

分光光度法测定水基切削液及机械加工废水中亚硝酸盐含量

沈昊宇 邵伊 周小清^a 梁树勇^a 姚宇良^a

(浙江大学宁波理工学院 浙江省宁波市鄞州区钱湖南路 1 号 315100)

^a(宁波科宁达工业有限公司 浙江省宁波市经济技术开发区科苑路 18 号 315803)

摘 要 建立了邻甲氧基苯酚重氮偶联分光光度法测定水基切削液及机械加工废水中亚硝酸盐的方法。对其最佳显色时间、显色体系酸碱加入量、温度、检测波长及主要的基体干扰因素进行了考察。该方法的最佳检测波长为 452nm, 显色时间为 1min—24h。0.1% 的 Cu^{2+} 、0.01% 的 Fe^{3+} 、0.2% 的十二烷基苯磺酸钠(DBS)、2% 的聚乙二醇(PEG)400 对测定无影响。与国标法、高效液相色谱法相比较, 方法具有快速、准确、操作简单等优点, 适合于基质复杂的水基切削液及机械加工废水的质量监控与检测。对 4 种实际样品中的亚硝酸盐含量进行了测定, 发现样品中均不同程度含有亚硝酸盐, 浓度范围为 $1.50\text{—}1.62 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 。

关键词 亚硝酸盐; 重氮偶联; 分光光度法; 水基切削液; 机械加工废水

中图分类号: O 657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2010)01-0006-06

1 前言

水基切削液以其优越的冷却性能和安全性能逐渐取代煤油、柴油及油基切削液, 在机械加工和制造业中不断得到应用和推广^[1-4]。传统的机械加工使用的切削和钝化液中含有 2%—5% 的亚硝酸盐^[4], 循环使用一段时间便成为废液排放, 既污染环境又威胁人类健康。亚硝酸盐可引起急性中毒, 与仲胺类有机物反应生成强致癌的亚硝胺化合物, 还可与血液中的血红蛋白结合形成高铁血红蛋白, 影响血液的氧传输能力; 由于其良好的水溶性, 可广泛存在于土壤、食品和天然水中, 是水体氮循环的重要中间产物, 环境污染指标之一^[5]。近年来, 亚硝酸盐残留量已成为食品、环境的重要监控指标之一。目前, 有关亚硝酸盐的检测方法主要有极谱法、色谱法、催化光度法、分子荧光光度法、化学发光法和比色法等^[6-14]。然而, 在机械加工领域, 由于水基切削液的标准中尚未规定亚硝酸盐的检测, 且由于切削液本身成分复杂, 往往含有几种乃至几十种不同成分的添加剂; 基体中含有金属离子、表面活性剂等干扰物质, 水基切削液及机械加工废水中的亚硝酸盐的监测和检测技术研究尚未见报道。研究和开发水基切削液及机械加工废水中的亚硝酸盐的检测技术以确保从源头上控制和防止亚硝酸盐的污染具有重要意义。

本文建立了亚硝酸盐在酸性条件下与苯胺作用生成重氮盐, 在碱性介质中, 重氮盐与邻甲氧基苯酚偶联显色的分光光度法测定水基切削液及机械加工废水中亚硝酸盐的方法。对其最佳显色时

宁波市自然科学基金资助项目(2009A 610002); 浙江省科技基础平台研究项目(2007F0045); 宁波市科技攻关资助项目(2007B 10017)

联系人, 电话: (0574) 88130129; E-mail: haoyushen2000@163.com

作者简介: 沈昊宇(1971—), 女, 长沙市人, 副教授, 博士, 主要从事无机与分析化学研究与应用化学工作。

收稿日期: 2009-06-23; 接受日期: 2009-07-31

间、显色体系酸碱加入量、温度、检测波长及主要干扰因素进行了考察。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

亚硝酸钠、盐酸、苯胺、邻甲氧基苯酚、对氨基苯磺酰胺、盐酸 N-(1-萘基)-乙二胺, 以上试剂所用溶剂和其他试剂均为分析纯; 液相色谱所用试剂为色谱纯。

722S 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); PE-λ25 型紫外可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司); Agilent 1100 液相色谱仪配有二极管阵列检测器(DAD)(美国 Agilent 公司); 色谱柱: Zorbax C18(250mm × 4.6mm × 4.5μm)。

2.2 实验方法

2.2.1 方法的建立

分别移取 0.00、1.00、2.00、5.00、8.00、12.00mL 50.00mg/L 的亚硝酸钠标准工作液或一定体积的样品于 25.0mL 具塞比色管中, 加水稀释至 15mL, 加 6mol/L HCl 0.50mL, 使溶液呈酸性, 加入 50g/L 的苯胺溶液 50.0μL, 摇匀, 放置 5—6min, 加入 2% 的邻甲氧基苯酚 1.00mL, 摇匀, 加入 3mol/L 的 NaOH 1.00mL, 用蒸馏水稀释至 25.0mL, 摇匀, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 在波长 452nm 处测定吸光度, 绘制校准曲线。根据校准曲线线性方程计算样品中所含亚硝酸盐浓度。

2.2.2 影响因素考察

配制含 Cu^{2+} 质量分数为 0.1%、1%、5%、10% 的系列亚硝酸盐标准工作液。质量分数为 0.01%—1% 的 Fe^{3+} 、0.1%—1% 十二烷基苯磺酸钠(DBS)、1%—5% 的聚乙二醇(PEG)400 的系列亚硝酸盐标准工作液的配制方法与含 Cu^{2+} 的系列亚硝酸盐标准工作液类似。采用 2.2.1 所述显色方法进行分光光度法测定, 考察各因素的影响。

2.2.3 国标 GB/T5750.5-2006^[15]法

采用国标 GB/T5750.5-2006 法建立 0.00—25.00mg/L 的亚硝酸钠校准曲线; 根据校准曲线线性方程计算样品中所含亚硝酸盐浓度。

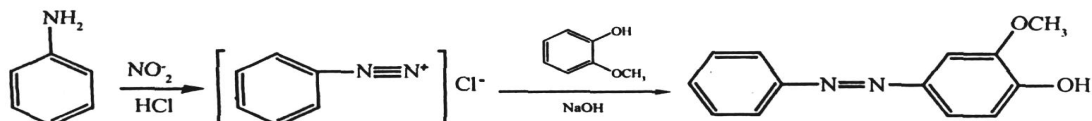
2.2.4 高效液相色谱法

按本文 2.2.1 所述方法经苯胺重氮化, 邻甲氧基苯酚偶合衍生后的标准溶液和样品过 0.45μm 滤膜, 进样量为 20μL, 以 15% 的乙酸水溶液(pH=3.6)和甲醇(80:20)为流动相, 在 Zorbax C18 色谱柱(250mm × 4.6mm × 4.5μm)上分离, Agilent 1100 液相色谱仪-DAD 检测器检测, 检测波长 $\lambda = 452\text{nm}$, 建立校准曲线, 外标法定量。

3 结果与讨论

3.1 实验原理

在酸性条件下, 亚硝酸盐可以与苯胺作用生成重氮盐, 在碱性介质中, 重氮盐与邻甲氧基苯酚偶联显色, 产物呈黄色。反应方程式如下:



3.2 最大吸收波长确定

用紫外可见分光光度计对显色后偶氮化合物进行 200—900nm 全波长扫描, 得到其吸收光谱曲线, 结果表明显色后偶氮化合物的最大吸收波长为 452nm。

3.3 显色时间优化

如 2.2.1 所述操作, 测定显色反应后不同放置时间显色液的吸光度, 其中取标准溶液质量浓度为 10.00 mg/L 时的结果列于表 1。可见, 显色反应在 1min 之内可以完成, 1min—24h 内吸光度基本保持稳定, 测定可在 1min—24h 内进行。

表 1 显色时间对吸光度的影响

时间(s)	30	60	90	120	150	24 × 3600
吸光度A	0.285	0.310	0.308	0.311	0.312	0.309

3.4 影响因素考察

本文的研究对象为水基切削液及机械加工废水, 大多数切削液本身呈碱性, 体系的 pH 值和显色温度对显色反应存在一定的影响。以质量浓度为 0—25 mg/L 的亚硝酸钠加标样品为研究对象, 考察了 6 mol/L HCl 以及 3 mol/L 的 NaOH 的不同用量, 体系的 pH 值和不同温度对于显色反应的影响。切削液及其供给系统中往往含有 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子; 而且为了提高切削速度和润滑性能, 切削液中往往添加一定量的表面活性剂。为了考察这些成分对测定结果的影响, 本文选取了 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和十二烷基苯磺酸钠(DBS)、聚乙二醇(PEG)400 两种表面活性剂进行干扰实验考察。

3.4.1 酸碱用量、体系的 pH 值对显色反应的影响

在其他条件不变的情况下, 改变 6 mol/L HCl 以及 3 mol/L NaOH 的用量, 考察了不同用量的酸或碱对质量浓度为 0—24 mg/L 的亚硝酸钠加标样品吸光度的影响。结果如图 1 所示。

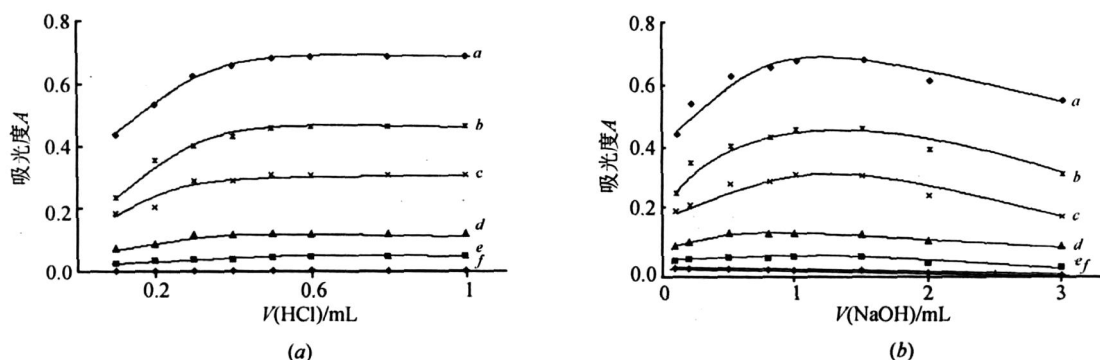


图 1 不同用量 6 mol/L HCl 体系吸光度(a)和不同用量 3 mol/L NaOH 体系吸光度(b)的变化曲线

(a) NaNO_2 的质量浓度: NaNO_2 (mg/L): a—24.00; b—16.00; c—10.00; d—4.00; e—2.00; f—0.00;

(b) NaNO_2 的质量浓度: NaNO_2 (mg/L): a—24.00; b—16.00; c—10.00; d—4.00; e—2.00; f—0.00。

由图 1 可知, 酸度对吸光度的影响很大。在固定其他条件以及 3 mol/L 的 NaOH 用量为 1.00 mL 时, 随着 6 mol/L HCl 添加量的增加, 吸光度逐渐趋于稳定。这是由于亚硝酸盐与苯胺作用生成重氮盐的反应需在酸性条件下进行, 本文研究的样品本身一般呈碱性, 故样品在显色前需先经酸化处理, 当 6 mol/L HCl 的加入量 ≥ 0.50 mL 时各浓度的加标样品显色体系的吸光值趋于稳定 [如图 1(a) 所示], 故优选 6 mol/L HCl 的加入量为 0.50 mL; 同样在固定其他条件以及 6 mol/L HCl 用量为 0.50 mL 时, 随着 3 mol/L 的 NaOH 添加量的增加, 吸光值逐渐趋于稳定, 但 NaOH 添加量

进一步增加, 体系的碱性过强时吸光度反而下降, 这可能是由于重氮盐与邻甲氧基苯酚偶联的显色反应需在弱碱性条件下进行, 在弱碱性条件下邻甲氧基苯酚生成酚盐负离子, 能使苯环活化, 有利于亲电试剂重氮阳离子的进攻。但碱性太强时, 重氮盐会转变为不活泼的苯基重氮酸或重氮酸盐离子, 不能发生偶联反应。当 3 mol/L 的 NaOH 添加量为 $1.00\text{—}1.50\text{ mL}$ 时各浓度的加标样品显色体系的吸光值趋于稳定[如图 1(b) 所示], 故优选 3 mol/L 的 NaOH 添加量为 1.00 mL 。

3.4.2 不同温度对于显色反应的影响

重氮盐温度较高时易分解, 故重氮化反应通常在低温下进行。本文考察了 $-5\text{—}60$ 质量浓度为 5.00 mg/L 的亚硝酸钠溶液经显色反应后的吸光度, 发现 $-5\text{—}30$ 范围内反应体系的吸光度变化不大, 且在 $1\text{ min—}24\text{ h}$ 内保持稳定; 但显色反应体系温度高于 30 时显色反应速度加快, 吸光度逐渐下降且不稳定, 故显色反应可在 $-5\text{—}30$ 进行, 为了便于操作, 本工作在室温下(约 25) 进行。

3.4.3 Cu^{2+} 存在时对显色反应的影响

测定了加入不同浓度 Cu^{2+} 的亚硝酸钠系列溶液经显色反应后的吸光度, 吸光度-浓度的曲线见图 2。

由图 2 可知, Cu^{2+} 的质量分数 $< 1\%$ 时对测定几乎没有影响, 随着浓度的增加, 体系的吸光度减小, 逐渐偏离原来的校准曲线, 相对误差逐渐增大。当 Cu^{2+} 的质量分数达到 1% 时, 体系的吸光度均有所偏高。这可能是由于重氮盐在 Cu^{2+} /酸的作用下可以发生自身的二聚反应, 形成联苯或偶氮化合物, 在检测波长下 ($\lambda = 452\text{ nm}$) 有一定的吸光度。由于吸光度具有加和性, 所以当 Cu^{2+} 的质量分数为 1% 时体系的吸光度均有所偏高。而当 Cu^{2+} 的质量分数 $> 1\%$ 时, 一方面由于 Cu^{2+} 可以与 NO_2^- 结合形成 $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ 配离子, 从而大大降低了待测液中 NO_2^- 的浓度; 另一方面 Cu^{2+} 还可起催化作用, 分解重氮盐, 使得显色后体系的吸光度显著下降, 测定结果偏低, 不适用于 NO_2^- 的定量测定。可见 0.1% 以内的 Cu^{2+} 对测定几乎没有影响。

3.4.4 Fe^{3+} 存在时对显色反应的影响

与 Cu^{2+} 研究方法相似考察了 Fe^{3+} 的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 可知, Fe^{3+} 在 0.01% 浓度以内不对标准溶液测定造成影响, 随着浓度增加至 0.2% 时, 相对误差有所增大; 但当 Fe^{3+} 浓度达 1% 时, 吸光度超出了检测范围, 实验过程中数据出现不稳定, 不利于测定。需要采用加入掩蔽剂等措施加以改进。

3.4.5 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)和聚乙二醇(PEG) 400 存在时对显色反应的影响

与金属离子的影响研究方法相似分别考察了表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(DBS)和聚乙二醇

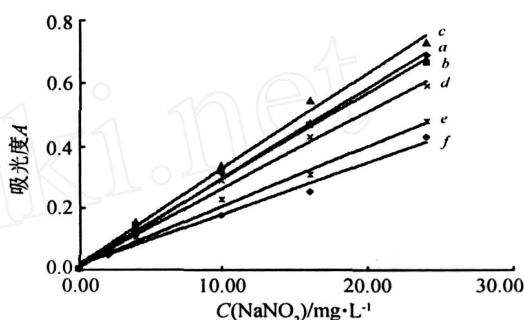


图 2 不同 Cu^{2+} 浓度下体系的吸光度- NaNO_2 浓度曲线

Cu^{2+} 的质量分数: Cu^{2+} (%) : a—0.0; b—0.1; c—1.0; d—2.0; e—5.0; f—10.0

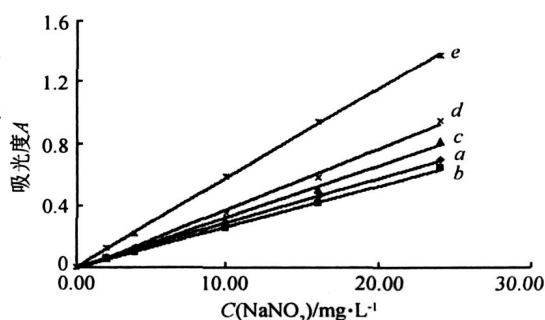


图 3 不同 Fe^{3+} 浓度下的吸光度- NaNO_2 浓度曲线

Fe^{3+} 的质量分数: Fe^{3+} (%) : a—0.00; b—0.01; c—0.10; d—0.20; e—0.50

(PEG) 400 的影响。结果分别如图 4、图 5 所示。

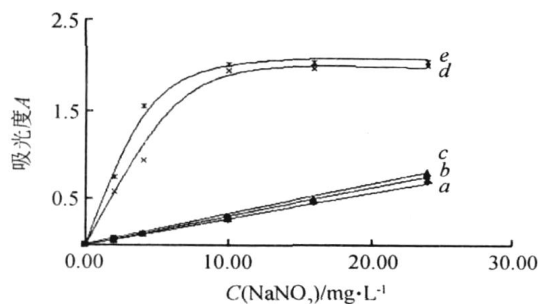


图 4 不同浓度 DBS 下的
吸光度- NaNO_2 浓度曲线

DBS 的质量分数: DBS (%): a—0.0; b—0.1;
c—0.2; d—0.5; e—1.0。

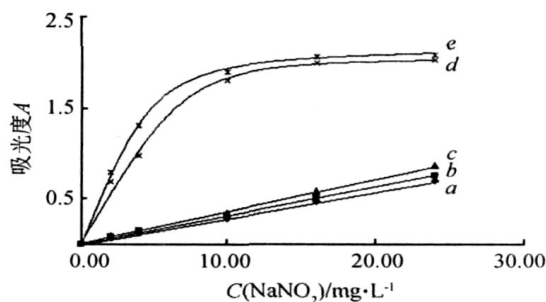


图 5 不同浓度 PEG 400 下的
吸光度- NaNO_2 浓度曲线

PEG 400 的质量分数: PEG 400 (%): a—0.0; b—1.0;
c—2.0; d—4.0; e—5.0。

由图 4 和图 5 可知, 十二烷基苯磺酸钠 (DBS) 浓度在 0.2% 以内不会对检测造成影响, 而当浓度上升至 0.5% 以上时吸光度不再呈线性关系, 出现明显的增色效应; 而 2% 以内的 PEG400 也不会对检测造成影响, 但当浓度大于 4% 时吸光度不再呈线性关系, 同样可以观察到其对显色反应的增色效应。这是由于这两种添加剂均为表面活性剂, 尤其 DBS 为阳离子表面活性剂, 对显色反应有增效作用所致^[16]。

3.5 与国标 GB/T5750.5-2006 法和液相色谱法的比较

分别采用本文建立的邻甲氧基苯酚偶联显色法和国标法对质量浓度为 5.00 mg/L 的亚硝酸钠溶液平行测定 6 次, 考察其准确度和精密度, 发现本方法的相对误差 (E_r) 和相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.42% 和 0.87%, 均优于国标 GB/T5750.5-2006 法的相对误差 (E_r , 9.50%) 和相对标准偏差 (RSD , 5.18%)。这与本文所建方法显色产物稳定, 操作简单有关。

采用 2.2.4 所述的液相色谱条件对标准溶液和样品经偶氮化衍生后进行液相色谱测定。浓度为 10 mg/L 的亚硝酸盐衍生后样品的液相色谱图如图 6 所示。可见衍生产物基本没有杂质峰, 进一步支持了本文所建邻甲氧基苯酚重氮偶联分光光度法的可靠性。

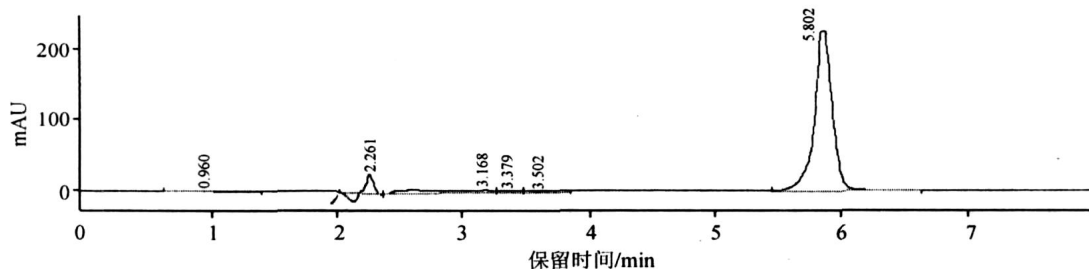


图 6 浓度为 10 mg/L 的亚硝酸盐衍生后样品的液相色谱图

3.6 实际样品分析

分别采用本文建立的邻甲氧基苯酚重氮偶联分光光度法、国标 GB/T 5750.5-2006 法和液相色谱法对 2 种随机从市场购买的切削液和 2 种铸件加工厂排放切削液废水实际样品中的亚硝酸盐含量进行了测定, 结果列于表 2。可见 4 种样品中均含有一定量的亚硝酸盐, 浓度在 1.50—

1. $62 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 范围。3 种方法测定结果在误差允许范围内。

表 2 代表性实际样品中的亚硝酸盐的测定结果

($n=5$)

NO_2^- 的浓度(mg/L)/RSD (%)	样品 I	样品 II	样品 III	样品 IV
本法	17.33/2.2	1.50/0.9	724/3.8	$1.62 \times 10^4/5.2$
国标 GB/T 5750.5-2006 法	17.62/3.5	1.48/1.8	702/4.9	$1.55 \times 10^4/7.5$
高效液相色谱法	17.50/3.6	1.55/1.2	710/4.5	$1.60 \times 10^4/6.8$

本文建立的分光光度法较国标法和液相色谱法具有操作简单、分析速度快、准确度和精密度高、选择性好的优点, 适合于实际工业生产和现场检测。

参考文献

- [1] 席俊杰, 马淑萍. 实施 ISO 14000 推进制造业可持续发展[J]. 制造业自动化, 2006, 28(9): 28—32
- [2] 褚家荣, 陈九根. 金属切削液的研究现状及发展趋势[J]. 润滑与密封, 2004, 165(5): 131—132
- [3] 沈昊宇, 李勍, 周小清等. 环保型水基切削液的研究现状及其在烧结钕铁硼磁体后加工中的应用[J]. 磁性材料及器件, 2008, 39(2): 47—52
- [4] 叶茂盛. 金属切削液[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994. 7—26
- [5] 张忠祥, 钱易. 城市可持续发展与水污染防治对策[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1997. 13
- [6] 兰雁华, 陆光汉, 吴晓刚等. 甲壳素修饰碳糊电极测定亚硝酸根[J]. 分析试验室, 1999, 18(1): 27—30
- [7] Li H, Meininger C J, Wu G. Rapid Determination of Nitrite by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection[J]. J. Chromatogr B, 2000, 746(2): 199—207.
- [8] Murad I H, Helaleh T, Korenaga U. Fluorometric Determination of Nitrite with Acetanilophen[J]. Microchim., 2000, 64(3): 241—246
- [9] Tsikas D. Simultaneous Derivatization and Quantification of the Nitric Oxide Metabolites Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Gas Chromatography/Mass Spectrometry[J]. Anal. Chem., 2000, 72(17): 4064—4072
- [10] Moorcroft M J, Davis J, Compton R G. Detection and Determination of Nitrate and Nitrite: A Review[J]. Talanta, 2001, 54(5): 785—803
- [11] 王学锋, 史选, 皮运清. 流动注射化学发光法测定水样中的痕量亚硝酸根[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 865—868
- [12] 严小平, 李成平, 童建颖等. 溴酸钾-猩红 3B 体系中催化光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 428—430
- [13] 任金响, 王英滨, 黄益溢等. 导数-比导数紫外分光光度法同时测量水样中硝酸根和亚硝酸根的含量[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1249—1253
- [14] 林璇. 催化碘酸钾氧化 VB4R-DBS 离子缔合物褪色光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 光谱实验室, 2002, 19(5): 617—619
- [15] 中华人民共和国国家标准. 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S]. GB/T 5750.5-2006. 北京: 中国标准出版社, 2006
- [16] 秦宗会. 乙基曙红-溴化十六烷基吡啶光度法测定水样中阴离子表面活性剂[J]. 应用化学, 2007, 24(3): 345—348

Studies on the Spectrophotometry for the Concentration of Nitrite in Water-Based Cutting Fluids and Waste Water of Machining

SHEN Hao-Yu SHAO Yi ZHOU Xiao-Qing^a LANG Shu-Yong^a YAO Yu-Liang^a

(Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo, Zhejiang 315100, P. R. China)

^a(Ningbo Konit Industries INC., Ningbo, Zhejiang 315803, P. R. China)

Abstract A diazo coupled spectrophotometry for the determination of nitrite was reported in this work. Some experimental conditions were studied. The maximum wavelength of this system was 452nm and the colorimetric time was between 1min and 24h. On accuracy and precision of the present method had been observed. The 0.1% of copper(II) ions, 0.01% of iron(III) ions, 0.2% of sodium dodecyl benzene sulfonate (DBS) or 2% of polyethylene glycol (PEG) 400 show no obvious influence on the measurements. Comparing with the national standard method (GB/T 5750.5-2006), HPLC method, the method is fast, accurate, easy to be operated, good reproducibility and suitable for the routine inspection of real field-producing process. The method was applied for the determination of the contents of nitrite in 4 real samples of water-based cutting fluids and waste water of machining. The samples contain nitrite in the range of 1.50— $1.62 \times 10^4 \text{ mg/L}$.

Key words Nitrite; Diazo Couple Reaction; Spectrophotometry; Water-Based Cutting Fluids; Waste Water of Machining