酸性染料 Bromophenol Blue, Bromocresol Green과 제4급 암모늄 이온과의 變色反應을 이용한 음이온성 界面活性劑의 分光光度定量

甘相奎*, 吳潤根*

Spectrophotometric Determination of Anionic Surfactants on the Basis of Color Change of Bromophenol and Blue Bromocresol Green with a Quaternary Ammonium Ion.

Kam Sang-kyu, Oh Youn-keun**

Summary

A simple and rapid spectrophotometric method for the determination of sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), and sodium dioctylsulfosuccinate (SDOSS) was established by the reaction of these anionic surfactants and cetyldimethylbenzylammonium ion ($CDMBA^+$) with each of bromophenol blue (BPB) and bromocresol green (BCG), and the absorbance measurements were made at 590nm and 614nm, respectively.

In the reaction of $CDMBA^+$ and each of BPB and BCG, the conditions of pH were suitable in the range of 6.0~8.5 and 7.0~9.0, respectively. Beer's law did hold in the range of 0~389.3μg for SDS, 0~470.4μg for SDBS, and 0~622.4μg for SDOSS. Many foreign inorganic ions present in water did not interface. The average recoveries for anionic surfactants in river water were 96.6~105.2% for BPB and 94.8~105.2% for BCG.

서 론

제조된 계면활성제 중 약 70%를 차지하고 있는 음이온성 계면활성제는 세정제, 중금속과 발색시약과의 반응시 감도를 증가시키기 위한 증감제 (Zhang 등 1982, Hung 등 1982, Zhou 등 1986, Chen and Shangguan 1988)로서 사용되고 있는데, 이것은 물 표면에 축적됨으로서 거품을 내는 성질 외에 O_2의 질량운반을 방해하고, 물의 자정능력을 감소시킬 뿐만 아니라 미세조류의 대사를 방해함으로서 미세조류의 성장을 억제하는 등 수생생물에 대해 해로운 영향을 미치므로 환경모니터의 대상이 되고 있다.(Yamae 등, 1984) 이와 같은 음이온성 계면활성제의 정량법으로는 two-phase titrimetry, stripping voltammetry, liquid

* 海洋科學大學 海洋環境工學科

scintillation법, HPLC법, TLC법, fluorimentry 등과 용매추출 또는 flow injection system을 이용한 분광광도법 등이 있다.

Two-phase titrimetry로서 Li and Rosen (1981)은 산성혼합지시약 (dimidium bromide, erioglaucin 및 H_2SO_4과의 혼합물)과 추출용매로서 $CHCl_3$ 혹은 $CHCl_3$과 1-nitropropane과의 혼합용매를 사용하고 Hyamine 1622로서 적정함으로서 sodium dodecylsulfate (이하 SDS라 약함), sodium dioctylsulfosuccinate (이하 SDOSS라 약함)를 정량하였으며, Tsubouchi and Yamamoto (1983)는 양이온성 계면활성제 존재하 지시약으로 victoria blue B, 추출용매로서 1,2-dichloroethane을 사용하고 zephiramine 및 tetraphenyl borate로 적정함으로서 SDS, SDOSS 및 sodium dodecylbenzenesulfonate (이하 SDBS라 약함)을 정량하였고, Li 등 (1984)은 thymol blue와 methylene blue와의 혼합지시약, 추출용매로서 CH_2Cl_2, 적정액으로서 cetyltrimethylammonium bromide를 사용하여 SDS를 정량하였다.

Stripping voltammetry로는 Kalvoda (1982)가 NaOH 전해액 중에서 정지수은적하전극에 전해농축시킨 다음 differential pulse adsorptive polarography에 의해 SDS, SDBS를 정량하였고, Pihlar 등 (1986)은 bis(dimethylglyoximato) nickel (Ⅱ) 착체의 전극표면에 대한 흡착측적능이 계면활성제의 경쟁적인 흡착에 의해 감소되는 것을 이용한 adsorptive stripping voltammetry에 의해 SDOSS를 정량하였다. Liquid scintillation법으로는 Kapp and Vinogradov (1978)가 여러가지 protein (ovalbumin, cytochrome C, hemoglobin, bovine serum albumin) 중에 결합된 SDS를 AG 11A8 ion retarding resin column과 물 및 인산완충용액을 용리액으로 사용하여 분취액 중 SDS를 liquid scintillation counter를 사용하여 정량함으로서 protein으로부터 제거되는 SDS를 계산하였다. HPLC법으로는 Moore 등 (1983)은 corasil C_{18} column 및 용리액으로서 H_2O-CH_3CN-paired ion 용액 (0.2M tetramethylammonium hydroxide 용액을 H_3PO_4으로 조절한 pH 4.1 용액)을 900 : 50 : 50에서 50 : 875 : 50으로 solvent gradient profile system에 의해 SDBS를 정량하였고 Lawrence (1987)는 dry beverage base로부터 조제된 완제품으로부터 Alltech CN, μ-Bondapak CN, Brounlee C_8 및 CSC C_{18} column과 용리액으로서 acetone-KH_2PO_4의 조성을 변화시켜 사용한 역상 HPLC에 의해 분리하고 methylene blue 및 $CHCl_3$을 가해 생성되는 이온회합체를 $CHCl_3$으로 추출하여 $CHCl_3$층을 546nm에서 흡광도 측정하는 post column dynamic extraction system에 의해 SDOSS를 정량하였다.

Yonese 등 (1980)은 고정상으로서 $(NH_4)_2SO_4$에 적신 silicagel을 110℃에서 80분간 활성화시키고, 전개용매로서 MIBK-propanol-0.1N HOAc-CH_3CN=20 : 6 : 1.6 : 1을 사용하고 250℃에서 15분 동안 가열시켜 SDS, SDBS 혼합물을 TLC법에 의해 분리 정량하였고, Rubio-Barroso (1988)는 pH 2에서 safranine-T와 형성된 이온회합체를 $CHCl_3$으로 추출하여 fluorimentry에 의해 SDS를 정량하였다.

분광광도법으로는 Mukerjee (1956)가 양이온성 색소인 methylene blue, pinacyanol과의 착체를 $CHCl_3$ 혹은 bromobenzene으로 추출하여 SDS, SDBS를 흡광도 정량하였으며, Waite and Wang (1976)은 basic fuchsin과의 이온회합체를 $CHCl_3$을 가하여 $CHCl_3$층을 553nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였고 Taguchi (1981)는 bis[2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenolato] cobalt(Ⅲ) 이온과의 이온회합체를 benzene으로 추출하여 560nm에서 흡광도 측정하여 SDOSS를 정량하였다. Sokoloff and Frigon (1981)은 acridine orange를 사용하여 형성되는 이온화합체를 toluene으로 추출하여 499nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였으며, Higuchi (1982) 등은 청색을 나타내는 1-(N-methylpyridinium-4-yl-azo)-4-(4-diethylamino-phenylazo) naphthalene iodide는 I^- 존재하에서 적자색으로 변하나 음이온성 계면활성제와 결합하면 점차 청색으로 변화되는 것을 이용하여 580nm에서 흡광도 측정하여 SDS, SDBS를 정량하였고, Motomizu (1982)는 triphenylmethane계 색소, methylene blue와의 이온회합체를 toluene 또는 benzene으로 추출하

여 615nm에서 흡광도 측정하여 SDOSS를 정량하였다. Kawase 등 (1979)은 methylene blue와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 $CHCl_3$으로 추출하고, poly (tetrafluoroethylene) porous membrane을 사용하여 $CHCl_3$층을 분리하여 660nm에서 흡광도 측정하는 flow injection법에 의해 SDS, SDOSS를 정량하였고, Hirai and Tomokumi (1985)는 양이온성 색소인 ethyl violet와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 toluene으로 추출하여 toluene층을 610nm에서 흡광도 측정하는 flow injection법에 의해 SDS를 정량하였다.

Valle 등 (1988)은 methylene blue와의 반응결과 생성되는 이온회합체를 $CHCl_3$ 용액중에서 polyvinyldifluoride로 조제된 membrane phase separator로 분리하고, $CHCl_3$층을 660nm에서 흡광도 측정하여 SDOSS를 정량하였고, Motomizu 등 (1988)은 methylene blue와의 반응결과 형성되는 이온회합체를 1,2-dichlorobenzene으로 추출하여 poly(tetrafluoroethylene) porous membrane으로 조제된 phase separator로 유기층을 분리하여 유기층을 658nm에서 흡광도 측정하여 SDS를 정량하였다.

음이온성 계면활성제의 종래의 정량법을 살펴보면, Li and Rosen (1981) 및 Tsubouchi and Yamamoto (1983)에 의한 two-phase titrimetry는 5×10^{-3}M 이상의 Cl^- 공존하에서는 정량에 오차를 유발하고, 음이온성 계면활성제가 양이온성 계면활성제보다 많이 공존해야 하며, methylene blue 및 pinacyanol에 의한 SDS, SDBS의 정량법 (Mukerjee, 1956)은 유기상에 존재하는 유기색소의 공시험 영향을 감소시키기 위해 유기상에 많은 수상을 필요로 하며, basic fuchsin에 의한 SDS의 정량법 (Waite and Wang, 1976)은 고온에서 가열 조작이 필요하고, 재현성의 검토에서 변화의 폭이 크며, triphenylmethane계 색소, methylene blue에 의한 SDOSS의 정량법 (Motomizu 등, 1982)은 공존이온 특히 NO_3^- (10^{-4}M 이상)의 영향이 크다.

이에 저자 등은 상온에서 용매추출조작을 행하지 않고 조작이 신속, 간편하며, 용매추출법에 비해 공존이온의 영향이 적은 분석법으로서 산성염료인 bromophenol blue (이하 BPB라 약함), bromocresol green (이하 BCG라 약함)과 긴 알킬기를 가지는 제4급 암모늄 이온인 (이하 Q'라 약함) cetyldimethylbenzylammonium ion (이하 CDMBA'라 약함)을 사용하여 음이온성 계면활성제의 정량에 시도하여 보았다.

BPB 및 BCG 등은 bromosulfophthalein계 음이온성 색소로서 제4급 암모늄염의 정량에 주로 사용하였다(Tatsuzawa 등 1970, Sakai 등 1983). BPB 및 BCG는 pH 7.5부근에서 CDMBA'를 첨가하면 CDMBA'와 BPB 및 CDMBA' BCG와의 상호작용에 의해 각각 자색에서 자청색, 청색에서 청록색으로 변색되고, 이러한 계에 미리 음이온성 계면활성제(이하 AQ^-라 약함)를 첨가하면 AS^-와 CDMBA'가 이온회합하기 때문에 CDMBA'의 농도가 감소하여 CDMBA'와 BPB 및 BCG와의 상호작용은 억제되므로 AS^-의 증가에 따라 BPB 또는 BCG 고유의 색이 진해지는 것을 이용하여 음이온성 계면활성제인 SDS, SDBS 및 SDOSS의 분광광도 정량법을 확립하였다. 즉 반응시 pH, 반응비, 공존물질에 의한 영향 등 정량조작에 대하여 검토하고 하천수 중에 응용하여 좋은 결과를 얻었으므로 그 결과를 보고하고자 한다.

실 험 방 법

시약 및 기기—BPB용액(5×10^{-4}M Wako Pure Chem. Co., Japan, 시약 특급)은 167.5㎎을 물에 녹여 전량을 500㎖로 하여 사용하였으며, BCG용액(5×10^{-4}M, Wako Pure Chem. Co., Japan, 시약 특급)은 174.5㎎을 0.01M NaOH 5㎖를 가하여 용해하고 물을 가하여 전량을 500㎖로하여 사용하였고, SDS용액(144.2㎍/㎖, Wako Pure Chem. Co., Japan, purity 99.2%), SDBS용액(174.2㎍/㎖, Wako Pure Chem. Co, Japan, purity 99%) 및 SDOSS용액(222.3㎍/㎖, Aldrich Chem. Co, USA, purity 99%)은 상기시약을 각각 물에 용해하여 사용하였다. 제4급 암모늄 이온 용액은 Table 1에 표시하는 제 4급 암모

늄염을 정제하지 않고 그대로 일정량을 물에 용해하여 5×10^{-4}M로 하여 사용하였으며, 완충용액은 Wako Pure Chem. Co. (Japan) 및 Junsei Chem. Co. (Japan) 등의 시약특급 또는 1급시약을 상법에 따라 혼합하고 pH를 조절하여 사용하였고, 기타시약은 시판용 특급 또는 1급시약을 사용하였다.

흡광도는 HP8452A Diode Array UV/Vis Spectrophotometer를, pH는 Metrom 620을 사용하여 측정하였다.

Table 1. Quaternary ammonium ions (Q^+) examined

Salt	Abbreviation	Supplier*	Purity
Tetraalkylammonium salts			
Tetramethylammonium chloride	TMA-Cl	A	>97%
Tetraethylammonium chloride	TEA-Cl	B	>98%
Tetrapropylammonium chloride	TPA-Cl	A	>98%
Tetrabutylammonium chloride	TBA-Cl	A	>98%
Tetraamylammonium chloride	TAA-Cl	C	>95%
Alkyltrimethylammonium salts.			
Octyltrimethylammonium chloride	DTMA-Cl	D	>98%
Decyltrimethylammonium chloride	DTMA-Cl	D	>95%
Dodecyltrimethylammonium chloride	DDTMA-Cl	D	
Tetradecyltrimethylammonium chloride	TDTMA-Cl	A	>98%
Cetyltrimethylammonium chloride	CTMA-Cl	A	>98%
Stearyltrimethylammonium chloride	STMA-Cl	D	>97%
Alkyldimetylbenzylammonium salts			
Zephiramine	Zeph-Cl	D	>98%
Cetyldimethylbenzylammonium chloride	CDMBA-Cl	A	>97%

* A : Fluka Chem. Co., Switzerland
B : Aldrich Chem. Co., USA
C : Wako Pure Chem. Co., Japan
D : Toko Kasei Co., Japan

정량법-SDS (0~389.3μg), SDBS (0~470.4μg), SDOSS (0~622.4μg) 함유하는 용액을 각각 25$m\ell$용량 플라스크에 취하고 여기에 pH 7.5용액 10$m\ell$, $CDMBA^+$ 3$m\ell$, BPB 또는 BCG 1.5$m\ell$를 가하고 물로 표선까지 채워, 시료용액대신 물을 가하여 같은 조작으로 해서 만든 용액을 대조액으로 해서 590nm 또는 614nm에서 흡광도를 측정하였다.

결과 및 고찰

정색화합물의 흡수 곡선-AS^-로서 SDS 216.3μg을 25$m\ell$ 용량 플라스크에 취하고, 여기에 pH 7.5 10$m\ell$, $CDMBA^+$ 3$m\ell$ 및 BPB 또는 BCG 1.5 $m\ell$를 가하여 정량법에 따라 생성된 정색화합물을 물을 대조액으로 하여 작성한 흡수곡선은 Fig.1과 같다.

Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 BPB 또는 BCG와 $CDMBA^+$와의 반응 결과 각각 다른 흡수곡선을 보였으며, 여기에 SDS가 존재하면 고유의 BPB 또는 BCG 색이 진해지는 것을 알 수 있다. 이것은 존재하는 SDS의 농도만큼 $CDMBA^+$와 이온회합하기 때문에 $CDMBA^+$의 농도가 감소하여 $CDMBA^+$와 BPB 또는 BCG와의 상호작용이 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

즉 1,2는 BPB 또는 BCG 고유의 흡수곡선이며, 3,4는 BPB 또는 BCG와 $CDMBA^+$와의 반응결과 생성되는 흡수곡선이며, 5,6는 SDS 공존하에서 BPB 또는 BCG와 $CDMBA^+$와의 반응결과 생성되는 흡수곡선이다.

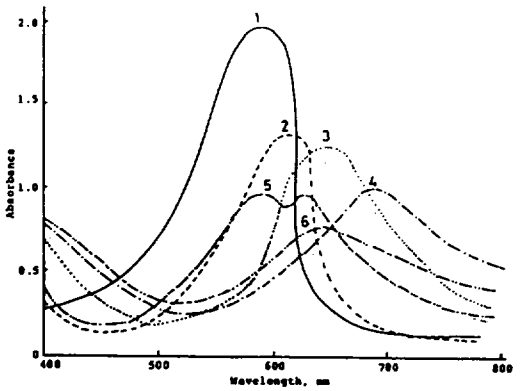

Fig. 1. Absorption spectra of BPB (3×10^{-5}M) and BCG (3×10^{-5}M) reacted with CDMBA$^+$ (6×10^{-5} M) in the presence of SDS (3×10^{-5}M) at pH 7.5. Curves of No. 1, 2, 3, 4, 5 and 6 were obtained from BPB (λmax, Abs : 590nm, 1.953), BCG (λmax, Abs : 614nm, 1.335), CDMBA$^+$ and BPB (λmax, Abs : 652nm, 1.223), CDMBA$^+$ and BCG (λmax, Abs : 688nm, 0.998), SDS, CDMBA$^+$, and BPB (λ max. Abs : 590nm (1.003), 630nm (0.955)), and SDS, CDMBA$^+$, and BCG (λmax, Abs : 625nm, 0.750), respectively.

이와같이 흡수곡선의 변화에 대해 (−)극성을 띤 색소와 (+)극성을 띤 제4급암모늄염인 계면활성제사이의 단순한 이온회합은 발색단을 혼란시키지 못하고, (+)계면활성제 존재하 SO_3^-, COO^-기를 가지는 유기화합물 색소는 micelle의 water-rich stern layer로 결합되어 sandwich배열을 가짐으로서 친수성인 SO_3^-, COO^-의 수화를 가능하게하고, $-N^+R_3$기에 의해 색소의 방향족 부분의 용해 및 인접한 계면활성제와 유기색소사이의 vander waals 상호작용이 가능하므로 이와같은 환경하에서 발색단의 미세환경의 변화를 초래한다고 최근에 알려지고 있다. (Garcia and Sanz-Medel, 1986)

pH의 영향—Q$^+$와 BPB 또는 BCG와의 이온 회합에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위하여 여러가지 pH완충용액 10㎖, CDMBA$^+$ 2㎖ 및 BPB 혹은 BCG 1㎖를 25㎖ 용량 플라스크에 취하고 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 590nm 혹은 614nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Effect of pH for the ion associates of CDMBA$^+$ wich each of BPB and BCG.

pH	Buffer added	Absorbance (590nm)			Absorbqance (614nm)		
		BPB (A)*	BPB+ CDMBA$^+$(B)*	A-B*	BCG (C)*	BCG+ CDMBA$^+$(D)*	C-D*
1	HCl+KCl	0.015	0.106	-0.091	0.008	0.035	-0.027
2	HCl+KCl	0.086	0.195	-0.109	0.014	0.078	-0.064
3	1M HOAc+1M NAOAc	0.124	0.256	-0.132	0.026	0.110	-0.084
4	1M HOAc+1M NAOAc	0.526	0.275	0.251	0.107	0.145	-0.038
4.5	1M HOAc+1M NAOAc	0.846	0.279	0.567	0.358	0.195	0.163
5.0	1M HOAc+1M NAOAc	1.125	0.299	0.826	0.556	0.228	0.328
5.5	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.265	0.343	0.922	0.734	0.243	0.491
6.0	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.303	0.363	0.940	0.816	0.258	0.558
6.5	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.308	0.366	0.942	0.870	0.278	0.592
7.0	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.309	0.368	0.941	0.891	0.223	0.668
7.5	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.307	0.365	0.942	0.889	0.221	0.668
8.0	0.2M KH_2PO_4+0.2M Na_2HPO_4	1.305	0.364	0.941	0.888	0.219	0.669
8.5	1M NH_4OH+1M NH_4Cl	1.306	0.366	0.942	0.889	0.225	0.664
9.0	1M NH_4OH+1M NH_4Cl	1.308	0.386	0.920	0.892	0.224	0.668
10.0	1M HN_4OH+1M NH_4Cl	1.292	0.403	0.889	0.890	0.235	0.655
11.0	1M NH_4OH+1M NH_4Cl	1.284	0.408	0.876	0.889	0.258	0.631

* A,B,C and D are the absorbance of BPB (2×10^{-5}M), BPB-CDMBA$^+$ (4×10^{-5}M) ion associate, BCG (2×10^{-5}M), and BCG-CDMBA$^+$ ion associate at different pH values, respectively, and A-B and C-D mean the subtraction of B from A and D from C.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 BPB와 CDMBA⁺ 및 BCG와 CDMBA⁺와의 반응 pH에서 6.0-8.5 및 7.0-9.0에서 각각 최대의 흡광도 차를 얻었다. 따라서 BPB 혹은 BCG와 CDMBA⁺와의 최적반응 pH조건은 각각 6.0-8.5 및 7.0-9.0임을 알 수 있다.

Table 3. Effect of Q^+ for the ion associates with BPB in the presence of anionic surfactants AS^- (SDS, SDBS, and SDOSS) at pH 7.5.

Q^+ \ AS^-	Absorbance (590nm)						
	None (A)*	SDS (B)*	B-A*	SDBS (C)*	C-A*	SDOSS (D)*	D-A*
TMA⁺	1.940	1.948	0.008	1.946	0.006	1.950	0.050
TEA⁺	1.952	1.956	0.004	1.948	-0.004	1.948	-0.004
TPA⁺	1.948	1.947	-0.001	1.950	0.002	1.940	-0.008
TBA⁺	1.954	1.952	-0.002	1.956	0.002	1.953	-0.001
TAA⁺	1.945	1.948	0.003	1.947	0.002	1.947	0.002
OTMA⁺	1.856	1.952	0.096	1.953	0.097	1.946	0.090
DTMA⁺	1.586	1.950	0.364	1.962	0.376	1.945	0.359
DDTMA⁺	0.852	1.945	1.093	1.948	1.096	1.952	1.100
TDTMA⁺	0.646	1.948	1.302	1.952	1.306	1.948	1.302
CTMA⁺	0.488	1.950	1.462	1.945	1.457	1.950	1.462
STMA⁺	0.465	1.948	1.483	1.952	1.487	1.952	1.487
Zeph⁺	0.463	1.950	1.487	1.956	1.493	1.955	1.492
CDMBA⁺	0.450	1.953	1.503	1.958	1.508	1.962	1.512

* A,B,C and D are the absorbance of ion associates of Q^+ (6×10^{-5}M) with ×BPB (3×10^{-5}M) in the absence and in the presence of AS^- (6×10^{-5}M) (SDS, SDBS, and SDOSS), respectively, and B-A, C-A, and D-A mean the subtration of A from B, C, and D, respectively.

Table 4. Effect of Q^+ for the ion associates with BCG in the presence of AS^- (SDS, SDBS, and SDOSS) at pH 7.5.

Q^+ \ AS^-	Absorbance (614nm)						
	None (A)*	SDS (B)*	B-A*	SDBS (C)*	C-A*	SDOSS (D)*	D-A*
TMA⁺	1.334	1.338	0.004	1.336	0.002	1.337	0.003
TEA⁺	1.337	1.335	-0.002	1.333	-0.004	1.328	-0.009
TPA⁺	1.329	1.335	0.006	1.328	-0.001	1.325	-0.004
TBA⁺	1.325	1.332	0.007	1.326	0.001	1.330	0.005
TAA⁺	1.327	1.330	0.003	1.330	0.003	1.324	-0.003
OTMA⁺	1.268	1.338	0.070	1.335	0.067	1.333	0.065
DTMA⁺	1.207	1.332	0.125	1.330	0.123	1.330	0.123
DDTMA⁺	0.725	1.336	0.611	1.328	0.603	1.328	0.603
TDTMA⁺	0.543	1.335	0.792	1.332	0.789	1.330	0.787
CTMA⁺	0.369	1.328	0.959	1.335	0.966	1.336	0.967
STMA⁺	0.345	1.330	0.985	1.332	0.987	1.330	0.985
Zeph⁺	0.342	1.325	0.983	1.328	0.986	1.332	0.990
COMBA⁺	0.337	1.335	0.998	1.338	1.001	1.340	1.003

* A,B,C and D are the absorbance of ion associates of Q^+ (6×10^{-5}M) with BCG (3×10^{-5}M) in the absence and in the presence of AS^- (6×10^{-5}M) (SDS, SDBS, and SDOSS), respectively, and B-A, C-A, and D-A mean the subtration of A from B, C, and D, respectively.

제4급 암모늄이온의 검토—BPB 또는 BCG 및 AS^-와의 이온회합에 미치는 Q^+를 검토하기 위하여 DBS 432.6μg, SDBS 522.7μg, SOSS 666.8μg 함유하는 용액을 각각 25㎖ 용량 플라스크에 취하고 여기에 pH 7.5 10㎖, Table 1의 여러가지 Q^+ 3㎖, BPB 또는 BCG 1.5㎖를 가하여 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 590nm 또는 614nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Table 3,4와 같다.

Table 3,4에서알 수 있는 바와 같이 Q^+의 알칼기가 길수록 AS^-의 공존 유무에 따라 큰 흡광도 차이를 나타내나 4개의 같은 알킬기를 가지는 Q^+는 AS^-의 공존유무와 관계없이 흡광도에 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 Q^+의 알킬기가 긴만큼 AS^-와의 이온회합이 강하고, 또한 BPB 또는 BCG와의 이온 회합도 강함을 알 수 있다. 본 실험에서는 Q^+로서 비교적 긴 알킬 연쇄를 가지고, 소수성이 강하며, BPB 또는 BCG와 가장 이온회합이 강한 $CDMBA^+$를 사용하였다.

$CDMBA^+$와 AS^-와의 반응비—$CDMBA^+$와 AS^-와의 반응비를 검토하기 위하여 SDS 144.2μg, SDBS 174.2μg, SDOSS 222.3μg에 대하여 정량법에 따라 $CDMBA^+$의 농도를 변화시켜가며 물을 대조액으로 하여 흡광도를 측정한 결과는 Fig.2와 같다.

Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 $[CDMBA^+]/[AS^-]$는 1을 초과하면 과잉의 $CDMBA^+$가 BPB 혹은 BCG와의 반응에 의해 흡광도가 감소된다고 사료된다. 따라서 $CDMBA^+$와 AS^-는 1 : 1로 반응함을 알 수 있다.

BPB 및 BCG의 첨가량—본반응에 필요한 BPB 및 BCG의 각각의 첨가량을 알아보기 위해 $CDMBA^+$ 2㎖에 대해 BPB 및 BCG의 농도를 변화시켜 정량법에 따라 물을 대조액으로 하여 각각 590nm, 614nm에서 흡광도를 측정한 결과는 Fig.3과 같다.

Fig.3에서 알 수 있는 바와 같이 $[BPB]/[CDMBA^+]$ 및 $[BCG]/[COMBA^+]$는 0.5이하에서는 흡광도가 거의 일정하고 이 이상에서는 BPB 및 BCG 농도의 증가에 따라 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 따라서 AS^-의 첨가에 따른 흡광

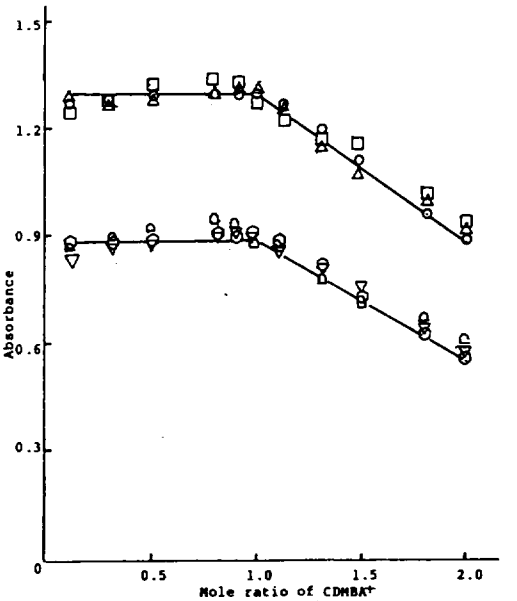

Fig. 2. Mole ratio method for the reaction of $CDMBA^+$ and AS^- (SDS, SDBS, and SDOSS) (2×10^{-5}M) in the presence of BPB (2×10^{-5}) at 590nm (○—○, △—△, □—□) and BCG (2×10^{-5}M) at 614nm (⬡—⬡, ▽—▽, ⌓—⌓).
Key : ○—○ and ⬡—⬡, $[CDMBA^+]/[SDS]$;
△—△ and ▽—▽, $[CDMBA^+]/[SDBS]$;
□—□ and ⌓—⌓, $[CDMBA^+]/[SDOSS]$.

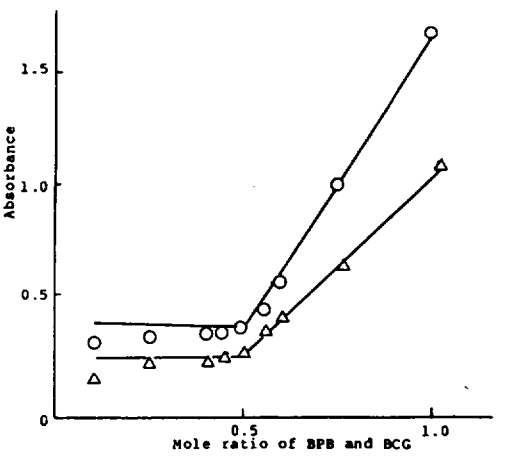

Fig. 3. Effect of BPB and BCG concentration for the ion associates with $CDMBA^+$ (4×10^{-5}M).
key : ○—○, $[BPB]/[CDMBA^+]$; △—△, $[BCG]/[CDMBA^+]$.

도 증가를 위해 CDMBA' 3㎖에 대해 BPB 또는 BCG 1.5㎖ 가하였다.

검량선의 작성—정량법에 따라 작성한 검량선은 Fig.4와 같다. SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량범위는 각각 0-389.3㎍, 0-470.4㎍, 0-622.4㎍이었고, 상관계수는 각각 0.999, 0.999, 0.999이었다. 따라서 미량에서 비교적 넓은 범위까지 정량이 가능하였다.

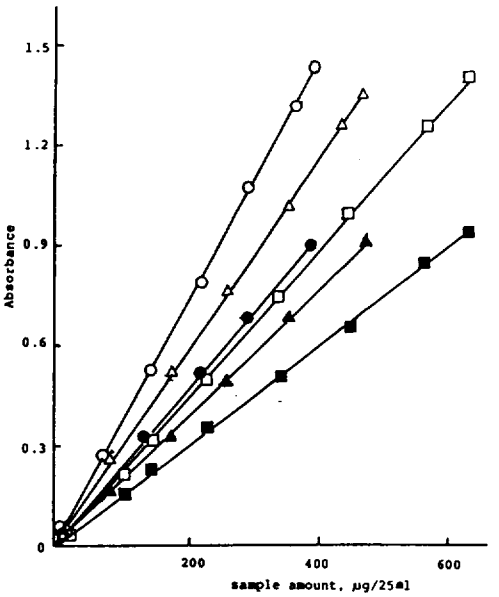

Fig. 4. Calibration curves of SDS, SDBS, and SDOSS.
key : ○—○, SDS; △—△, SDBS; □—□, SDOSS (in the use of BPB); ●—●, SDS; ▲—▲, SDBS; ■—■, SDOSS (in the use of BCG).

공존물질의 영향—SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량에 미치는 공존물질의 영향을 검토하기 위하여 SDS 216.3㎍, SDBS 261.4㎍, SDOSS 333.4㎍에 무기이온 일정량씩을 첨가하여 정량법에 따라 흡광도를 측정하여 SDS, SDBS, SDOSS를 계산한 결과는 Table 5,6과 같다.

Table 5,6에서 알 수 있는 바와 같이 대부분의 무기염류는 다량공존하여도 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 특히 하천수 중에 다량으로 존재하는 Ca^{2+}, Mg^{2+}는 인산완충용액과 침전을 형성하지만 원심분리후 흡광도를 측정하면 상당히 고농도의 존재하에서도 가능함을 알 수 있었다.

하천수에서의 응용—실제 하천수중의 음이온 계면활성제를 정량하기 위하여 음이온 계면활성제로서 SDS 14.4㎍에 5배 농축하여 glass filter로 여과한 시료 수 10㎖를 가하고 정량법에 따라 정량한 결과는 Table 7,8과 같다.

Table 7,8에서 알 수 있는 바와 본정량법을 하천수 중에 응용한 결과 96.6-105.2%, 94.8-105.2%의 만족할만한 회수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

표준시료에 의한 회수 시험—본 정량법의 정밀도를 알아보기 위하여 시료 1㎖당 SDS 216.3㎍, SDBS 261.4㎍, SDOSS 333.4㎍ 함유하도록 표준 시료 용액을 조제하여 정량법에 따라 흡광도를 측정하여 계산한 결과를 Table 9,10과 같다.

Table 9,10에서 알 수 있는 바와 같이 BPB를 사용할경우 SDS, SDBS 및 SDOSS의 오차범위(상대표준편차)는 각각 ±3.3%(2.04), ±2.3%(1.25), ±2.1%(1.62)이며, BCG를 사용할 경우 각각 ±3.6%(1.25), ±2.6%(1.93), ±2.4%(1.88)임을 알 수 있다.

Table 5. Effect of foreign substances on the determination of SDS, SDBS, and SDOSS by the use of BPB.

Ions	substances added, μg		SDS, μg		Recovery, %	SDBS, μg		Recovery, %	SDOSS, μg		Recovery, %
			Added	*Found		Added	*Found		Added	*Found	
NH_4^+	NH_4Cl	50,000	216.3	215.5	99.6±0.5	261.4	256.5	98.1±0.5	333.4	330.5	99.1±0.5
Ag^+	$AgNO_3$	500	216.3	212.5	98.2±0.8	261.4	257.0	98.3±0.3	333.4	331.5	99.4±0.3
Ca^{2+}	$CaCl_2.2H_2O$	5,000	216.3	214.5	99.2±0.4	261.4	258.0	98.7±0.5	333.4	336.5	100.9±0.5
		※50,000	216.3	213.5	98.7±0.3	261.4	258.5	98.9±0.3	333.4	332.5	99.7±0.6
Mg^{2+}	$MgSO_4$	5,000	216.3	215.5	99.6±0.4	261.4	258.5	98.9±0.5	333.4	330.5	99.1±0.6
		※50,000	216.3	214.5	98.2±0.5	261.4	259.0	99.1±0.6	333.4	328.5	98.5±0.5
Mn^{2+}	$MnCl_2.4H_2O$	500	216.3	218.5	101.0±0.4	261.4	264.5	101.2±0.5	333.4	329.5	98.8±0.5
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	500	216.3	219.0	101.2±0.3	261.4	263.5	100.8±0.6	333.4	330.5	99.1±0.3
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	500	216.3	219.5	101.5±0.4	261.4	263.0	100.6±0.5	333.4	337.5	101.2±0.5
Ba^{2+}	$BaCl_2.2H_2O$	500	216.3	219.5	101.5±0.6	261.4	263.5	100.8±0.7	333.4	335.5	100.6±0.6
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	500	216.3	219.0	101.2±0.5	261.4	259.0	99.1±0.5	333.4	335.0	100.5±0.6
Hg^{2+}	$Hg(NO_3)_2.nH_2O$	500	216.3	218.0	100.8±0.4	261.4	259.5	99.3±0.5	333.4	336.5	100.9±0.4
Cu^{2+}	$CuSO_4.5H_2O$	500	216.3	218.5	101.0±0.5	261.4	265.5	101.6±0.3	333.4	336.0	100.8±0.3
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	20,000	216.3	218.5	101.0±0.7	261.4	262.5	100.4±0.5	333.4	335.5	100.6±0.4
Fe^{3+}	$FeCl_3.6H_2O$	※20,000	216.3	219.0	101.2±0.5	261.4	265.5	101.6±0.5	333.4	336.0	100.8±0.6
Cl^-	NaCl	500,000	216.3	212.0	98.0±0.5	261.4	258.0	98.7±0.5	333.4	330.5	99.1±0.5
Br^-	KBr	50,000	216.3	214.5	99.2±0.3	261.4	257.5	98.5±0.6	333.4	332.3	99.7±0.7
I^-	KI	20,000	216.3	218.0	100.8±0.5	261.4	263.5	100.8±0.3	333.4	336.5	100.9±0.3
		50,000	216.3	227.0	104.9±0.5	261.4	275.8	105.5±0.6	333.4	351.7	105.5±0.8
BrO_3^-	$KBrO_3$	50,000	216.3	218.5	101.0±0.5	261.4	263.5	100.8±0.8	333.4	336.5	100.9±0.7
NO_2^-	$NaNO_2$	50,000	216.3	219.5	101.5±0.6	261.4	264.5	101.2±0.2	333.4	337.5	101.2±0.5
NO_3^-	$NaNO_3$	100,000	216.3	214.5	99.2±0.5	261.4	257.5	98.5±0.3	333.4	331.8	99.5±0.6
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50,000	216.3	217.5	100.6±0.3	261.4	264.0	101.0±0.2	333.4	335.5	100.6±0.5
HCO_3^-	$NaHCO_3$	50,000	216.3	218.0	100.8±0.8	261.4	263.5	100.8±0.5	333.4	336.5	100.9±0.3
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	50,000	216.3	215.5	99.6±0.3	261.4	258.5	98.9±0.3	333.4	331.5	99.4±0.3
$C_2O_4^{2-}$	$H_2C_2O_4$	50,000	216.3	215.0	99.4±0.2	261.4	257.8	98.6±0.5	333.4	330.8	99.2±0.5
CN^-	KCN	50,000	216.3	215.5	99.6±0.7	261.4	258.5	98.9±0.5	333.4	330.7	99.2±0.5
HSO_3^-	$NaHSO_3$	50,000	216.3	214.8	99.3±0.5	261.4	262.5	100.4±0.3	333.4	335.5	100.6±0.3
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	50,000	216.3	214.0	98.9±0.5	261.4	258.8	99.0±0.5	333.4	336.8	101.0±0.5
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	50,000	216.3	214.5	99.2±0.6	261.4	263.5	100.8±0.5	333.4	337.5	102.0±0.3
SCN^-	KSCN	10,000	216.3	218.5	101.0±0.7	261.4	262.8	100.5±0.3	333.4	336.5	100.9±0.5
		20,000	216.3	233.6	108.0±0.6	261.4	287.8	110.1±0.7	333.4	360.1	108.0±0.7

* Mean value of three determinations

※ The aqueous solutions were used for the meseurement of absorbance after centrifugation

Table 6. Effect of foreign substances on the ditermination of SDS, SDBS, and SDOSS by the use of BCG.

Ions	substances added, μg		SDS, μg		Recovery, %	SDBS, μg		Recovery, %	SDOSS, μg		Recovery, %
			Added	*Found		Added	*Found		Added	*Found	
NH_4^+	NH_4Cl	50,000	216.3	214.8	99.3±0.2	261.4	257.0	98.3±0.5	333.4	329.8	98.9±0.4
Ag^+	$AgNO_3$	500	216.3	213.7	98.9±0.4	261.4	256.5	98.1±0.3	333.4	331.5	99.4±0.2
Ca^{2+}	$CaCl_2.2H_2O$	5,000	216.3	214.5	99.2±0.5	261.4	258.5	98.9±0.4	333.4	337.0	101.1±0.4
		※50,000	216.3	213.8	98.8±0.6	261.4	258.3	98.8±0.4	333.4	332.5	99.7±0.3
Mg^{2+}	$MgSO_4$	5,000	216.3	215.0	99.4±0.5	261.4	259.5	99.3±0.6	333.4	330.8	99.2±0.6
		※50,000	216.3	214.5	99.2±0.7	261.4	265.0	101.4±0.3	333.4	334.8	100.4±0.5
Mn^{2+}	$MnCl_2.4H_2O$	500	216.3	217.8	100.7±0.5	261.4	265.5	101.6±0.3	333.4	329.0	98.7±0.3
Pb^{2+}	$Pb(NO_3)_2$	500	216.3	218.6	101.1±0.5	261.4	264.5	101.2±0.4	333.4	331.2	99.3±0.2
Ni^{2+}	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	500	216.3	219.0	101.2±0.4	261.4	263.5	100.8±0.5	333.4	337.0	101.1±0.5
Ba^{2+}	$BaCl_2.2H_2O$	500	216.3	219.5	101.5±0.8	261.4	263.8	100.9±0.7	333.4	335.5	100.6±0.6
Zn^{2+}	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	500	216.3	218.6	101.1±0.7	261.4	258.0	98.7±0.6	333.4	336.5	100.9±0.5
Hg^{2+}	$Hg(NO_3)_2.nH_2O$	500	216.3	217.5	100.6±0.8	261.4	258.5	98.9±0.7	333.4	336.5	100.9±0.8
Cu^{2+}	$CuSO_4.5H_2O$	500	216.3	218.8	101.2±0.3	261.4	266.5	102.0±0.8	333.4	336.5	100.9±0.7
Al^{3+}	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	20,000	216.3	218.5	101.0±0.7	261.4	262.0	100.2±0.3	333.4	335.8	100.7±0.6
Fe^{3+}	$FeCl_3.6H_2O$	※20,000	216.3	219.3	101.4±0.5	261.4	265.8	101.7±0.6	333.4	336.5	100.9±0.7
Cl^-	NaCl	500,000	216.3	213.5	98.7±0.5	261.4	258.5	98.9±0.6	333.4	329.8	98.9±0.4
Br^-	KBr	50,000	216.3	214.0	98.9±0.5	261.4	257.0	98.3±0.4	333.4	332.5	99.7±0.3
I^-	KI	20,000	216.3	218.5	101.0±0.7	261.4	257.5	98.5±0.8	333.4	334.8	100.4±0.7
		50,000	216.3	229.5	106.1±1.0	261.4	274.5	105.0±0.3	333.4	352.5	105.7±1.0
BrO_3^-	$KBrO_3$	50,000	216.3	218.0	100.8±0.3	261.4	265.8	101.7±0.5	333.4	336.8	101.0±0.6
NO_2^-	$NaNO_2$	50,000	216.3	219.8	101.6±0.3	261.4	264.8	101.3±0.5	333.4	337.5	101.2±0.8
NO_3^-	$NaNO_3$	100,000	216.3	214.5	99.2±0.2	261.4	257.0	98.3±0.6	333.4	331.2	99.3±0.4
SO_4^{2-}	Na_2SO_4	50,000	216.3	217.8	100.7±0.3	261.4	264.5	101.2±0.3	333.4	334.5	100.3±0.5
HCO_3^-	$NaHCO_3$	50,000	216.3	218.5	101.0±0.3	261.4	264.0	101.0±0.2	333.4	335.0	100.5±0.3
CO_3^{2-}	Na_2CO_3	50,000	216.3	215.0	99.4±0.2	261.4	258.0	98.7±0.3	333.4	331.0	99.3±0.5
$C_2O_4^{2-}$	$H_2C_2O_4$	50,000	216.3	214.8	99.3±0.5	261.4	257.5	98.5±0.4	333.4	332.5	99.7±0.6
CN^-	KCN	50,000	216.3	214.5	99.2±0.3	261.4	258.0	98.7±0.5	333.4	330.8	99.2±0.4
HSO_3^-	$NaHSO_3$	50,000	216.3	214.3	99.1±0.4	261.4	264.0	101.1±0.5	333.4	336.5	100.9±0.5
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	50,000	216.3	214.0	98.9±0.7	261.4	263.5	100.8±0.3	333.4	337.5	101.2±0.4
$S_2O_3^{2-}$	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	50,000	216.3	214.5	99.2±0.3	261.4	264.0	101.0±0.5	333.4	336.0	100.8±0.3
SCN^-	KSCN	10,000	216.3	218.5	101.0±0.5	261.4	263.5	100.8±0.7	333.4	335.5	100.6±0.7
		20,000	216.3	235.6	108.9±0.7	261.4	290.5	111.1±0.8	333.4	362.8	108.8±0.9

* Mean value of three determinations

※ The aqueous solutions were used for the meseurement of absorbance after centrifugation

Table 7. Determination of AS^- in river water by the use of BPB.

SAMPLE				*AS^-		Recovery
Location	Sampling Point	Date	※Sample taken, ml	Added (ppm)	Found (ppm)	(%)
Ongpo river	Middle	August 15th, 1991	50	0	0.11	
			50	0.58	0.71	103.4
	Lower	August 15th, 1991	50	0	0.16	
			50	0.58	0.72	96.6
Chango river	Middle	August 16th, 1991	50	0	N.D	
			50	0.58	0.61	105.2
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.17	
			50	0.58	0.76	101.7
Kangjeong river	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.25	
			50	0.58	0.86	105.2
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.38	
			50	0.58	0.98	103.4
Yeonwoi river	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.12	
			50	0.58	0.72	103.4
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.34	
			50	0.58	0.95	105.2

※ : Samples were filtered through a glass filter after concentrated five times
* : SDD as AS^- was added to the samples.
N.D. : Not detected.

Table 8. Determination of AS^- in riverwater by the use of BCG.

SAMPLE				*AS^-		Recovery
Location	Sampling Point	Date	※Sample taken, ml	Added (ppm)	Found (ppm)	(%)
Ongpo river	Middle	August 15th, 1991	50	0	0.11	
			50	0.58	0.72	105.2
	Lower	August 15th, 1991	50	0	0.16	
			50	0.58	0.71	94.8
Chango river	Middle	August 16th, 1991	50	0	N.D	
			50	0.58	0.61	105.2
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.17	
			50	0.58	0.78	105.2
Kangjeong iver	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.24	
			50	0.58	0.84	103.4
	Lower	August 16th, 1991	50	0	0.13	
			50	0.58	0.74	105.2
Yeonwoi river	Middle	August 16th, 1991	50	0	0.34	
	Lower	August 16th, 1991	50	0.58	0.93	101.7

※ : Samples were filtered through a glass filter after concentrated five times
* : SDS as AS^- was added to the samples.
N.D. : Not detected.

Tbale 9. Recovery test of SDS, SDBS, and SDOSS by the use of BPB.

Sample No	SDS, μg		Recovery (%)	SDBS, μg		Recovery (%)	SDOSS, μg		Recovery (%)
	Added	Found		Added	Found		Added	Found	
1	216.3	220.5	101.9	261.4	266.5	102.0	333.4	339.5	101.8
2	216.3	223.5	103.3	261.4	264.0	101.0	333.4	340.5	102.1
3	216.3	214.0	98.9	261.4	255.5	97.7	333.4	328.5	98.5
4	216.3	216.5	100.1	261.4	260.5	99.7	333.4	330.5	99.1
5	216.3	213.0	98.5	261.4	262.5	100.4	333.4	332.5	99.7
	Error range : ±3.3%			Error range : ±2.3%			Error range : ±2.1%		
	R.S.D.: 2.04			R.S.D.: 1.25			R.S.D.: 1.62		

Table 10. Recovery test of SDS, SDBS, and SDOSS by the use of BCG.

Sample No	SDS, μg		Recovery (%)	SDBS, μg		Recovery (%)	SDOSS, μg		Recovery (%)
	Added	Found		Added	Found		Added	Found	
1	216.3	221.5	102.4	261.4	267.5	102.3	333.4	340.5	102.1
2	216.3	224.0	103.6	261.4	265.0	101.4	333.4	341.5	102.4
3	216.3	213.5	98.7	261.4	254.5	97.4	333.4	327.0	98.1
4	216.3	215.5	99.6	261.4	260.0	99.5	333.4	330.5	99.1
5	216.3	212.5	98.2	261.4	263.5	100.8	333.4	332.5	99.7
	Error range : ±3.6%			Error range : ±2.6%			Error range : ±2.4		
	R.S.D.: 2.34			R.S.D.: 1.93			R.S.D.: 1.88		

적 요

산성염료인 BPB 및 BCG는 pH7.5 부근에서 긴 알킬기를 가지는 제4급 암모늄이온(Q⁺)인 CDMBA⁺를 첨가하면 CDMBA⁺와 BPB 및 CDMBA⁺와 BCG와의 상호작용에 의해 각각 자색에서 자청색, 청색에서 청록색으로 변색되고, 이러한 계에 미리 음이온성계면활성제(AS⁻)를 첨가하면 AS⁻와 Q⁺가 이온회합하기 때문에 Q⁺의 농도가 감소하여 Q⁺와 BPB 또는 BCG와의 상호작용은 억제되므로 AS⁻의 증가에 따라 BPB 또는 BCG의 고유의 색이 진해지는 것을 이용하여 각각 590nm, 614nm에서 흡광도를 측정하여 음이온 계면활성제인 SDS, SDBS 및 SDOSS의 분광광도정량법을 확립하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. CDMBA⁺와 BPB 및 CDMBA⁺와 BCG와의

이온회합에 미치는 최적 반응 pH는 각각 6.0-8.5, 7.0-9.0이며, CDMBA+는 AS-와 1 : 1로 반응함을 알 수 있다.

2. SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량범위는 각각 0-389.3μg, 0-470.4μg, 0-622.4μg으로 미량에서 비교적 넓은 농도범위까지 정량이 가능하였다.

3. 본 정량법은 다량의 무기 염류가 공존하여도 영향을 받지 않고 조작이 간편하게 SDS, SDBS 및 SDOSS의 정량에 작용할 수 있고 실제 하천수중에 응용한 결과 BPB 및 BCG에 대해 각각 96.6-105.2%, 94.8-105.2%의 만족할만한 회수율을 얻었다.

참 고 문 헌

Chen, T. and Y. Shangguan, 1988, Spectrophotometric determination of micro amounts of chromium(Ⅵ) in environmental samples, *Huanjing Huaxue*, 7, 58-64.

Garcia, M.E.D. and A. Sanz-Medel, 1986, Dye-surfactant interactions : a review, *Talanta*, 33, 255-264.

Higuchi, K., Y. Shimoishi, H. Miyata, and K. Toei, 1983, Spectrophotometric determination of sodium 4-dodecyldenzenesulfonate with 1-(N-methylpyridinium-4-yl-azo)-4-(4-diethylaminophenylazo) naphthalene iodide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55, 621-622.

Hirai, Y. and K. Tomokuni, 1985, Extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with a flow injection system, *Anal. Chim. Acta*, 167, 409-412.

Hung, S.C., C.L. Qu, and S.S. Wu, 1982, Spectrophotometric determination of silver with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of anionic surfactant, *Talanta*, 29, 85-88.

Hung, S.C., C.L. Qu, and S.S. Wu, 1982, Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 2-(3,5-dibromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of anionic surfactant, *Talanta*, 29, 629-631.

Kalvoda, R., 1982, Adsorptive accumulation in stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 138, 11-18.

Kapp, O.H. and S.V. Vinogradov, 1978, Removal of sodium dodecylsulfate from proteins, *Anal. Biochem.*, 91, 230-235.

Kawase, J., A. Nakae, and M. Yamanaka, 1979, Determination of anionic surfactants by flow injection analysis based on ion-pair extraction, *Anal. Chem.*, 51, 1640-1643.

Lawrence, J.F., 1987, Determination of sodium dioctylsulfosuccinate in dry beveage bases by liquid chromatography with post column ion pair extraction and absorbance detection, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70, 15-17.

Li, Z., X. Gong, and Q. Li, 1984, A mixed indicator of thymol blue-methylene blue for determination of anionic surfactants, *Fenxi Huaxue*, 12, 1058-1061.

Li, Z. P. and M. J. Rosen, 1981, Two phase mixed indicator titration method for the determination of anionic surfactants, *Anal. Chem.*, 53, 1516-1519.

Moore, B. L., L. J. Noertker, and C. A. Hensley, 1983, Determination of sodium linear dodecylbenzenesulfonate and sodium cumenesulfonate in mixtures by liquid chromatography, *J. Chromatogr.*, 265, 121-125.

Motomizu, S., S. Fujiwara, A. Fujiwara, and K. Toei, 1982, Solvent extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with ethyl violet, *Anal. Chem.*, 54, 392-397.

Motomizu, S., M. Oshima, and T. Kuroda,

1988, Spectrophotometric determination of anionic surfactants in water after solvent extraction coupled with flow injection, *Analyst*, 113, 747-753.

Mukerjee, P., 1956, Use of ionic dyes in the analysis of ionic surfactants and other ionic organic compounds, *Anal. Chem.*, 28, 870-873.

Pihlar, B., B. Gorenc, and D. Petric, 1986, Indirect determination of surfactacnts by adsorptive stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 189, 229-236.

Rubio-Barroso, S., V. Rodriquez-Gamonal, and L. M. Polo-Diez, 1988, Fluorometric determination of anionic surfactants by extraction as safranine-T ion Pairs, *Anal. Chim. Acta*, 206, 351-355.

Sakai, T., 1983, Extraction-spectrophotometric determination of benzethonium and benzalkonium salts with bromcresol green and quinine, *Anal. Chim. Acta*, 147, 331-337.

Sakai, T., 1983, Spectrophotometric determination of trace amounts of quaternary ammonium salts in drugs by ion-pair extraction with bromophenol blue and quinine, *Analyst*, 108, 608-614.

Sakai, T., Y. Ohsugi, T. Kamoto, N. Ohno, and H. Sasaki, 1988, Spectrophotometric determination of cetylpyridinium chloride in drugs by ion pair extraction with quinidine and bromocresol green, *Bunseki Kagaku*, 37, 174-179.

Sokoloff, R. L. and R. P. Frigon, 1981, Rapid spectrophotometric assay of dodecylsulfate using acridene orange, *Anal. Biochem.*, 118, 138-141.

Taguchi, S., I. Kasahara, Y. Fukushima, and K. Goto, 1981, An application of bis [2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-diethylamino-phenolato] cobalt(Ⅲ) chloride to the extraction and spectrophotometric determination of sulphonated and sulphated surfactants, *Talanta*, 28, 616-618.

Tatsuzawa, M., S. Nakayama, and A. Okawara, 1970, Spectrophotometric determination of quinine hydrochloride in pharmaceutical preparations, *Bunseki Kagaku*, 19, 761-766.

Tsubouchi, M. and Y. Yamamoto, 1983, Determination of anionic surfactants in presence of cationic surfactants by two-phase titration, *Anal. Chem.*, 55, 583-584.

Valle, M.D., J. Alonso, J. Bartrol, and I. Marti, 1988, Spectrophotometric determination of low levels of anionic surfactants in water by solvent extraction in flow injection system, *Analyst*, 113, 1677-1681.

Waite, J. H. and C. Y. Wang, 1976, Spectrophotometric measurement of dodecyl sulfate with basic fuchsin, *Anal. Biochem*, 70, 279-280.

Yamae, A. N., M. Okada, and R. Sudo, 1984, The growth inhibition of planktonic algae due to surfactants used in washing agents, *Water Res.*, 18, 1101-1105.

Yonese, C., T. Shishido, T. Kaneko, and K. Maruyama, 1980, Separation and estimation of anionic surfactants by thin layer chromatography I. On the mixtures of sodium dodecylbenzenesulfonate, sodium dodecylsulfate, and sodium dodecane sulfonate, *Osaka Kogyo Saigaku Kiyo, Rikohen*, 25, 97-106.

Zhang, C. P., D. Y. Qi, and T. Z. Zhou, 1982, Sensitive spectrophotometric determination of traces of zirconium with 2-(6-bromo-2-benzothiazolylazo)-5-diethylaminophenol in the presence of sodium laurylsulfate, *Talanta*, 29, 1119-1121.

Zhou, Z., J. Hu, and Y. Wang, 1986, Color forming system with high sensitivity

lanthanum-carboxynitrazo-mixture of anionic and cationic surfactants system, *Zhejiang Gongxueyuan Xuebao*, 32, 46-49.