

# 高氯酸盐与十六烷基三甲基溴化铵作用的光散射

许佳丽 李原芳\*

(发光与实时分析教育部重点实验室, 西南大学化学化工学院 重庆 400715)

**摘要** 利用光散射光谱法研究了高氯酸根和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的作用。在酸性条件下,高氯酸根和CTAB通过静电作用形成离子缔合物,导致体系光散射强度增强。环境水样中的常见阴离子如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$ 等与CTAB单独作用时其光散射强度很弱,而当它们与高氯酸根同时存在时,由于协同作用使体系光散射强度发生改变。以 $\text{Cl}^-$ 为例,借助动态光散射测定,初步探讨了体系协同作用的机理。

**关键词** 高氯酸根,十六烷基三甲基溴化铵,光散射,动态光散射

中图分类号:O661; O652

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)08-0935-04

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90518

高氯酸盐是一种新型的持久性污染物质<sup>[1]</sup>。它对环境的污染和人体健康安全的危害问题已经引起了广泛重视。较低浓度的高氯酸盐可以干扰人体甲状腺的正常功能,影响人体发育,尤其是大脑组织的发育<sup>[2-5]</sup>。由于其非挥发性、高溶解性、低吸附性和稳定的物理化学性质决定了高氯酸盐对环境和人类的危害主要是通过水环境系统实现<sup>[6-9]</sup>。目前,对环境中高氯酸盐检测的报道较少,原因是其分析需要昂贵的离子色谱仪和复杂的离子色谱-质谱联用技术<sup>[10-11]</sup>。本文采用在普通荧光分光光度计上建立的光散射(LS)光谱法<sup>[12-13]</sup>研究阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与高氯酸盐的作用,考察了几种阴离子对二者相互作用的影响,并结合动态光散射测定,初步探讨了作用机理,以为高氯酸盐的相关研究提供简单、廉价的新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

0.10 mol/L的高氯酸根储备液由高氯酸钠固体( $\text{NaClO}_4$ ,美国SIGMA-ALDRICH公司)溶于水制得,放置于4℃冰箱中保存,实验过程中再稀释使用。2.0×10<sup>-3</sup> mol/L的十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,成都科龙化工试剂厂)使用固体溶于水制备。甲酸、氢氧化钠、冰乙酸和醋酸钠等试剂均为分析纯,所用水均为超纯水。

光散射光谱使用F4600型荧光分光光度计(日本日立公司)以 $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_{\text{em}}$ 同步扫描模式得到;N5亚微米颗粒粒度分析仪(美国贝克曼库尔特有限公司)用于测定溶液中微粒的水合粒径;使用MVS-1型旋涡混合器(北京北德科学器材有限公司)混匀溶液;pHS-3C型酸度计(上海大中分析仪器厂)测定溶液的酸度。

### 1.2 实验方法

取一定量pH=4.1的0.10 mol/L HCOOH-HCOONa缓冲溶液于10.0 mL比色管中,依次加入0.50 mL 2.0 mmol/L的CTAB溶液和高氯酸钠溶液。每加入一种溶液均旋涡混匀,然后加水定容至5.0 mL,再次混匀,于荧光分光光度计上在 $\Delta\lambda = 0$ 、狭缝宽度为5.0 nm以及电压为400 V的条件下同步扫描激发和发射单色器测定其光散射光谱,在364.0 nm处测定光散射强度。在N5亚微米颗粒度分析仪上测定体系中微粒的水合粒径,使用pH=4.1的0.20 mol/L NaAc-HAc缓冲溶液。

## 2 结果及讨论

### 2.1 高氯酸根与 CTAB 作用的光散射光谱

从图 1 可以看出,在 220.0 ~ 500.0 nm 的波长范围内,单独的 CTAB(谱线 *b*)或高氯酸根(谱线 *a*)本身的光散射均很弱,但二者混合所形成的体系的光散射强度增加,最大光散射峰值于 281.0 和 364.0 nm 处。随着高氯酸根浓度的增加,在整个扫描范围内光散射强度增强,表明带负电荷的高氯酸根与带正电荷的 CTAB 之间发生了作用,形成了大颗粒的离子缔合物。

### 2.2 影响高氯酸根与 CTAB 作用的因素

#### 2.2.1 缓冲溶液、试剂加入顺序以及反应时间的影响

实验了邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠、醋酸-醋酸钠、酒石酸-酒石酸钠、丁二酸-氢氧化钠和甲酸-甲酸钠等 5 种缓冲溶液以及试剂加入顺序对反应体系的影响。结果表明,缓冲溶液与  $\text{ClO}_4^-$  混合后再加入 CTAB,并以丁二酸-氢氧化钠和甲酸-甲酸钠为缓冲溶液时,体系的光散射强度最强。

分别考察了在丁二酸-氢氧化钠和甲酸-甲酸钠 2 种缓冲溶液中  $\text{ClO}_4^-$  与 CTAB 作用时体系光散射强度随时间的变化情况。实验表明,当用  $\text{HCOOH-HCOONa}$  作缓冲溶液时,5 min 内反应就完成,并至少稳定 30 min;而使用丁二酸-氢氧化钠作缓冲溶液时,随着时间增加,光散射信号逐渐下降,至 40 min 后才稳定。所以,选用  $\text{HCOOH-HCOONa}$  缓冲溶液控制体系酸度,并在溶液配制完毕放置 5 min 后测定。

#### 2.2.2 酸度的影响

以 0.10 mol/L  $\text{HCOOH-HCOONa}$  为缓冲溶液,实验了溶液酸度对体系光散射强度的影响。从图 2 可以看出,随着溶液 pH 值逐渐增大,高氯酸根与 CTAB 作用体系的光散射强度呈现先增后减的趋势,在 pH = 4.1 时达到最大,而单独 CTAB 溶液的光散射强度没有太明显的变化。当溶液的 pH 由 4.5 向 4.1 变化时,CTAB 结构中烷基部分的疏水作用增强,有利于较大的聚集体或簇状、网状片段的形成<sup>[14]</sup>,在这种情况下,CTAB 与高氯酸根形成的离子缔合物的颗粒较大,因而光散射信号增强;但当溶液的 pH < 4.1 时,溶液中的  $\text{H}^+$  会对水分子产生影响,导致水分子的极化程度增大,而极化的水分子之间及其与表面活性剂分子之间很容易结合<sup>[15]</sup>,从而减弱了 CTAB 与高氯酸根的结合,导致体系的光散射信号减弱。此外,缓冲溶液用量优化实验表明,当缓冲溶液的用量为 1.25 mL 时,体系的光散射强度达到最大,因此,实验选用 1.25 mL pH = 4.1 的 0.10 mol/L 甲酸-甲酸钠缓冲溶液控制体系的酸度。

### 2.3 其它阴离子对 CTAB 与高氯酸根作用的协同效应

考察了  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  等阴离子分别与 CTAB 作用。当 CTAB 的浓度为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L,各种阴离子的浓度均为  $5.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时,单独的 CTAB 以及

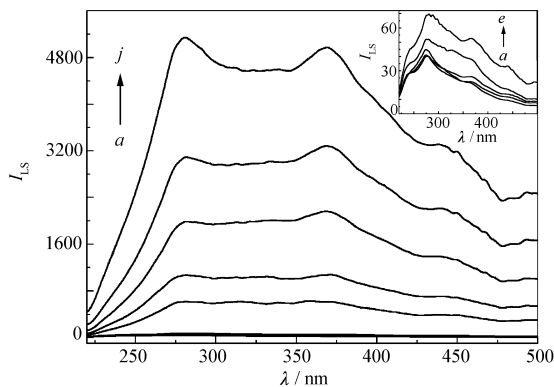


图 1 高氯酸盐与 CTAB 作用的光散射光谱图  
Fig. 1 Light scattering spectra of perchlorate(*a*), CTAB(*b*) and CTAB- $\text{ClO}_4^-$  (*c*~*j*)

$$c(\text{CTAB}) = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L};$$

$$c(\text{ClO}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}): a. 3.0 \times 10^{-3}; b. 0; c. 1.0 \times 10^{-6};$$

$$d. 5.0 \times 10^{-6}; e. 1.0 \times 10^{-5}; f. 5.0 \times 10^{-5}; g. 7.5 \times 10^{-5};$$

$$h. 1.0 \times 10^{-4}; i. 2.0 \times 10^{-4}; j. 4.0 \times 10^{-4}; \text{pH} = 4.1$$

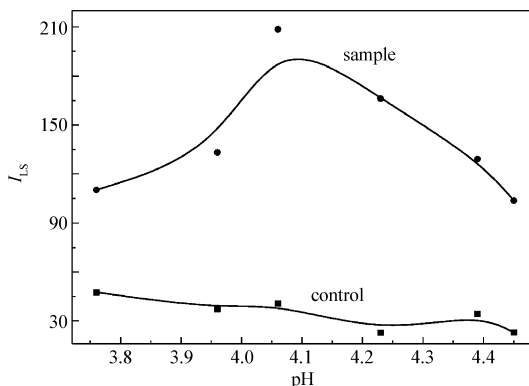


图 2 溶液酸度对体系光散射信号强度的影响  
Fig. 2 Effect of acidity of solution on the signal of LS of system

$$c(\text{ClO}_4^-) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L};$$

$$c(\text{CTAB}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}; \lambda = 364.0 \text{ nm}$$

CTAB-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 体系的光散射信号强度 ( $I_{LS}$ ) 是 16.16 和 471.6, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 CTAB 作用时光散射信号较强, 分别是 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-CTAB 体系强度的 261% 和 82%; 而 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SCN<sup>-</sup> 和 I<sup>-</sup> 与 CTAB 结合成离子缔合物所得到的光散射强度仅为 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-CTAB 强度的 2.5%、7.3%、5.8%、4.8%、7.3%、2.9% 和 10.0%。由于光散射强度与入射光强度、溶液中的微粒数目和微粒的大小等因素有关<sup>[12]</sup>, 因此, 可能是 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 很容易与 CTAB 作用并形成较大微粒的离子缔合物, 而其它阴离子有的可能是形成的离子缔合物微粒较小 (如 Cl<sup>-</sup>), 有的形成的微粒虽然较大但因较难与 CTAB 作用, 因而所形成的微粒较少。所以, 各阴离子与 CTAB 作用表现出不同的光散射强度。

然而, 当有高氯酸根存在时, 这些离子与 CTAB 的作用发生了显著变化。如 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 分别与高氯酸根混合后加入 CTAB, 发现随这些离子浓度增大, 体系的光散射强度逐渐降低, 并逐渐趋近于对照值。当 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup> 及 SCN<sup>-</sup> 与高氯酸根分别混合后加入 CTAB, 发现随这些离子浓度的增大, 体系的光散射强度逐渐增强。而 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 或 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与高氯酸根混合后加入 CTAB 时, 体系的光散射强度会增加, 但继续增大 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 或 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的浓度, 强度逐渐降低, 光散射峰型会发生改变且整个峰发生红移。

产生上述现象的原因可能是具有强氧化性的离子 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 和 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在酸性条件下与缓冲溶液中具有还原性的甲酸发生反应, 导致体系的光散射峰型发生改变。虽然 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也具有氧化性, 但其氧化性相对较弱, 因此, 类似现象未观察到。至于 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等阴离子是由于它们与 CTAB 之间的静电作用力较 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 CTAB 的静电作用力强, 当 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 共存时, 加入 CTAB 后, 发生竞争作用, 但这些离子与 CTAB 作用后形成的微粒颗粒小。因此, 随着这些离子浓度的增加, 光散射强度逐渐减弱。为了证实这种推测, 在 N5 亚微米粒度分析仪上测定了这些离子分别与 CTAB-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 体系作用的动态光散射变化。表 1 仅列出不同浓度的 Cl<sup>-</sup> 存在下 CTAB-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 作用体系的动态光散射变化。

表 1 利用动态光散射研究氯离子对 CTAB-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 体系散射强度的影响

Table 1 Influence of chloride on the scattering intensity of CTAB-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> system studied by dynamic light scattering (DLS) technique

No.	$c(\text{Cl}^-)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$d(\text{hydrated particle})/\text{nm}$	No.	$c(\text{Cl}^-)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$d(\text{hydrated particle})/\text{nm}$
control	0	627.5	4	$5 \times 10^{-6}$	3656.6
1	$1 \times 10^{-8}$	1310.8	5	$1 \times 10^{-5}$	4139.8
2	$1 \times 10^{-7}$	1518.3	6	$1 \times 10^{-4}$	1564.7
3	$1 \times 10^{-6}$	1549.4	7	$5 \times 10^{-4}$	1007.9

$c(\text{CTAB}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ;  $c(\text{ClO}_4^-) = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ; buffer 0.20 mol/L HAc-NaAc pH = 4.1.

从表 1 可以看出, 在测定条件下, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-CTAB 离子缔合物的水合粒径为 627.5 nm, 随着 Cl<sup>-</sup> 浓度的增大, 微粒的水合粒径呈现先增后减的变化趋势。当溶液中 Cl<sup>-</sup> 的浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时水合粒径达到最大值, 当体系中 Cl<sup>-</sup> 的浓度小于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 微粒的水合粒径随着 Cl<sup>-</sup> 的浓度的增大而增大, 因为此时 Cl<sup>-</sup> 的浓度很小, 溶液中主要存在的是高氯酸根与 CTAB 结合的离子缔合物, Cl<sup>-</sup> 与溶液中剩余的 CTAB 作用后附着在 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-CTAB 离子缔合物表面, 导致微粒体积增大, 从而使得微粒的水合粒径增大; 而当 Cl<sup>-</sup> 的浓度大于  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 微粒的水合粒径随 Cl<sup>-</sup> 浓度的增大而减小, 原因是溶液中的氯离子与高氯酸根竞争结合 CTAB, 即随着 Cl<sup>-</sup> 浓度的增大, 它会夺取原本与高氯酸根结合的 CTAB, 且浓度越大, 生成的 Cl<sup>-</sup>-CTAB 离子缔合物越多, 但其微粒体积小, 因而微粒的水合粒径减小。需要指出的是, 若使用 0.10 mol/L HCOOH-HCOONa 作缓冲溶液, 得出的结果已远远超出仪器所能检测的范围, 所以改用 pH = 4.1 的 0.20 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液进行水合粒径检测实验。

此外, 还考察了多种阴离子同时存在时对 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-CTAB 光散射强度的影响, 当无氧化性或氧化性较弱的离子如 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、I<sup>-</sup> 存在时, 由于其中的部分离子与 CTAB 的结合能力较 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 强, 会优先竞争结合 CTAB 得到粒径较小的离子缔合物, 从而得到的光散射信号很弱; 但若氧化性很强的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>、MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 存在时, 由于它们很容易与 CTAB 作用并形成较大微粒的离子缔合物, 所以得到的光散射信号会增强; 若各种性质不同的离子同时存在时, 由于各种离子与 CTAB 结合能力不同、各种离子

在溶液中含量的不同以及不同离子所造成的正负影响的相互抵消,导致光散射信号有较大变化。

从以上实验结果可见,高氯酸根与 CTAB 通过静电作用相互结合形成离子缔合物,使得体系光散射的信号强度增强,因此,水体中存在 CTAB,可以在一定程度上阻止高氯酸根迁移。而当水体中有其它阴离子如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  共存时,由于它们与 CTAB 有着比高氯酸根更强的结合能力,它们会同高氯酸根竞争水溶液中的 CTAB,从而影响高氯酸根与 CTAB 结合,使高氯酸根独立存在于水溶液中。这样,水体中的高氯酸根更容易随着河流、湖泊等地表水和地下水体的流动快速扩散和迁移,使高氯酸根对环境造成更为严重、广泛的污染。因此,光散射法可以作为环境水样中高氯酸根相关研究的一种新方法。

### 参 考 文 献

- 1 CAI Ya-Qi(蔡亚岐),SHI Ya-Ping(史亚萍),ZHANG Ping(张萍),MU Shi-Fen(牟世芬),JIANG Gui-Bin(江桂斌). *Prog Chem*(化学进展)[J],2006,**18**(11):1554
- 2 Wolff J. *Pharmacol Rev*[J],1998,**50**(1):89
- 3 Renner R. *Environ Sci Technol*[J],2003,**37**(9):166A
- 4 Strawson J,Zhao Q,Dourson M. *Regul Toxicol Pharm*[J],2004,**40**(3):378
- 5 Blount B,Valentin-Blasim L,Lashley S,Ledoux T,Here P,Smulian J,Robson M. *Epidemiology*[J],2008,**19**(6):S154
- 6 WANG Zheng(王铮),FU Xue-Qi(付学起). *Water Purif Technol*(净水技术)[J],2001,**20**(4):3
- 7 Urbansky E T,Collette T W. *J Environ Monit*[J],2001,**3**(5):454
- 8 Nozawa-Inoue M,Scow K M,Rolston D E. *Appl Environ Microb*[J],2005,**71**(7):3928
- 9 Rajagopaian S,Anderson T,Cox S,Harvey G,Cheng Q Q,Jackson W A. *Environ Sci Technol*[J],2009,**43**(3):616
- 10 Butt S B,Riaz M. *J Liq Chromatogr R T*[J],2009,**32**(8):1045
- 11 Urabe T,Tsugoshi T,Tanakaa W. *J Mass Spectrom*[J],2009,**44**(2):193
- 12 HU Xiao-Li(胡小莉),AN Lan-Xiang(安兰香),LIU Shao-Pu(刘绍璞),LIU Zhong-Fang(刘忠芳),SONG Yan-Qi(宋彦琪). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J],2009,**26**(5):588
- 13 Ling J,Huang C Z,Li Y F,Long Y F,Liao Q G. *Appl Spectrosc Rev*[J],2007,**42**(2):177
- 14 Yang J S,Chen S B,Fang Y. *Carbohydr Polym*[J],2009,**75**:333
- 15 TENG Hong-Ni(滕弘霓),SUN Yan-Zhi(孙艳芝),ZHOU Fan(周帆),JIN Xue-Ling(金雪玲),LIN Yu-Sheng(蔺玉胜). *Chem Res Appl*(化学研究与应用)[J],2002,**14**(6):689

## Interaction of Perchlorate and Cetyltrimethylammonium Bromide Investigated by Light Scattering Technique

XU Jia-Li, LI Yuan-Fang\*

(Education Ministry Key Laboratory on Luminescence and Real-Time Analysis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715)

**Abstract** Light scattering(LS) technique was employed to investigate the interaction between perchlorate and cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide(CTAB). It was found that perchlorate could combine with CTAB in an acidic medium to form ionic associated compounds due to the electrostatic attraction, resulting in enhanced LS signals. It should be noted that anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  can only induce weak LS signals when interacting with CTAB alone, but significant changes of LS signals can be observed once these anions coexist with perchlorate, indicating that coordinating effects exist. In order to discuss the coordination mechanism, dynamic light scattering(DLS) measurements were further made with chlorate( $\text{Cl}^-$ ) as an example.

**Keywords** perchlorate, cetyltrimethylammonium bromide, light scattering, dynamic light scattering