doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2013.01.005

# 磷酸铵镁沉淀法测定聚马来酸酐氨化体系中的铵离子

张行荣[1] 张淑芬[2*]

(1 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室,北京 100260;
2 大连理工大学 精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116012)

**摘 要** 通过甲醛法、四苯硼钠沉淀法以及磷酸铵镁沉淀法(MAP)测定模拟体系中铵离子含量,分析比较确定了聚马来酸酐(PMA)与氨气反应产物中铵离子的测定方法,即利用磷酸氢二钠和氯化镁结合铵离子形成磷酸铵镁沉淀,并通过凯式定氮法确定体系中铵离子含量。结果表明,pH 值为 9.0 时,铵离子测定得到了较好的结果,测定平均值为 5.50 mmol/g,测定平均误差为 2.1%,方法有很好的精密度和准确度,能够满足实际测试要求。

**关键词** 甲醛法;四苯硼钠;磷酸铵镁沉淀法;凯式定氮

**中图分类号**:O652.61;TQ317.2 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2013)01-0030-04

# Determination of Ammonium Ion in Aminated Poly(maleic anhydride) by Ammoniomagnesium Phosphate Precipitation Method

ZHANG Xingrong[1], ZHANG Shufen[2*]

(1. *State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing* 100260, *China*;
2. *State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning* 116024, *China*)

**Abstract** The Formaldehyde method, sodium Tetraphenylborate precipitation method as well as magnesium ammonium phosphate precipitation (MAP) method were applied to determine ammonium ion content in a simulated system. By comparison of these three methods, it was found that MAP method is best for analyzing the content of ammonium in the poly(maleic anhydride) and ammonia reaction product. In the MAP analysis, the content of ammonium ion was determined according to the nitrogen content analyzed using Kjeldahl method. It was found that at pH of 9.0, the determination of ammonium ion content has good results. The average values is 5.50 mmol/g and the deviation is 2.1%. We concluded that the MAP in conjunction with Kjeldahl method is suitable for analysis of ammonium ion content and meet the requirement for real sample analysis.

**Keywords** formaldehyde method; sodium tetraphenylborate; ammoniomagnesium phosphate precipitation; Kjeldahl method

**收稿日期**:2012-07-10 **修回日期**:2012-11-05

**基金项目**:国家自然科学基金重点基金项目(20836001)资助。

**作者简介**:张行荣,男,工程师,主要从事浮选药剂合成及分析研究。E-mail:zhangxingrong@bgrimm.com

* **通信作者**:张淑芬,女,长江学者特聘教授,主要从事精细化学品合成研究。E-mail:zhangshf@dlut.edu.cn

# 0　引 言

Lang 等人[1]于 1961 年首先证实了马来酸酐能进行均聚反应。聚马来酸酐(PMA)问世以后,应用范围越来越广泛。PMA 因主链上含有大量羧酸酐,结构特殊,性能优异,是一种用途广泛的功能高分子化合物。PMA 与氨气反应同时生成酰胺和羧酸铵盐,活性基团酰胺同聚丙烯酰胺一样可以进行氮羟甲基化以及一系列的反应。为了方便进一步改性,需确定酰胺含量。由于直接测定聚合物中酰胺含量比较困难,故测定铵离子含量成为一间接的途径。

测定铵的方法颇多,有碱蒸法、甲醛法[2]、电位滴定法、氨电极法[3]、分光光度法[4-5]、离子色谱法[6-7]、毛细管电泳[8]、核磁共振[9]、四苯硼钠沉淀法[10-11]等。这些方法一般用来测定水质中、空气中铵的含量,其应用环境一般为无机环境体系,但对于复杂有机体系来说,铵离子的测定有许多不确定的影响因素,尤其是对弱有机酸铵盐来说更是如此。鉴于核磁共振法仪器昂贵造价高,且实验室不具备离子色谱法和毛细管电泳来测定铵离子,考虑到成本问题,本文旨在探求一种化学分析方法来测定铵离子含量。碱蒸法是利用铵离子和强碱反应蒸出氨气的原理来测定铵离子含量,由于本体系在强碱作用下,酰胺发生水解会对铵离子检测造成误差。同样,分光光度法也存在此类问题。磷酸铵镁沉淀法[12]一般常用于废水除氮,将其用作铵离子分析尚未见报道。通过对比甲醛法、四苯硼钠沉淀法、磷酸铵镁沉淀法测定模拟体系中铵离子结果,确定了一种适合本体系测定铵离子的化学分析方法,即利用磷酸氢二钠和氯化镁结合铵离子形成磷酸铵镁沉淀,通过凯式定氮仪来测定聚合物中铵离子含量。

# 1　实验部分

## 1.1　试剂

中性甲醛(1+1)、NaOH 标准溶液(0.1 mol/L)、$H_2SO_4$ 标准溶液(0.1 mol/L)、四苯硼钠溶液(0.1 mol/L)、磷酸氢二钠(分析纯)、氯化镁(分析纯)、乙酸、丙烯酰胺(AAm)、聚丙烯酰胺(PAAm)、水解聚马来酸铵盐(自制)、聚马来酰胺酸(自制)。

## 1.2　仪器

凯式定氮仪(KDY-9820,北京通润源机电技术有限公司)、元素分析仪(Vario EL Ⅲ,德国 elementar 公司)。

## 1.3　测定方法

### 1.3.1　甲醛分析法

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)样品置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水,溶解后加入 2 滴甲基红指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定溶液由红色到黄色(不计 NaOH 用量)。加 5 mL 甲醛(1+1),放置 3 min,再加入 2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定,记录所消耗体积($v$),铵离子含量按式(1)计算。

$$C_{NH_4^+}=\frac{4\times C_{NaOH}\cdot V}{m} \quad (1)$$

式(1)中 $C_{NH_4^+}$——表示铵离子含量,mmol/g;

$C_{NaOH}$——NaOH 标准溶液浓度,mol/L;

$V$——所消耗 NaOH 标准溶液的体积,mL;

$m$——样品质量,g。

### 1.3.2　四苯硼钠沉淀法

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)试样溶解于 100 mL 水,加入乙酸至石蕊试纸恰呈酸性,搅拌下逐滴加入 10 mL 四苯硼钠溶液(0.1 mol/L)。搅拌 2 min 后,静置使沉淀完全。过滤,用水洗涤,在 105 ℃干燥至恒重($m_1$),按(2)式计算铵离子含量)。

$$C_{NH_4^+}=\frac{1\,000\times m_1}{337.24\times m} \quad (2)$$

式(2)中 $C_{NH_4^+}$——表示铵离子含量,mmol/g;

$m_1$——表示四苯硼铵沉淀的质量,g;

$m$——样品质量,g;

337.24——四苯硼铵分子量,g/mol。

### 1.3.3　磷酸铵镁沉淀法

称取产品 0.5 g(精确至 0.000 1 g),溶解于 50 mL 水中,调节 pH 值,然后加入 1.75 g 磷酸二氢钠,再滴加含 0.99 g 的氯化镁溶液,沉淀过程中保持 pH 值不变,加料完成后,继续搅拌反应 15 min,过滤,用去离子水洗涤 2～3 次,于 40 ℃干燥 5 h 至恒重,然后用凯式定氮仪测定铵离子含量。

# 2　结果与讨论

## 2.1　甲醛法

甲醛法滴定原理是:甲醛与铵盐反应生成定量的质子化的六次甲基四胺酸($(CH_2)_6N_4H^+$,$K_a=7.1\times10^{-6}$),以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定六次甲基四胺($K_b=1.4\times10^{-9}$)。

$$4NH_4^+ + 6HCHO \rightleftharpoons (CH_2)_6N_4H^+ + 3H^+ + 6H_2O$$

滴定过程中发现测定结果误差较大,所以本文以几种模拟体系为例,探讨了体系中各组分或基团对测定结果的影响,结果如表 1 所示。

**表 1 甲醛法测定铵离子验证测定结果**

**Table 1 The results of determination of ammonium ions with the Formaldehyde method /(mmol·g$^{-1}$)**

| 模拟体系组分 | | | 测定值 | 理论值 | 相对偏差/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 丙烯酸铵盐 | — | — | 10.84 | 11.24 | 3.6 |
| 乙酸铵 | — | — | 12.36 | 12.99 | 4.8 |
| 乙酸铵 | AAm | — | 12.65 | 12.99 | 2.6 |
| 乙酸铵 | PAAm | — | 12.54 | 12.99 | 3.5 |
| 乙酸铵 | — | 乙酸 | 13.21 | 12.99 | 1.7 |
| 乙酸铵 | PAAm | 乙酸 | 17.09 | 12.99 | 31.6 |
| 乙酸铵 | — | PMA | 15.18 | 12.99 | 17.4 |
| 乙酸铵 | PAAm | PMA | 15.27 | 12.99 | 17.6 |
| — | — | 丙烯酸 | 0.39 | 0 | — |
| — | — | PMA | 3.17 | 0 | — |
| — | — | PMA 铵盐 | 8.73 | 7.20 | 21.2 |

由表 1 可以看出，单独测定有机弱酸铵盐时，其测定误差在允许范围内；当往体系中加入 AAm，PAAm 或乙酸时测定误差也不明显，但当往乙酸铵中加入 PAAm/乙酸，PAAm/PMA 或 PMA 时，测定误差达到 31.6%，17.6%和 17.4%，这说明酸和酰胺的同时存在会影响甲醛法的测定结果；当体系中只有丙烯酸或 PMA 时测定误差也都较大。若以 PMA 作为空白实验，这样测得 PMA 铵盐的结果为 5.74 mmol/g，与理论值(7.20 mmol/g)相比，误差达 21.2%。其可能原因是弱酸弱碱盐 PMA-铵盐溶液形成了一个缓冲体系，从而导致了滴定结果的偏差。所以甲醛法测定铵离子不适合本体系。

### 2.2 四苯硼钠沉淀法

自从 Wittig 于 1949 年合成了四苯硼钠(Na-TPB)试剂以后，其被广泛应用于钾的测定。据报道，铵盐也能与四苯硼钠生成难溶性沉淀(四苯硼铵溶解度为 $1.07\times10^{-4}$ mol/L)。

$$NH_4^+ + NaB(C_6H_5)_4 \longrightarrow NH_4B(C_6H_5)_4 + Na^+$$

实验表明，$NH_4^+$ 在强酸或弱酸条件下均能与四苯硼钠形成四苯硼铵白色悬浮状沉淀。此沉淀在酸性介质(pH=4)和中性介质(pH=6～7)中置于水浴上加热直至沸腾 5 min 也不溶解，没有氨气逸出。

用四苯硼钠沉淀聚马来酸铵盐中的铵离子，然后滤取沉淀，干燥称重，计算铵离子含量。测定结果如表 2 所示。

**表 2 Na-TPB 沉淀法测定结果**

**Table 2 The results of determination of ammonium ions with the Na-TPB method**

| 样品 | 质量/g | 沉淀/g | 测定值/(mmol·g$^{-1}$) | 理论值/(mmol·g$^{-1}$) | 相对偏差/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 1# | 0.113 | 0.300 | 7.88 | | −2.8 |
| 2# | 0.112 | 0.306 | 8.11 | 8.11 | 0 |
| 3# | 0.110 | 0.292 | 7.87 | | −3.0 |
| 水解 PMA | 1.000 | 0 | 0 | 0 | 0.0 |

表 2 表明沉淀法对于测定聚马来酸铵盐中的铵离子是可行的，并且水解 PMA 对测定影响不大。但所要测定的目标体系中同时含有铵盐和酰胺，所以需要考虑酰胺的影响。取提纯后的聚马来酸酰胺 0.1 g 或聚丙烯酰胺 0.2 g(49%)溶于 50 mL 水，加入四苯硼钠溶液后立刻产生沉淀，这说明体系中酰胺与四苯硼钠亦形成沉淀，因此这种方法也不适合本体系。

### 2.3 磷酸铵镁沉淀法

磷酸铵镁沉淀法是一种新型的、高效的含氨氮废水处理技术，其最大特点是在废水高效脱氮的同时，可对营养元素氮、磷进行有效回收，实现资源的再生，其依据是：

$$Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O \longrightarrow MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O$$

副反应：

$$3Mg^{2+} + PO_4^{3-} + 12H_2O \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2\cdot 12H_2O$$

其中磷酸铵镁在强碱性条件下不稳定，极易释放出氨气，基于磷酸铵镁的这一显著特点，再利用凯式定氮法测定释放出来的铵离子，从而测得 PMA 氨化产物中的铵离子。由于所测体系中含有酰胺，故先对模拟体系进行了考察。

#### 2.3.1 模拟体系中 pH 值对测定结果的影响

磷酸铵镁沉淀法去除铵离子受 pH 值的影响较大。实验以 $NH_4Cl$/PAAm 溶液为模拟体系，其中 $NH_4Cl$ 为 0.2 g，PAAm 溶液(49%)为 1.02 g，考察了不同 pH 值下铵离子的去除效果，测定结果如表 3 所示。

**表 3 pH 值对模拟体系中铵离子去除率的影响**

**Table 3 The effects of pH on the removal rates of ammonium ions in the simulated system**

| pH | $NH_4^+$/mmol | 理论值 $NH_4^+$/mmol | 铵离子去除率/% |
|---|---|---|---|
| 7 | 3.52 | 3.94 | 89.3 |
| 8 | 3.82 | 3.93 | 97.2 |
| 9 | 3.83 | 3.94 | 97.2 |
| 10 | 3.86 | 3.93 | 98.2 |
| 11 | 2.7 | 3.93 | 68.7 |
| 12 | 2.12 | 3.93 | 53.5 |

表 3 表明,在模拟体系($NH_4Cl$/PAAm)中,pH=8～10 时测定效果最佳,测定误差在 3%以内。体系中仅 PAAm 存在时,相同条件下测定铵离子,测定结果为 0,这表明 pH 值为 8～10 时,酰胺的存在对磷酸铵镁沉淀法测定铵离子结果几乎没有影响。

### 2.3.2　PMA 氨化聚合物体系 pH 值对铵离子测定的影响

对于 PMA 氨化聚合物体系来说,pH 值亦是很重要的影响因素。表 4 列出了不同 pH 值下的测定结果。

**表 4　聚合物体系中 pH 值对铵离子测定结果的影响**

**Table 4　The effects of pH on the determination of ammonium in polymer systems**

| pH 值 | 样品质量/g | 沉淀质量/g | $NH_4^+$/(mmol·g$^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| 7.5 | 0.500 | 0.77 | 4.97 |
| 8.0 | 0.520 | 0.87 | 5.10 |
| 8.5 | 0.501 | 1.02 | 5.47 |
| 9.0 | 0.512 | 1.04 | 5.50 |
| 9.5 | 0.521 | 1.01 | 5.04 |
| 10.0 | 0.502 | 0.99 | 4.80 |
| 11.0 | 0.502 | 1.20 | 4.28 |

表 4 显示体系在 pH=8.5～9.0 时铵离子测定结果达到最大值 5.50 mmol/g,与元素分析结果相比较(5.62 mmol/g),相对偏差为 2.1%,并且其测定环境(pH=9.0)与模拟体系(pH=9.0)基本一致。为了验证实验操作的重现性,在 pH=9 条件下进行了三组平行实验,结果见表 5。

**表 5　聚合物体系中测定铵离子重复实验**

**Table 5　The repetitive experiments of the determination of ammonium ions in the polymer systems**

| pH 值 | 样品质量/g | $NH_4^+$/(mmol·g$^{-1}$) | 相对偏差/% |
|---|---|---|---|
| 9.0 | 0.504 | 5.48 | 2.4 |
| 9.0 | 0.502 | 5.50 | 2.1 |
| 9.0 | 0.508 | 5.51 | 1.9 |

表 5 数据结果表明,该方法可操作性强,重现性好,与元素分析结果(5.62 mmol/g)相比,测定相对偏差约为 2%。

对 pH=9.0 的滤液进行了铵离子定性分析:即采用纳氏试剂检测滤液中铵离子。结果表明:pH=9.0 的滤液在加入纳氏试剂后瞬间澄清,尔后慢慢变浑浊,瞬间不显色这也恰好证明聚合物体系中铵离子已基本去除干净,而之后慢慢显色是由于纳氏试剂中的强碱导致部分酰胺水解产生的铵离子与纳氏试剂显色所致。

## 3　结语

验证了常用方法(甲醛法和沉淀法)并不适合聚马来酸酐氨化体系,在测定模拟体系中铵离子含量时会造成较大的误差;并借鉴用于氨氮废水处理技术的磷酸铵镁沉淀法用作铵离子测定,实验表明磷酸铵镁沉淀法测定聚马来酸酐氨化产物中的铵离子时受 pH 值影响较大,当体系 pH=9.0 时,测定效果最佳,测得铵离子平均含量为 5.50 mmol/g,平均相对偏差为 2.1%。

参考文献


[1] Lang J L, Pavelich W A, Clarey H D. The homopolymerization of maleic anhydride[J]. J. Polym. Sci., 1961,55:S31-S32.

[2] 江崇球. 分析化学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1994:99.

[3] Arnold M A. Improved dynamic response of potentiometric ammonia gas-sensing electrodes using pure teflon membranes[J]. Anal. Chem. Acta,1983,154: 33-39.

[4] 段香芝,骆定法,陈强,等. 纳氏试剂比色法测定水中氨氮适宜条件探讨[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,1998,11(4):365-367.

[5] Weatherburn M W. Phenol hypochlorite reaction for determination of ammonia[J]. Anal. Chem., 1967, 39: 971-974.

[6] Yu B S, Nie L H, Yao S Z. Ion chromatographic study of sodium, potassium and ammonium in human body fluids with bulk acousticwave detection[J]. J. Chromatogr B, 1997,693:43-49.

[7] 杨兰玲,张习志,田海峰. 离子色谱-非抑制电导法同时测定铵盐、四乙基铵、甲基三乙基铵[J]. 中国无机分析化学,2012,2(3):43-46.

[8] Salimi-Moosavi H, Cassidy R M. Control of separation selectivity and electronic flow in nonaqueous capillary eletrophoretic separations of alkaline earth metal ions [J]. J. Chromatogr A, 1996,749:279-286.

[9] Simeral L S. Determination of urea, nitrate, and ammonium in aqueous solution using nitrogen-14 nuclear magnetic resonance[J]. Appl. Spectrosc, 1997, 51: 1585-1587.

[10] 王伟,孙为德. 弱酸铵盐中氮含量的示波滴定法[J]. 盐城工学院学报,2001,14(2):44-45.

[11] 杜永珍. 应用四苯硼钠比浊法测定土壤铵态氮[J]. 土壤,1985(2):72-75.

[12] 陈徉,陈英文,彭慧,等. 磷酸铵镁沉淀法处理氨氮废水及沉淀剂的回用[J]. 化工环保,2008, 28(1):16-19.