

# 金橙Ⅱ法测定土壤溶液中烷基型甜菜碱同系物的研究

李 欣, 孟昭福, 秦晓瑞, 张 攀

(西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘 要:**根据烷基型甜菜碱两性表面活性剂在等电点以下 pH 值、呈阳离子表面活性剂的特性,采用金橙Ⅱ法对八烷基二甲基甜菜碱(BS-8)、十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18)同系物测定的方法进行了研究。结果表明,测定 BS-8 和 BS-12 最适 pH 值范围是小于 3.6, BS-18 小于 2.0, BS-18 测定的显色剂金橙Ⅱ的体积大于 BS-8 和 BS-12 测定所用金橙Ⅱ的体积,BS-18 采用乙酸乙酯萃取具有好的测定结果,不同于 BS-12 和 BS-8 采用氯仿作为萃取剂。BS-8 和 BS-12 测定的线性范围是 0.10~40.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,BS-18 的线性范围 1.00~50.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ;BS-8、BS-12 和 BS-18 的回收率分别为 100.4%~101.2%、99.31%~102.0%和 96.25%~105.0%。土壤中常见的阳离子和阴离子在一定的浓度范围内对该测定方法没有干扰。

**关键词:**BS-8;BS-12;BS-18;分光光度法;金橙Ⅱ法

**中图分类号:**X830.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)09-1987-05

## Determination of Alkyl Betaine-Homologous Compounds in Soil Solution Using Gold Orange II Method

LI Xin, MENG Zhao-fu, QIN Xiao-rui, ZHANG Pan

(College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:**Based on the characteristics of amphoteric surfactants, alkyl betaine, which have positive charge when the solution pH is smaller than their isoelectric points, the determination method for alkyl betaine homologous compounds, i.e. Octyl-Betaine(BS-8), Dodecane-Betaine(BS-12), Octadecane-Betaine(BS-18)in soil solution using the Gold Orange II Method were studied in this paper. The results showed that the optimum pH for BS-8 and BS-12 determination is below 3.6, and for BS-18 is below 2.0. The volume of gold orange II used in determination of BS-18(6.5 mL)is more than that of both BS-8 or BS-12(3.0 mL). Chloroform is the extractant of both BS-12 and BS-8, but ethyl acetate as extractant have a better effect for BS-18. The detection limits of BS-8, BS-12 and BS-18 are 0.01  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 0.05  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  and 0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  respectively, and the linear ranges of standard curves between absorbance and the concentration of BS-8, BS-12 and BS-18 are 0.10~40.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ( $R^2=0.9987$ ), 0.10~40.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ( $R^2=0.9989$ ), 1.00~50.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ( $R^2=0.9990$ ), respectively. The recovery ratios of BS-8, BS-12 and BS-18 are 100.4%~101.2%、99.31%~102.0% and 96.25%~105.0% respectively. The common cations and anions in the soil solution in a certain range have no effect on the accuracy of this method.

**Keywords:**BS-8; BS-12; BS-18; spectrophotometry; Gold Orange II Method

常用的两性表面活性剂包括咪唑啉型、甜菜碱型、氨基酸型、磷脂以及淀粉、蛋白质衍生物等<sup>[1]</sup>。两性表面活性剂在合成洗涤剂、化妆品、食品工业等具有广泛的用途,而在土壤中的直接应用并不多见。近年来,出于土壤中重金属和有机污染物化学修复的需要,应用两性表面活性剂作为土壤修饰剂,增强土壤

对有机、重金属污染物的吸附能力的研究已经成为新的研究热点。从机理上讲,土壤修饰后对有机、重金属污染物吸附的能力取决于两性表面活性剂与土壤反应的模式,也就是取决于吸附在土壤中的两性表面活性剂的量<sup>[2]</sup>,土壤溶液的环境也决定着修饰后土壤对污染物吸附的能力<sup>[3]</sup>,但当前这一反应模式研究的瓶颈就是两性表面活性剂同系物在土壤溶液中含量的测定。因此研究简便快速的对土壤中两性表面活性剂同系物的测定方法对于探讨土壤修饰反应的机理具有重要的理论和实际意义。

常用的阳离子表面活性剂的测定方法有分光光

收稿日期:2009-01-18

基金项目:国家自然科学基金(40301021);西北农林科技大学青年学术骨干支持计划

作者简介:李 欣(1982—),男,辽宁沈阳人,硕士研究生,研究方向为土壤环境修复。

通讯作者:孟昭福 E-mail:zfmeng1996@263.net

度法、两相滴定法、电化学传感器分析法等。两性表面活性剂的常量分析方法有磷钨酸法和电位滴定法<sup>[4]</sup>。张曲以电位滴定法测定了烷基型甜菜碱的含量<sup>[5]</sup>。孙伟等以金橙Ⅱ法测定微量长链烷基亚硫酸酯甜菜碱的含量<sup>[6]</sup>。黄应平等将亮绿褪色反应用于微量季铵盐型阳离子表面活性剂含量<sup>[7]</sup>。Milton 等提出用两相混合指示剂检测两性表面活性剂,并检测了几种商用的产品<sup>[8]</sup>。Hong 等通过 HPLC 检测 9 种不同的表面活性剂。当阳离子型表面活性剂和两性表面活性剂同时存在<sup>[9]</sup>,Christopher 等用 HPLC 的方法检测两性表面活性剂,得到了较低检测范围<sup>[10]</sup>。Lanfang H Levine 用 3 种不同的方法(HPLC、ESI 和 MS)检测常见的表面活性剂,在 50~5 mmol·L<sup>-1</sup> 之间也得到了很好的检测范围<sup>[11]</sup>。

本文以甜菜碱系列的八烷基二甲基甜菜碱(BS-8)、十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)和十八烷基二甲基甜菜碱(BS-18)为例,研究了金橙Ⅱ法对甜菜碱系列同系物的测定方法,研究的结果对于探讨土壤修饰反应机理,探讨新型土壤修复技术具有至关重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器及试剂

金橙Ⅱ: C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SNa, 上海试剂三厂。

0.1%金橙Ⅱ溶液:将金橙Ⅱ用无水乙醇重结晶 3 次,干燥后,准确称量 0.25 g 溶于水中,转移定容在 250 mL 容量瓶中。避光 4℃保存,待用。

氯仿,AR,天津市富宇精细化工有限公司。

乙酸乙酯,AR,天津市富宇精细化工有限公司。

BS-8、BS-12、BS-18,AR,天津兴光助剂厂。

主要仪器:SP-2100UV 型紫外-可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

在室温条件下,用移液管准确移取一定浓度的 BS-8 溶液 25.0 mL,放入 125 mL 的分液漏斗中,加入 5.0 mL pH2.50 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,然后加入 3.0 mL 金橙Ⅱ溶液,振荡混合均匀后加入 10.0 mL 三氯甲烷,振荡萃取。将下层萃取液移至 25.0 mL 的容量瓶中,再分 3 次分别加入 5.0、4.0、4.0 mL 三氯甲烷振荡萃取。合并 4 次萃取液,最后用三氯甲烷定容。以 25.0 mL 水代替 BS-8 溶液,与上述 BS-8 溶液相同的测定步骤作为空白。将空白和萃取液分别置于比色皿中,10 min 后测定吸光值。

BS-12 测定方法同 BS-8。BS-18 除采用乙酸乙酯作为萃取剂,采用 pH1.80 的乙酸-乙酸钠缓冲液和加入 6.5 mL 金橙Ⅱ溶液外,其余操作步骤方法同 BS-8 和 BS-12。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测定条件实验

准确配制 25.00 μg·mL<sup>-1</sup> 的 BS-8、BS-12 和 BS-18 溶液,按照 1.2 实验方法,进行条件实验。

#### 2.1.1 最大吸收波长

不同碳链长度的甜菜碱系列溶液,显色后的萃取液均呈现橙红色。在 360~550 nm 范围内,显色后的 BS-8、BS-12 和 BS-18 的吸收光谱结果见图 1。结果表明,BS-8、BS-12 和 BS-18 的最大吸收波长均在 486 nm 处,说明在 C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub> 烷基碳链长度范围内,烷基碳链长度的改变、萃取剂的改变对显色后的烷基型甜菜碱的最大吸收波长没有影响,因此不同碳链长度的甜菜碱表面活性剂均选 486 nm 为测量波长。

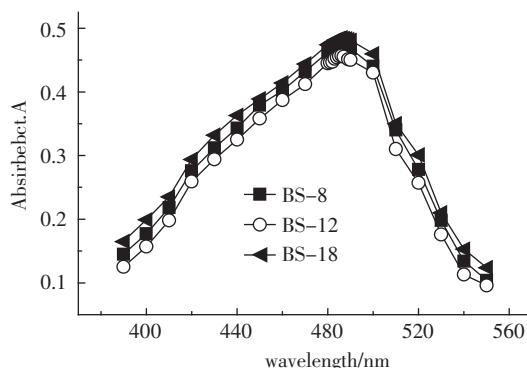


图 1 BS-8、BS-12 和 BS-18 的吸收光谱

Figure 1 The adsorption spectra of BS-8, BS-12 and BS-18

#### 2.1.2 缓冲溶液 pH 值

分别加入 pH 值为 1、1.5、2、2.5、3.6、4 和 4.5 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液,在 486 nm 下测定吸光度,结果见图 2。结果表明,pH 值对 BS-8、BS-12 和 BS-18 质子化程度有影响。对于 BS-8、BS-12,当外界 pH 小于 3.6 时,pH 值的改变对吸光度几乎没有影响,当外界 pH 大于 3.6 时,随着 pH 值的增加吸光度逐渐减小;对于 BS-18,当外界 pH 小于 2.0 时,pH 值的改变对吸光度影响不大,当外界 pH 大于 2.0 时,随着 pH 值的增加吸光度逐渐减小。因此 BS-8、BS-12 的测定采用 pH2.5 的乙酸-乙酸钠溶液作为缓冲液,BS-18 采用 pH1.8 的乙酸-乙酸钠溶液作为缓冲液。

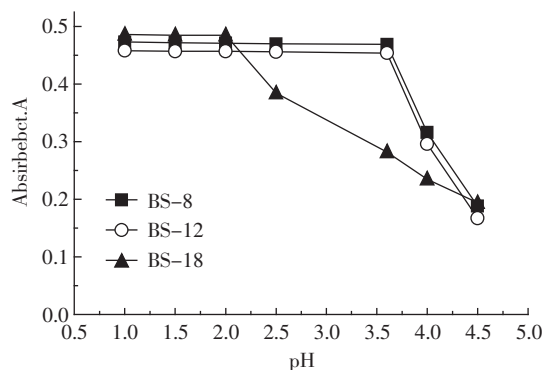


图2 缓冲液 pH 值的影响

Figure 2 The effects of buffer pH

### 2.1.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液体积

分别加入 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 mL pH2.50 (BS-18 采用 pH1.80) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,测得吸光度的结果见图 3。可以看出,当加入缓冲溶液的体积小于 4.0 mL 时,吸光值随着体积的增加而增加;当加入缓冲溶液的体积大于 4.0 mL 时,缓冲溶液体积增加对最大吸光值没有影响。因此乙酸-乙酸钠缓冲溶液的体积取 5.0 mL。

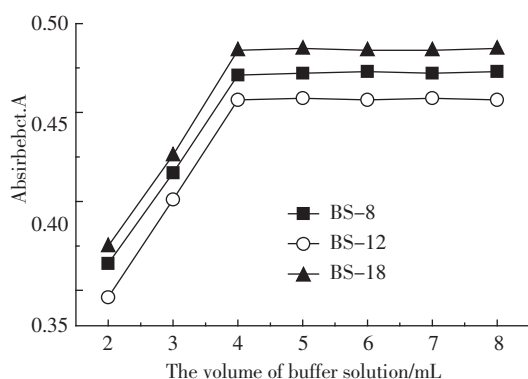


图3 缓冲溶液体积的影响

Figure 3 The effects of buffer volum

### 2.1.4 显色剂溶液的体积

分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 mL 金橙 II 溶液,测得吸光度结果见图 4。结果可见,对于 BS-8、BS-12,当金橙 II 溶液的体积大于 2.5 mL 时,对于 BS-18,当金橙 II 溶液的体积大于 6 mL 时,随着金橙 II 溶液体积的增加,吸光值的变化均趋于不变。因此,BS-8、BS-12 测定时金橙 II 溶液体积选择为 3 mL,BS-18 测定时金橙 II 溶液的体积选择为 6.5 mL。

### 2.1.5 萃取液体积的确定

按照测定 BS-8、BS-12 的方法,加入 10.0 mL 三氯甲烷,振荡萃取,再分 3 次分别加入 5.0、4.0、4.0 mL

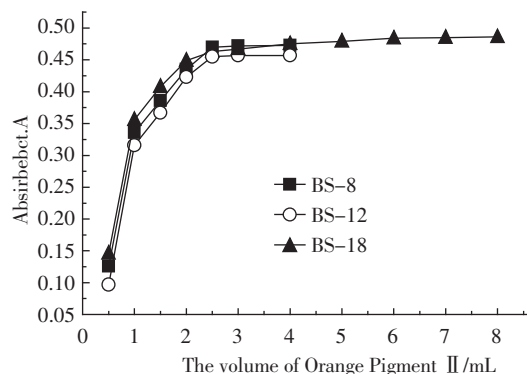


图4 显色剂体积的影响

Figure 4 The volume effects of gold orange II

三氯甲烷振荡萃取,在最后一次加入 4 mL 三氯甲烷振荡萃取时,均发现下层  $\text{CHCl}_3$  已经没有颜色变化,可以认为,少量多次的萃取已经将显色后的 BS-8、BS-12 甜菜碱全部转移到  $\text{CHCl}_3$  层,萃取完全。

对于 BS-18,在最后一次加入 4 mL 乙酸乙酯,振荡萃取,发现上层颜色浅于下层,可以认为,少量多次的萃取已经将显色后的 BS-18 甜菜碱全部转移到乙酸乙酯层,萃取完全。因此,萃取液的体积分别采用 10.0、5.0、4.0、4.0 mL。

### 2.1.6 检测限的确定

按照测定 BS-8、BS-12 和 BS-18 的方法,测定检测最小浓度依次分别为 0.01、0.05 和 0.1  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

### 2.2 标准曲线

按实验方法,所得 BS-8、BS-12 和 BS-18 标准曲线见图 5。结果表明,BS-8 在 0.10~40.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内,BS-12 在 0.10~40.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内,BS-18 在 1.00~50.00  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内,浓度和吸光度均具有良好的线性关系。BS-8 回归方程是

$$y=0.0184x+0.0005, r=0.9987$$

BS-12 回归方程是

$$y=0.0185x-0.0084, r=0.9989$$

BS-18 回归方程是

$$y=0.0191x+0.0023, r=0.9990$$

### 2.3 回收率的测定

取已知浓度 BS-8、BS-12、BS-18 甜菜碱溶液分别加入标准溶液进行回收率实验,结果见表 1。可见,BS-8、BS-12 和 BS-18 的回收率分别为 100.8%~103.8%、99.31%~102.0%、96.25%~105.0%,平均回收率分别为 102.05%、100.65%、100.94%。

### 2.4 常见的干扰

在一定浓度 ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) BS-8、BS-12 和 BS-18

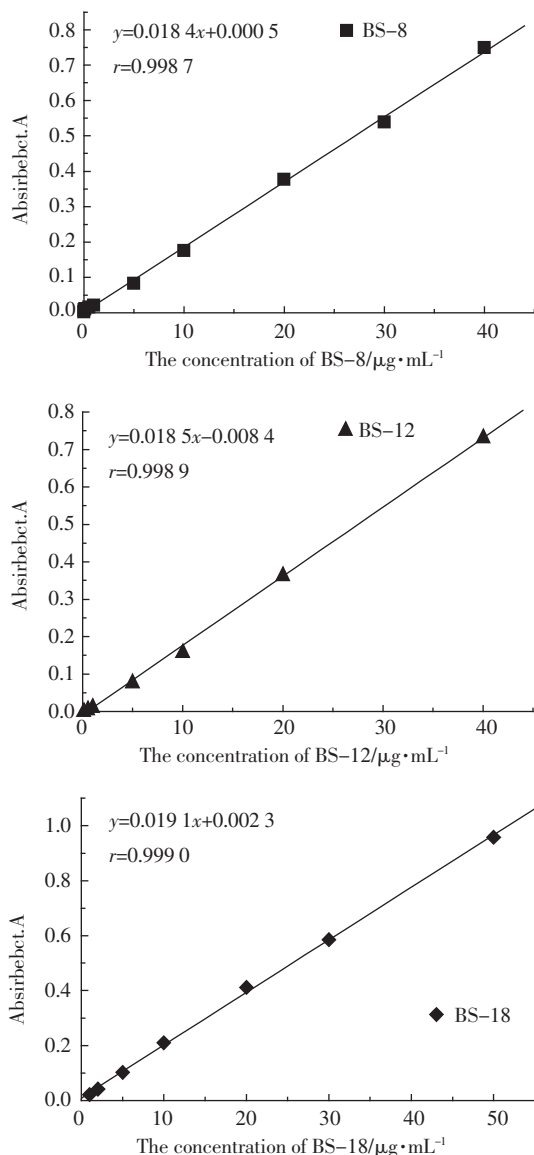


图 5 BS-8、BS-12 和 BS-18 标准曲线

Figure 5 The standard curves of BS-8, BS-12 and BS-18

溶液 20.0 mL 中, 加入 5.0 mL 土壤中常见的干扰物质溶液 5.0 mL 测定干扰情况。结果表明, 在 5% 的测量偏差下, 加入  $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度小于  $100.00 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 加入  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度小于  $80 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 均不干扰 BS-8、BS-12 和 BS-18 的测定。

## 2.5 样品的测定

以壤土表观 CEC 制备不同改性比例的改性土, 湿法制土 3 h, 水土比保持 2:1, 加入不同浓度的 BS-8、BS-12 和 BS-18, 测定上清液中甜菜碱的含量。测定结果如表 2。

## 2.6 同系物之间的干扰

目前, 改性土壤所用的两性表面活性剂主要以单一的两性表面活性剂为主, 改性土壤溶液中主要含有

表 1 回收率的测定

Table 1 Results of recovery ratio

|       | 已知浓度/<br>$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 加入标准浓度/<br>$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 实测浓度/<br>$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 回收率/<br>% |
|-------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------|
| BS-8  | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.09                                       | 101.8     |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.09                                       | 101.8     |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.04                                       | 100.8     |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.19                                       | 103.8     |
| BS-12 | 5.00                                        | 5.00                                          | 9.98                                        | 99.6      |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.14                                       | 102.8     |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 10.20                                       | 104.0     |
|       | 5.00                                        | 5.00                                          | 9.93                                        | 98.6      |
| BS-18 | 2.00                                        | 1.60                                          | 3.64                                        | 102.5     |
|       | 2.00                                        | 1.60                                          | 3.54                                        | 96.25     |
|       | 4.00                                        | 1.20                                          | 5.26                                        | 105.0     |
|       | 4.00                                        | 1.20                                          | 5.20                                        | 100.0     |

表 2 样品的测定

Table 2 The determination of samples

|       | 修饰比例 | 加入 BS 的浓度/<br>$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 测定 BS 的浓度/<br>$\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ | 回收率/<br>% |
|-------|------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------|
| BS-8  | 25%  | 147.6                                            | 148.2                                            | 100.4     |
| BS-12 | 50%  | 210.3                                            | 209.4                                            | 100.4     |
|       | 75%  | 281.4                                            | 280.0                                            | 99.5      |
| BS-18 | 100% | 327.8                                            | 330.5                                            | 100.8     |
|       | 125% | 391.7                                            | 394.3                                            | 100.7     |

一种添加的两性表面活性剂<sup>[3,12]</sup>。因此, 本方法主要检测单一的甜菜碱型两性表面活性剂, 对于混合的同系物可采用 HPLC 的测定方法<sup>[13]</sup>。

## 3 烷基型甜菜碱同系物测定条件和机理的讨论

烷基型甜菜碱分子在适当的 pH 值范围均呈现阳离子特性, 在理论 CMC 浓度以上<sup>[14]</sup>, 与阴离子型金橙Ⅱ形成络合物, 进而被有机溶剂萃取到有机相显色。在  $\text{C}_{12}$ ~ $\text{C}_{18}$  碳链分子长度内, 碳链长度的增加, 烷基甜菜碱分子的极性降低, 同时也降低了有机络合物的分子极性, 因此萃取 BS-18 有机相络合物, 需要极性较小的乙酸乙酯来萃取; 采用不同的萃取剂同时也增加了阴离子金橙Ⅱ的用量。

烷基碳链长度不同, 等电点不同, CMC 也随之改变<sup>[15]</sup>。BS-8、BS-12 的等电点均在 5.1~6.1 之间, BS-18 的等电点在 4.8~5.8 之间。BS-18 的等电点小于 BS-8 和 BS-12 的等电点<sup>[16-17]</sup>, BS-18 质子化相对于 BS-8 和 BS-12 在较低的 pH 值范围内。因此, 测定 BS-18 最适 pH 值范围小于测定 BS-8 和 BS-12 最适 pH 值范围。



## 参考文献:

- [1] 荆钟胜. 表面活性剂概论[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.  
JING Zhong-sheng. The introduction to the surfactants[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1999.
- [2] Ramamurthy A S, Vo D, Li X J. Surfactant-enhanced removal of Cu( II ) and Zn( II ) from a contaminated sandy soil[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2008, 190: 197-207.
- [3] Ji-Hoon Kim, Won Sik Shin, Dong-Ik Song. Multi-step competitive sorption and desorption of chlorophenols in surfactant modified montmorillonite[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 166: 367-380.
- [4] 李 涛, 魏福祥. 水体中阳离子表面活性剂测定方法的研究进展[J]. 河北工业科技, 2006, 23(5): 321-324.  
LI Tao, WEI Fu-xiang. Progress in research on determination of cationic surfactants in water[J]. *Hebei Journal of Industry Science and Technology*, 2006, 23(5): 321-324.
- [5] 张 曲. 电位滴定法测定脂肪烷基二甲基甜菜碱含量[J]. 石油与天然气化工, 1999, 28(3): 223-224.  
ZHANG Qu. Determination of fatty alkyl dimethyl betaine content by electric potential titration method[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 1999, 28(3): 223-224.
- [6] 孙 伟, 俞 斌. 长链烷基亚硫酸酯甜菜碱的微量分析[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(2): 88-91.  
SUN Wei, YU Bin. Microanalysis of sulfitobetaine[J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2004, 26(2): 88-91.
- [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, 2007, 17(2): 97-101.  
HUANG Ying-ping, CAI Ru-xiu. A study on the determination of trace cetyltrimethylammonium on the basis of the discolor reaction of brilliant green[J]. *Journal of Analytical Science*, 2007, 17(2): 97-101.
- [8] Milton J, Fu-lin Zhao, Dennis S Murphy. Two-phase mixed indicator method for the determination of zwitterionic surfactants[J]. *JA OCS*, 1987, 64: 439-441.
- [9] Hong Soon Park, Ho Ryul Ryu, Choong Kyun Rhee. Simultaneous separation of nine surfactants of various types by HPLC with evaporative light scattering detection[J]. *Talanta*, 2006, 70: 481-484.
- [10] Christopher R Harrison, Charles A Lucy. Determination of zwitterionic and cationic surfactants by highperformance liquid chromatography with chemiluminescent nitrogen detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 956: 237-244.
- [11] Lanfang H Levine, Jay L Garland, Jodie V Johnson. Simultaneous quantification of poly-dispersed anionic, amphoteric and nonionic surfactants in simulated wastewater samples using C<sub>18</sub> high-performance liquid chromatography chromatography-quadrupole ion-trap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1062: 217-225.
- [12] MENG Zhao-Fu, ZHANG Yi-Ping, WANG Guo-Dong. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(2): 235-245.
- [13] Lobachev A L, Kolotvin A A. Identification and quantitative determination of priority nonionic and amphoteric surfactants in raw materials and detergent compositions by high-performance liquid chromatography, thin-layer chromatography and UV spectrometry [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 61(7): 622-629.
- [14] Chi-Lap Kuong, Wei-Yu Chen, Yu-Chie Chen. Semi-quantitative determination of cationic surfactants in aqueous solutions using gold nanoparticles as reporter probes[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 2091-2099.
- [15] El-Sukkary M M A, Nagla A Syed. Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants[J]. *Surfact Deterg*, 2008, 11: 129-137.
- [16] 严群芳. 烷基碳链对 N-烷基二甲基甜菜碱性能的影响 [J]. 应用化工, 2005, 34(10): 622-624.  
YAN Qun-fang. Effect of alkyl chain on N-alkyl dimethyl betaine[J]. *Applied Chemical Industry*, 2005, 34(10): 622-624.
- [17] 张 莉, 傅 洵, 张志强. 十八烷基二甲基甜菜碱界面化学的研究[J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25(3): 192-201.  
ZHANG Li, FU Xun, ZHANG Zhi-qiang. Study on interfacial chemistry of octadecyl betaine[J]. *Journal of Qingdao University of Science of Technology*, 2004, 25(3): 192-201.