

氮氧化物和硫化氢常规化学监测法的反应机理

王 成^{1,2} 赵 庆¹

(1. 中国石油独山子石化公司环境监测中心; 2. 重庆大学化学化工学院)

摘 要 文章研究了盐酸萘乙二胺分光光度法测定 NO_x 、亚甲基蓝法测定 H_2S 两种常规化学监测方法的反应机理。盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中的 NO_x 经历了反应类型为歧化的吸收反应和重氮化反应、偶合反应三个步骤,歧化反应的产物是 HNO_2 和 HNO_3 ;重氮化机理是质子化的亚硝酸和对氨基苯磺酸先生成重氮基化合物,然后经重排、脱水生成重氮离子;偶合反应的实质是电子云密度较多的萘环和亲电性很强的芳香磺酸重氮离子发生亲电取代反应。硫化氢和对氨基二甲基苯胺作用生成亚甲基蓝的反应经历了亲电取代、脱氨、亲核加成等反应历程。

关键词 盐酸萘乙二胺;亚甲基蓝; NO_x ; H_2S ;反应机理

中图分类号: X83

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)04-0041-04

0 引 言

NO_x 、 H_2S 是石油化工企业产生的主要环境空气污染物。根据 GB 3095—1996《环境空气质量标准》^[1]的定义,氮氧化物 NO_x (以 NO_2 计)是指空气中主要以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮氧化物。空气中氮氧化物的测定方法有化学发光法、盐酸萘乙二胺分光光度法、库伦原电池法、传感器法等^[2-6],我国现在有效的监测标准方法是盐酸萘乙二胺分光光度法^[7]和 Saltzman 法^[8]。硫化氢化学测定方法很多,有硫化银比色法、乙酸铅试纸法、检气管法、荧光法、火焰光度法、离子选择电极法、极谱法、气相色谱法、微库仑法以及亚甲基蓝比色法等^[9-17],其中以亚甲基蓝比色法应用最普遍且方法灵敏,也是我国测定空气中硫化氢的国标方法^[18]。文章对盐酸萘乙二胺分光光度法测定氮氧化物、亚甲基蓝比色法测定硫化氢的化学原理和化学反应机理进行探讨,研究采样吸收和监测分析中的注意事项以使测定更加准确、可靠、快捷,同时为这两种分析方法提供理论支持。

1 盐酸萘乙二胺分光光度法测定 NO_x

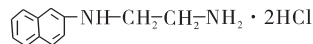
1.1 反应原理

空气中的二氧化氮与吸收液中的对氨基苯磺酸进行重氮化反应,再与 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐作用,生成粉红色的偶氮染料,利用分光光度法进行分析。区别是后者要求吸收波长在 540~545 nm 之间,

而前者明确要求在 540 nm 波长处进行测定,同时前者规定了 NO 的测定方法。这个检测方法的特点是吸收固定液就是显色液,不用在实验室显色,而是在采样过程中直接比色。但是,在采样和运输过程中要严格避光,要求用棕色瓶保存吸收液,采样时也尽量使用棕色采样管,用普通采样管时,则需用黑布或黑纸包住。

1.2 盐酸 N-(1-萘基)乙二胺试剂

盐酸 N-(1-萘基)乙二胺又称 2-萘乙二胺盐酸盐、盐酸萘乙二胺、 α -萘乙二胺盐酸盐等,俗称 Bratton-Marshall 试剂或 Marshall's 试剂,分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$,分子量 259.20,结构式如下:

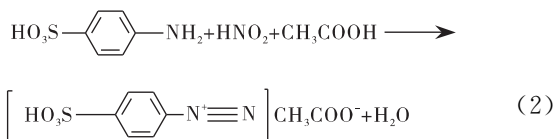


1.3 采样吸收反应步骤

在采样过程中,空气中的 NO_2 首先和吸收液中的水发生反应被吸收液吸收:



其次,亚硝酸和吸收液中的对氨基苯磺酸反应生成重氮化合物:



再次,重氮二甲基对苯磺酸醋酸盐和盐酸 N-(1-

为如果酸性太强,对氨基苯磺酸中的 $-\text{NH}_2$ 变成 $-\text{NH}_3^+$,使供电子基变成吸电子基而不利偶合反应的发生。

1.4.5 测定 NO 的反应原理

NO 的测定方法是在第一个吸收瓶后再串联一个氧化瓶和一个吸收瓶,因为 NO 不与第一个吸收瓶中的吸收液反应,在通过氧化瓶时被酸性高锰酸钾氧化为 NO_2 ,再被第二个吸收瓶吸收,通过测定第二个吸收瓶中的 NO_2 可以测定 NO 的含量(以 NO_2 计)。

对于 KMnO_4 氧化 NO 的反应,NO 被氧化为 NO_2 ,而 KMnO_4 被还原后的产物应遵从 KMnO_4 的规律(酸性条件下还原产物为 Mn^{2+} 、中性条件下还原产物为 MnO_2 、碱性条件下还原产物为 MnO_4^{2-}),因为氧化瓶中的溶液为酸性,所以反应方程应为: $2\text{MnO}_4^- + 5\text{NO} + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。 KMnO_4 氧化 NO 的氧化效率是 0.68,所以在计算 NO 浓度时,应除以氧化系数 0.68。

2 亚甲基蓝比色法测定空气中的硫化氢

2.1 反应原理

亚甲基蓝法测定空气中硫化氢的反应原理是:空气中硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收,形成硫化镉沉淀。吸收液中加入聚乙烯醇磷酸铵可以降低硫化镉的光分解作用。然后在硫酸溶液中,硫化氢与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用,生成亚甲基蓝,用分光光度法进行定量。

2.2 采样吸收反应过程和原理

在采样过程中,空气中的硫化氢被碱性氢氧化镉悬浮液吸收,形成硫化镉沉淀: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cd}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CdS}$ 。

硫化镉是典型的 II-VI 族过渡金属化合物,其禁带范围宽,具有直接跃迁能级结构,离子键成分大,所以对光很敏感,实际上硫化镉是良好的光敏材料^[19-22],同时它还容易被氧化。吸收液成分选择应考虑到硫化氢样品的稳定性问题,所以在吸收液中加入了聚乙烯醇硫酸铵。

2.3 聚乙烯醇磷酸铵的稳定原理

使用聚乙烯醇磷酸铵可以作为 CdS 的稳定剂^[23],聚乙烯醇磷酸铵是聚乙烯醇被磷酸脲酯化的产物,分子式 $(\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{NP})_n$,分子量 $(141.06)_n$,具有多种配制方法,其配制原理是尿素和磷酸生成磷酸脲: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$,硫酸

脲和聚乙烯醇缩合生成聚乙烯磷酸铵。

聚乙烯醇磷酸铵被加入到氢氧化镉悬浮溶液中,可能被吸附在氢氧化镉胶体微粒表面,形成了定向吸附层。当硫化氢通过吸收液形成硫化镉掺杂在氢氧化镉胶团中,外层有高分子保护膜,将形成的硫化镉隔绝空气和阳光,减小了氧化和光分解作用,还可以使用阿拉伯半乳聚糖。

2.4 显色反应机理

硫酸溶液中,硫化镉被置换为硫化氢。硫化氢和对氨基二甲基苯胺生成亚甲基蓝的机理较为复杂,反应经历了亲电取代、脱氨、亲核加成等过程,可能的机理如图 1 所示。

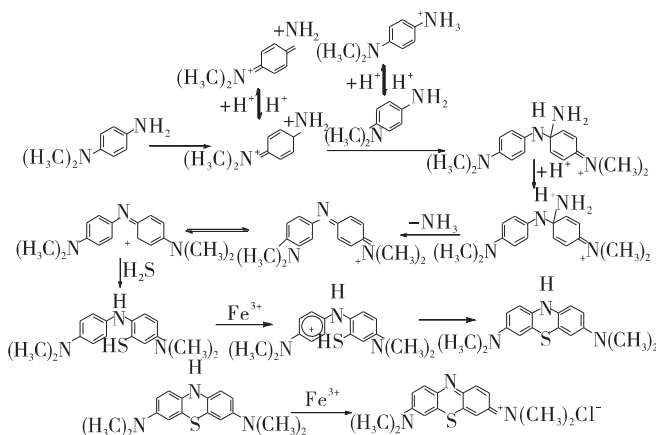


图 1 硫化氢和对氨基二甲基苯胺生成亚甲基蓝的反应机理

2.5 掩蔽原理

在测定时需要向比色管中加入一滴磷酸氢二钠,其目的是掩蔽 Fe^{3+} , Fe^{3+} 为黄色会对比色造成一定的干扰。利用 PO_4^{3-} 或者 HPO_4^{2-} 掩蔽 Fe^{3+} 是分析化学中常用的去除 Fe^{3+} 干扰的方法, PO_4^{3-} 或 HPO_4^{2-} 有很强的络合能力,能与许多金属离子生成可溶性络合物, HPO_4^{2-} 和 Fe^{3+} 生成无色可溶的磷酸一氢合铁 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$,从而排除了 Fe^{3+} 对比色的干扰。

3 结果与讨论

◆ 盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中的 NO_x 经历了反应类型为歧化反应的吸收反应和重氮化反应、偶合反应三个步骤。歧化反应的产物是 HNO_2 和 HNO_3 。

◆ 监测前测定实际的 Saltsman 系数可以使测定结果更加准确。

◆ 冰醋酸的作用是提供显色反应所需的酸度和产生

丰富的泡沫。溶液的酸性由盐酸萘乙二胺和冰醋酸共同贡献。冰醋酸具有发泡作用是由于其具有表面活性剂作用,发泡机理和其他表面活性剂一致。

◆ 溶液的 pH 值小于 4,重氮化试剂是质子化的亚硝酸,重氮化机理是亚硝酸和对氨基苯磺酸先生成氮硝基化合物,然后经重排、脱水生成重氮离子。

◆ 萘环上的电子云密度增加较多,而芳香重氮离子是弱亲电试剂,同时由于 HO_3S^- 是吸电子基团,使得重氮离子的亲电性增加,所以容易发生实质为亲电取代反应的偶合反应。同时亲电取代反应发生在胺取代基同环的对位,适度的酸性对反应很重要。

◆ 高锰酸钾被 NO 还原的产物是 Mn^{2+} , KMnO_4 氧化 NO 的氧化效率是 0.68。

◆ 空气中的 H_2S 被碱性氢氧化镉吸收后形成 CdS 沉淀,聚乙烯醇磷酸铵是 CdS 的稳定剂,其稳定作用能在胶体表面形成定向吸附层。

◆ 硫化氢和对氨基二甲基苯胺作用生成亚甲基的反应经历了亲电取代、脱氨、亲核加成等反应历程。

◆ 磷酸氢二钠和 Fe^{3+} 生成无色可溶的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]^-$ 配合物掩蔽了 Fe^{3+} 。

4 结束语

文章对盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中氮氧化物、亚甲基蓝比色法测定空气中硫化氢的化学原理和化学反应机理进行了研究和探讨。从反应原理与机理的角度对监测方法进行研究,同时忽略一些不影响反应的因素,使监测更加快捷,为这两种分析方法提供理论支持。

参考文献

- [1] GB 3095—1996 环境空气质量标准[S].
- [2] 王洋,范世华.大气中氮氧化物的顺序注射化学发光测定方法的研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2003,21(z3):285-286.
- [3] 刘沂玲,谌永华.氮氧化物气体污染物的控制和测定[J].现代测量与实验室管理,2006,14(6):10-11.
- [4] Glasius Marianne Hansen, Torben Stroyer, Lohse Christian et al. Measurements of Nitrogen Dioxide on Funen Using Diffusion Tubes[J]. Atmospheric Environment, 1999,33(8):1177-1185.
- [5] 马明明,同健,李刚,等.大气中氮氧化物和二氧化硫高效液相色谱分析的研究思路[J].陕西工学院学报,2000,16(2):38-43.
- [6] Mousavi MF, Jabbari A, Nouroozi S, et al. A Sensitive Flow-injection Method for Determination of Trace Amounts of Nitrite [J]. Talanta, 1998, 45 (6): 1247-1253.
- [7] HJ 479-2009 环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法[S].
- [8] GB/T 15435—1995 环境空气 二氧化氮的测定 Saltzman 法[S].
- [9] 冯枫,邹丽丽,郑娇,等.空气中硫化氢的溴-2',7'-二氯荧光素分光光度测定法[J].职业与健康,2002,18(10):44-45.
- [10] 李新华,刘景双,贾益群,等.低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量气体硫化氢[J].分析测试学报,2006,25(3):68-69.
- [11] 郭平,李新宇,陈刚才,等.便携式气相色谱测定固定源排气中的硫化氢[J].中国环境监测,2011,27(4):60-62.
- [12] Wardencki W. Problems with the Determination of Environmental Sulphur Compounds by Gas Chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1998,793(1):1-19.
- [13] 孙静,朱艳.亚甲基蓝分光光度法测定气态硫化氢方法研究[J].环境科学与技术,2004,27(z1):52-54.
- [14] 余倩,李小如,黄新平,等.硫化氢气体快速检测方法研究[J].生态环境,2005,14(3):316-318.
- [15] 常海华.含硫化合物测定的研究[D].吉林大学,1996.
- [16] Inomata Y, Matsunaga K, Murai Y. Simultaneous Measurement of Volatile Sulfur Compounds Using Ascorbic Acid for Oxidant Removal and Gas Chromatography-flame Photometric Detection [J]. Journal of Chromatography A, 1999,864:111-119.
- [17] 牟玉静,吴海,宋文质,等.大气中还原态硫化化合物的测定[J].环境化学,2003,22(1):32-37.
- [18] GB/T 11742—1989 居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲基蓝分光光度法[S].
- [19] 翟步英.滴定法测定硫化镉中的镉[J].冶金分析,1999,19(3):60.
- [20] 谢普会,陈景荣,张宝文,等.吨染料与反胶束体系中 CdS 的光敏电子转移[J].感光科学与光化学,1999,17(1):51-60.
- [21] 傅和平,赵志国.自动曝光的数学模型及其机构[J].光电工程,2002,29(2):45-47.
- [22] Jim Toal. 硅制电晶体管取代硫化镉(CdS)光敏电阻器[J].世界电子元器件,2007(12):75.
- [23] 阎汝连,何金,邹政红,等.环保试剂聚乙烯醇磷酸铵的合成与应用[J].天津化工,2004,18(4):51-52.

(收稿日期 2013-04-19)

(编辑 李娟)