其用量为 1.0mL。

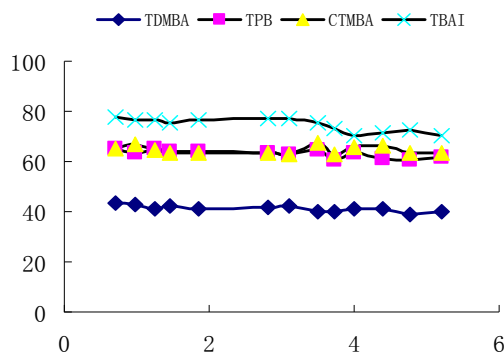


Figure 2. Effect of pH
图 2. pH 值的影响

- a: 3.2×10^{-3} mol/L KI- $0.894 \mu\text{g}/\text{mL}$ Cl_2 - 2.0×10^{-5} mol/L TDMBA, OR=3, S=2
- b: 4.0×10^{-3} mol/L KI- $1.49 \mu\text{g}/\text{mL}$ Cl_2 - 1.0×10^{-4} mol/L TBP, OR=3, S=2
- c: 4.0×10^{-3} mol/L KI- $1.192 \mu\text{g}/\text{mL}$ Cl_2 - 2.0×10^{-5} mol/L CTMBA, OR=4, S=2
- d: 2.0×10^{-3} mol/L KI- $2.016 \mu\text{g}/\text{mL}$ Cl_2 - 3.0×10^{-3} mol/L TBAI, OR=3, S=2

3.3 KI 用量的影响

在实验方法条件下, 随着 I 浓度的增大, 各体系的 ΔI 值均逐渐增大。对于 TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI 体系, 当 KI 的浓度分别增大到约 1.2×10^{-3} 、 3.2×10^{-3} 、 3.2×10^{-3} 、 3.2×10^{-4} mol/L 时, 体系的 ΔI 开始达到最大, 表明此时反应完全, 继续增大 KI 浓度时, ΔI 值基本保持不变。TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI 体系的 KI 浓度分别选用 3.2×10^{-3} 、 4.0×10^{-3} 、 4.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} mol/L。

3.4 阳离子表面活性剂 (CS) 浓度的影响

随着 CS 浓度增大, 各体系的 ΔI 值均逐渐增大。当 TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI 的浓度分别约 1.6×10^{-5} mol/L、 4.0×10^{-5} mol/L、 1.6×10^{-5} mol/L、 2.0×10^{-3} mol/L 时, 各体系的 ΔI 值均达到最大, CS 浓度增加时, ΔI 值保持不变。本文选择 TDMBA、TPB、CTMAB、TBAI 的浓度分别为 2.0×10^{-5} mol/L、 1.0×10^{-4} mol/L、 2.0×10^{-5} mol/L 和 3.0×10^{-3} mol/L。

3.5 体系的稳定性

根据实验方法, 考察了反应时间对体系 ΔI 值的影响。结果表明, 由于 CS 与 I_3^- 的结合主要是靠静电

吸引力的作用, 在室温条件下立刻发生反应且 ΔI 迅速达到最大值。对于 TDMBA 体系 20min 内基本不变; 而 TPB、CTMAB、TBAI 体系 ΔI 很快降低, 10min 内应完成测定。

3.6 标准曲线

在最佳实验条件下, 考察了各体系的 ΔI 值与 Cl_2 浓度的关系 (表 1)。从表中结果可知, TDMBA 体系的检测限要比 TPB、CTMAB 和 TBAI 体系低且稳定。故本文选择 TDMBA 体系 RS 测定 Cl_2 含量。

Table 1. Analytical features of CS RS methods for Cl_2
表 1. 阳离子表面活性剂 RS 测定 Cl_2 的分析特性

体系 System	线性方程 Linear equation C($\mu\text{g}/\text{mL}$)	线性范围 Linear range($\mu\text{g}/\text{mL}$)	相关系数 r Correlation coefficient	检测限 Detection limit ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
TDMBA	$\Delta I=43.47C+1.21$	0.008-1.24	0.9963	0.0032
TPB	$\Delta I=46.44C-3.21$	0.029-1.79	0.9976	0.0081
CTMAB	$\Delta I=24.61C-2.42$	0.083-2.22	0.9915	0.073
TBAI	$\Delta I=37.34C-1.38$	0.091-3.06	0.9972	0.012
TDMBA	$\Delta I=43.47C+1.21$	0.008-1.24	0.9963	0.0032
TPB	$\Delta I=46.44C-3.21$	0.029-1.79	0.9976	0.0081
CTMAB	$\Delta I=24.61C-2.42$	0.083-2.22	0.9915	0.073

3.7 共存物质的影响

按实验方法, 考察了共存物质对体系的影响。当 Cl_2 的浓度为 $0.870 \mu\text{g}/\text{mL}$, 相对误差在 $\pm 10\%$ 之间时, 10000 倍 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} , 8000 倍尿素, 5000 倍 NO_3^- 、甲醇, 柠檬酸钠、3500 倍 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 2500 倍 ClO_3^- , 800 倍 F^- , PO_4^{3-} , 500

Table 2. Analytical results of Cl_2 in samples

表 2. 样品分析结果

样品 sample	测得值 found ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	平均值 Means value ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	RSD (%)	光度法 ($\mu\text{g}/\text{mL}$, n=5)
1	0.132,0.133,0.131,0.128,0.131	0.131	1.4	0.130
2	0.360,0.358,0.364,0.370,0.372	0.365	1.7	0.358
3	0.567,0.580,0.570,0.560,0.576	0.571	1.4	0.590
4	0.712,0.701,0.731,0.720,0.740	0.721	2.1	0.730
5	0.940,0.924,0.910,0.921,0.958	0.931	2.0	0.945

倍 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ，50 倍 ClO_2^- 、 BrO_3^- ，15 倍 Fe^{3+} (NaF 掩蔽 50 倍)，10 倍 H_2O_2 、 Pb^{2+} 、 ClO_2 不干扰。可见，一些水中常见的离子对测定无干扰， ClO_3^- 、 ClO_2^- 、 ClO_2 等在水中的允许存在量也较大，故本法具有较好的选择性。

3.8 样品分析

取一定量样品，按实验方法测定水中 Cl_2 含量。另取一定量样品用甲基橙光度法进行对比，结果如表 2，两法测定结果基本一致。

References(参考文献)

- [1] The State Environmental Protection Administration. Analysis method in Water and wastewater monitoring(Fourth edition)[M].Beijing: China Environmental Science Press,2006.
国家环保局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2006.
- [2] Song Xiaochun, Zhang Hongyu, Ping Haihong, Determination of chlorine in air and research questions[J], Control Instru. Chem. Indus. 2001,28(6),P 79-81.
宋晓春, 张玉红, 平海宏. 空气中氯气的测定及问题研究[J]. 化工自动化及仪表 2001;28(6), P 79-81.
- [3] Nakahara T, Nishida T. Analyte volatilization procedure for the determination of low concentrations of chlorine by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma atomic emission spectrometry[J]. Spectrochim Acta Part B 1998,53, P1209.
- [4] Ralfs M, Heinze J. Disposable optochemical sensor for the determination of chlorine concentrations in the ppb-range[J]. Sensors and Actuators B 1997,44, P 257.
- [5] Sakai A, Hemmi A, Hachiya H. Flow injection analysis for residual chlorine using Pb(II) ion-selective electrode detector[J]. Talanta 1998,45, P 575-81.
- [6] Zhang Lizhu, Chui Gaofeng, Yang Yanwei, Determination of Chlorine in Coals by Ion Chromatography[J], Yankuang Ceshi 1999,18,P 299-302.
张丽珠, 崔高峰, 杨艳伟, 离子色谱法测定煤中氯. 岩矿测试 1999,18,P 299-302.
- [7] Aieta EM, Roberts PV, Hernade ZM. Determination of chlorine dioxide, chlorine, chlorite and chlorate in water[J]. JAWWA 1984,76(1),P 64-70.
- [8] Marino DF, Ingic JD. Determination of chlorine in water by luminol chemiluminescence[J]. Anal Chem 1981,53, P 455.
- [9] Kang C Y, Xi D L, Zhou S M, Jiang Z L. A novel and selective spectral method for the determination of trace chlorine in water basing on the resonance scattering effect of rhodamine B- I_3^- association nanoparticles[J]. Talanta, 2006, 68,P974-978.
- [10] Kang C Y, Xi D L, Chen Y Y, Jiang Z L,. Determination of trace chlorine dioxide based on the plasmon resonance scattering of silver nanoparticles[J]. Talanta, 2008, 74(4) ,P 867-870.