

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2014.01.017

阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC) 阳离子度的测定

郑怀礼¹, 苗树祥¹, 朱俊任¹, 朱传俊², 吉方英¹, 刘力维¹, 马江雅¹, 孙永军¹, 李培文³

(1. 重庆大学 教育部三峡库区生态环境重点实验室, 重庆 400045; 2. 中海油天津化工
研究设计院, 天津 300131; 3. 重庆巴蜀中学, 重庆 400013)

摘要:以实验室自制阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC) 为样品, 分别用沉淀滴定法和胶体滴定法对其阳离子度进行测定, 并用数理统计方法对 2 种方法进行分析比较, 实验结果表明, 沉淀滴定法和胶体滴定法都可以准确测定产品的阳离子度, 但胶体滴定法比沉淀滴定法更具有稳定性和准确性。实验还研究了不同滴定因素对胶体滴定法的影响, 表明 pH 值在 1.75~2.25 范围内, 滴定速度在 0.01~0.05 mL/s 范围内, 滴定溶液质量浓度选在 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ g/mL 范围内, 所测定的阳离子度最接近于理论值。

关键词:水处理剂; 聚丙烯酰胺; 阳离子度; 测定; 胶体滴定法

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2014)01-110-07

Determination of cationic degree in cationic polyacrylamide P(AM-DAC)

ZHENG Huaili¹, MIAO Shuxiang¹, ZHU Junren¹, ZHU Chuanjun²,
JI Fangying¹, LIU Liwei¹, MA Jiangya¹, SUN Yongjun¹, LI Peiwen³

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment,
Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
2. CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute, Tianjing 300131, China;
3. Bashu Middle School, Chongqing 400013, China)

Abstract: The precipitation titration method and colloid titration method are respectively used to determine the cationic degree of cationic polyacrylamides P (AM-DAC) samples that are self-prepared in the laboratory. And mathematical method is used to comparatively analyze the two methods. It is found that both precipitation titration and colloid titration can accurately measure cationic degree, but the colloid titration method is more stable and accurate than precipitation titration method. The influence of different factors on the colloid titration are also analyzed in experiments, and the experimental results show that the measured value of cationic degree is the closest to the theoretical value when the pH value is within the range of 1.75 to 2.2, the titration rate in the range of 0.01 mL/s to 0.05 mL/s, and the titrimetric solution concentration in the range of 1×10^{-4} g/mL to 2×10^{-4} g/mL.

Key words: water treatment chemicals; polyacrylamide; cationic degree; determination; colloid titration

絮凝法作为目前提高水质处理效率的一种经济、简便的方法而备受关注, 其中絮凝剂的研究是实

收稿日期: 2013-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21177164; 51078366); 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育基金资助项目(708071)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制研究。(E-mail)zhl@cqu.edu.cn。

现絮凝处理过程优化的重要途径^[1-5]。阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC)作为一种重要的有机絮凝剂,主要通过吸附架桥和阳离子单元的电中和作用,使体系中的微粒脱稳、絮凝而达到去除水体中污染物的目的^[6-8],阳离子度是阳离子单元发生电中和作用的重要指标,因此,阳离子度成为衡量 P(AM-DAC)絮凝效果的一个重要指标。

阳离子度是指阳离子链节占整个大分子链节的比例,根据测定方法的不同,一般表征阳离子度可以用摩尔比,也可以用质量比。理论阳离子度为阳离子单体在共聚反应中投料量占共聚体系的百分比。由于不同单体分子竞聚率的不同,一般阳离子度的理论值与实际值有一定的差别,因此,准确测定阳离子聚合物的阳离子度,对于改进聚合物的制备工艺及聚合产物的结构与性能,从而开拓其应用范围具有重要的实际意义。

测定阳离子聚丙烯酰胺的阳离子度的方法主要有沉淀滴定法^[9],沉淀滴定法作为测定阳离子度的一般方法,在应用过程中由于滴定过程的局限性,正逐渐被胶体滴定法所取代。胶体滴定法又称聚电解质滴定法,是利用一些电荷密度已知且性能比较稳定的阴阳离子聚电解质作为标准液,对被测试样进行电荷测量的一种滴定方法。日本的 Terayama Hiroshi 等首先以甲苯胺蓝为指示剂,进行聚合物分子链段上阳离子含量的胶体滴定法研究^[10]。又有人研究了 pH 值、盐度等条件对终点的影响。经过许多研究者的不断改进,胶体滴定法已成为最简单的定量分析聚电解质的方法,在水处理、造纸、食品、轻工等行业得到应用。胶体滴定法作为一种测定阳离子聚丙烯酰胺阳离子度的方法具有广阔的应用前景。

目前研究用胶体滴定法测定阳离子聚丙烯酰胺的阳离子度,产品中的阳离子单元多数为叔胺盐型,而对于季铵盐型产品少有涉及,有部分文献仅涉及到甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)与丙烯酰胺(AM)合成季铵盐阳离子度的测定^[11]。对于测定丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)单体与 AM 共聚物的阳离子度鲜有报道。本研究对两种方法滴定适用性进行了比较分析,用胶体滴定法测定阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DAC)的阳离子度,并与目前所常用的沉淀滴定法进行比较分析,最后对影响胶体滴定的因素进行优化研究。

目前测定阳离子度尚无国家标准,国内也无具体的测定标准,因此,研究比较胶体滴定法与沉淀滴定这 2 种最常用的方法,以及对胶体滴定的滴定因

素的分析,对于拓展胶体滴定的应用范围以及进一步研究应用到其他阳离子单元,制定相应的标准具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙烯硫酸钾(PVSK),日本进口标准溶液,浓度 0.002 5 mol/L;甲苯胺蓝溶液,上海生化试剂有限公司,称取 0.1 g 甲苯胺蓝(TBO)溶于 100 mL 蒸馏水中;阳离子聚丙烯酰胺(P(AM-DAC)),采用实验室自制的阳离子聚丙烯酰胺。

1.2 胶体滴定法测定阳离子度

用称量纸称取用甲醇溶液提纯并烘干至恒重的阳离子聚丙烯酰胺固体颗粒 0.01~0.02 g(准确至 0.000 1 g)于 250 mL 称量瓶中,加入 100 mL 蒸馏水。搅拌至溶解后,调节 pH 值,加入甲苯胺蓝指示剂,用 PVSK 标准溶液滴定。当溶液颜色由蓝色变为赤紫色时即为滴定终点。做 3 组平行实验,取其平均值为 PVSK 的消耗体积,记为 V ;同时做空白实验,所消耗 PVSK 的体积记为 V_0 。

阳离子度的计算公式为

$$A_m = \frac{193.67C(V - V_0)}{1\ 000\ m} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: A_m 为阳离子聚丙烯酰胺的阳离子度; C 为 PVSK 的摩尔浓度,0.002 5 mol/L; V 为滴定时消耗的 PVSK 体积,mL; V_0 为空白时消耗的 PVSK 体积,mL; m 为样品的质量,g;193.67 为阳离子链节的相对分子质量。

1.3 沉淀滴定法测定阳离子度

称取 0.3~0.5 g 用甲醇溶液提纯并烘干至恒重的阳离子聚丙烯酰胺固体颗粒于烧杯中,精确至 0.000 2 g,加水溶解成 200 mL 的溶液。待烧杯中的固体颗粒完全溶解之后,加入 0.05 mol/L 的 K_2CrO_4 溶液 0.5 mL,将上述溶液置于磁力搅拌器上搅拌,调整一定的搅拌速度。用 0.5 mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液慢速滴定,待溶液中出现砖红色沉淀时停止滴定,记录用去的 $AgNO_3$ 溶液的体积。

阳离子度按照式(2)计算

$$x = \frac{VC}{VC + \frac{m - VCM_2}{M_1}} \times 100\%, \quad (2)$$

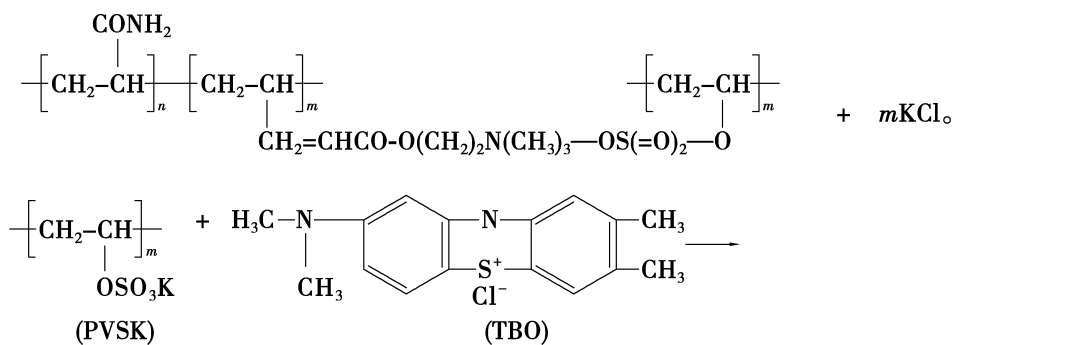
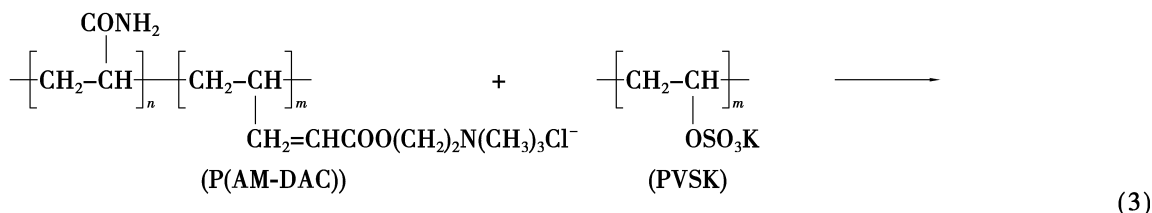
式中: x 为阳离子度,%; V 为消耗的 $AgNO_3$ 溶液体积,L; m 为称取的阳离子聚丙烯酰胺固体质量,g; C 为 $AgNO_3$ 溶液浓度,mol/L; M_1 为丙烯酰胺单体分子量,g/mol; M_2 为阳离子单体的分子量,g/mol。

2 两种测定方法适用性比较

2.1 滴定原理

2.1.1 胶体滴定法

基于 PVSK 与阳离子链节之间的定量反应。反应是在酸性条件下进行,以甲苯胺蓝指示终点,反



2.1.2 沉淀滴定法

基于季铵盐聚合物中始终存在与季铵盐正离子平衡的 Cl^- , 这些 Cl^- 可用 AgNO_3 溶液来滴定, 从而间接求得阳离子度。滴定时, AgNO_3 溶液首先与 Cl^- 作用生成白色沉淀, 当 Cl^- 全部反应完后, 再与 K_2CrO_4 反应, 生成 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀, 当溶液变为红时便为滴定终点, 通过 AgNO_3 的用量确定阳离子单体反应用量从而确定 CPAM 的阳离子度^[12]。

胶体滴定是根据胶体间阴阳离子反应变色而进行的直接测定, 而沉淀滴定法在滴定过程中, Ag^+ 首先和溶液中的 Cl^- 发生反应, 产生白色沉淀, 反应完全后, Ag^+ 才和溶液中的与铬酸根发生反应, 使得溶液变色, 属于间接滴定, 滴定过程中有一定的偏差。

2.2 滴定准确性分析

沉淀滴定法是间接滴定, 需要较高的溶液浓度, 而阳离子聚丙烯酰胺是高分子聚合物, 高分子链具有不同程度的柔顺性, 分子链有的呈直线状, 而有的

应式如式(3)所示。

在滴定过程中 PVSK 只与阳离子聚丙烯酰胺作用, 溶液呈蓝色(甲苯胺蓝溶液为蓝色)。过量的 PVSK 则与甲苯胺蓝反应而使溶液呈现赤紫色。反应式如式(4)所示。

则卷曲成团, 如果溶液浓度较高, 溶解不充分, 部分高分子链呈团形, 滴定时部分 Cl^- 会被高分子链所包裹, 导致了实验测定值的偏低。而胶体滴定是根据阴离子聚电解质与阳离子聚丙烯酰胺之间的定量反应, 具有直接精确性, 并不需要很高的检测浓度, 在一定程度上要比沉淀滴定法更准确。

2.3 滴定的适用范围

沉淀滴定法适用于聚合物中有游离的 Cl^- 的存在, 对于不含 Cl^- 的聚合物, 则无法测出。而胶体滴定法适合于所有带电荷的聚合物, 具有更广泛的应用空间, 特别是对阳离子型聚丙烯酰胺的阳离子度的测定上, 具有更广阔的应用前景。

2.4 滴定终点的确定

沉淀滴定法滴定终点时溶液显色滞后, 从白色到砖红色是一个渐变色过程, 变色程度不是很敏锐, 导致在滴定时对终点的判断会出现较大偏差, 滴定结果不稳定。

胶体滴定法目前有多种方法可以判断滴定是否到达终点。Tanaka 等^[13]指出,可以用荧光性物质 TNS 和 AF 作为指示剂,可以得到稳定的滴定数据。Sang-Kyn Kam 等^[14]用甲苯胺蓝结合分光光度计和流动电位测定仪(SCD)终点判定,发现准确度高。由于使用指示剂滴定终点受到很多限制,而且滴定过程难以实现电荷自动检测,有研究者提出了使用仪器作为滴定终点的依据,目前使用的有电导率仪、Zeta-电位仪和粒子电荷测定仪(PCD)等配合胶体滴定。另外应用比较广泛的还有染料指示剂法、微电泳法和 AC 流动电流法^[15]。

3 P(AM-DAC)阳离子度的测定

选取 10 份实验室自制不同阳离子度的 P(AM-DAC)产品,阳离子度范围在 20%~50%之间,分别用胶体滴定法和沉淀滴定法对其阳离子度进行测定,3 次测量取其平均值,并与理论值进行对比,见图 1、2。

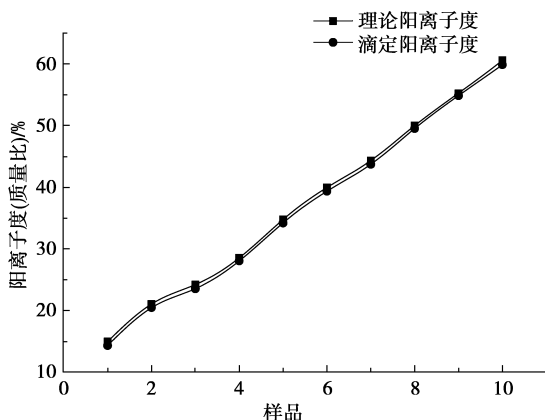


图 1 胶体滴定法测定阳离子度

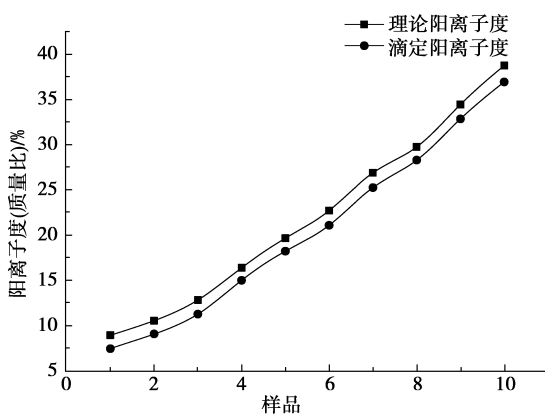


图 2 沉淀滴定法测定阳离子度

从图中可以看到,用胶体滴定法比沉淀滴定法更要接近理论值。

3.1 回收率的测定

回收率是判定分析结果准确度的量化指标。回收率越接近 100%,所用分析方法的准确度越高。回收率一般要求在 95%~105%,有些实验方法操作步骤繁复,可要求在 90%~110%。准确度系指用该方法测定的结果与真实值或认可的参考值之间接近的程度。

回收率包括绝对回收率和相对回收率。绝对回收率考察的是经过样品处理后能用于分析的药物的比例,相对回收率严格来说有两种。一种是回收试验法或叫空白加标回收,一种是加样回收试验法。本实验采取空白加标回收实验,测定两种方法的回收率。如表 1 所示。

表 1 回收率的比较

	沉淀滴定法/%	胶体滴定法/%
1	90.87	95.76
2	90.54	97.14
3	91.83	97.21
4	91.52	98.29
5	92.69	98.38
6	92.88	98.47
7	93.94	98.64
8	95.09	99.02
9	95.34	99.32
10	95.34	98.77

由表 1 可以看出,所选取 10 份产品,分别用沉淀滴定法和胶体滴定法测定阳离子度,回收率都在 90%~100% 范围内,符合准确度要求,即两种方法都可以用来准确测定阳离子度。用沉淀滴定法测定阳离子度,回收率在 90%~95% 之间,平均回收率为 93%,符合准确度的要求。用胶体滴定法测定阳离子度,回收率在 95%~98% 之间,平均回收率为 98.1%,符合准确度的要求。并且胶体滴定法比沉淀滴定法平均回收率要高,因此更具有准确度。

3.2 方差分析

方差是各个数据与平均数之差的平方的平均数。在概率论和数理统计中,方差用来度量随机变量和其数学期望(即均值)之间的偏离程度。样本方差是衡量一个样本波动大小的量,样本方差越大,样本数据的波动就越大。本实验先把实验数据中心标准化去掉量纲后,取三次测量值分别与理论值进行

比较得出不同阳离子度下两种测定方法的方差, 做进一步分析比较, 分析结果如表 2 所示。

表 2 方差分析比较

	沉淀滴定法 方差比较	胶体滴定法 方差比较	差值
1	0.661 8	0.404 7	0.257 4
2	0.988 9	0.363 9	0.625 0
3	1.095 0	0.458 1	0.636 9
4	1.925 3	0.238 0	1.687 3
5	2.063 8	0.319 2	1.744 6
6	2.612 7	0.372 6	2.240 1
7	2.651 8	0.363 4	2.288 4
8	2.137 5	0.242 8	1.894 7
9	2.578 8	0.142 0	2.436 8
10	3.264 9	0.553 0	2.711 8
累计	19.980 5	3.457 8	16.522 7

从表 2 可以看出, 10 份样品中, 胶体滴定方差均小于沉淀滴定法, 平均差值为 1.652 2, 且胶体滴定法方差稳定分布在 0.1~0.5 范围之内, 比较稳定, 而沉淀滴定法方差分布比较分散, 结果表明, 用胶体滴定法测定阳离子度, 实验数据波动小, 数据趋于稳定, 用胶体滴定法更能准确的测定阳离子聚丙烯酰胺中阳离子度。

4 影响 P(AM-DAC) 胶体滴定因素的优化分析

4.1 滴定溶液 pH 值的影响

用质量分数 1% HCl 和质量分数 1% NaOH 溶液调节滴定溶液的 pH 值, 以 0.002 5 mol/L PVSK 标准溶液滴定溶液, 由于胶体滴定是利用胶体间的离子反应, 而阳离子聚丙烯酰胺在酸性条件下容易解离, 所以实验中 pH 值选择在 1.0~3.5 之间, 滴定结果如图 3 所示。

由图 3 可以明显看出, pH 值在 1.75~2.25 范围内, 最接近于理论值。而在 1~1.75 之间则偏离理论值, 这是由于强酸性环境下, 过多的 Cl^- 会干扰 PVSK 与甲苯胺蓝溶液的显色反应, 使得滴定结果不明显。而当 pH 值大于 2.25 时, 随着 pH 值的逐渐升高, 逐渐偏离了理论值, 这是由于阳离子聚丙烯酰胺易在酸性条件下解离, 当 pH 值偏高时, 阳离子聚丙烯酰胺不能完全解离, 只能部分解离, 所以滴定实验值小于理论值。

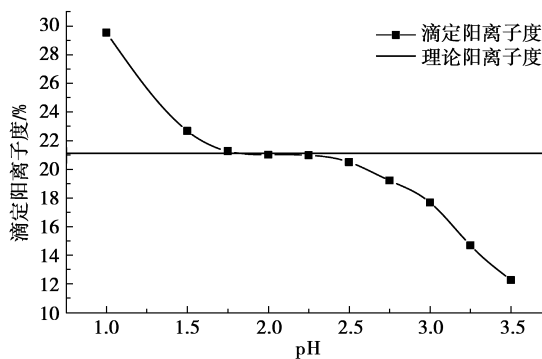


图 3 不同 pH 值对滴定结果的影响

4.2 滴定速度的影响

在胶体滴定实验中, 滴定速度的变化会影响测定结果, 阳离子度与滴定速度的关系见图 4。

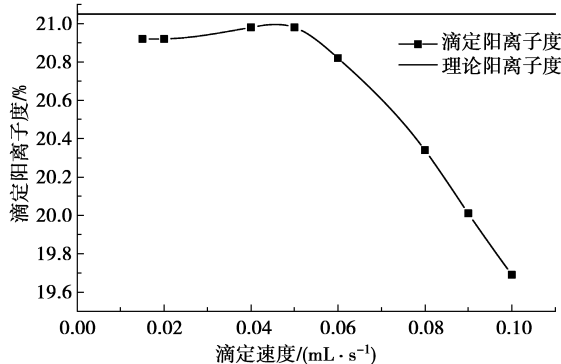


图 4 不同滴定速度对滴定结果的影响

由图 4 可以看出, 当滴定速度在 0.01~0.05 mL/s 范围内时, 滴定效果显著, 始终在理论值范围之内, 当滴定速度大于 0.05 mL/s 时, 偏离理论值, 这是因为胶体滴定是胶体间的阴阳离子反应, 由于大分子扩散慢, 反应需要一定时间, 如果滴定速度过快, 正负离子间来不及反应, 滴入的 PVSK 容易和指示剂作用而变色。

4.3 滴定溶液浓度的影响

滴定溶液浓度变化也会影响测定结果, 溶液浓度与实验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 当滴定溶液质量浓度在 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ g/mL 范围内时, 实验结果偏离理论值。这是由于阳离子聚丙烯酰胺是一种高分子聚合物, 由于高聚物结构的复杂性, 分散性以及复杂的聚集态等因素, 当溶解在水溶液中时, 呈现一种无规则的线团状, 线团内包裹了许多阳离子单元。所以当浓度过高时, 被包裹的阳离子单元不能与 PVSK 发生充分反应, 所以实测结果偏低。而且滴定溶液浓度过高会导致在滴定过程中产生过多的沉淀, 体系变得浑浊, 而且生成的沉淀还

会吸附指示剂,妨碍终点的判断。随着溶液质量浓度逐渐降低,在 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ g/mL 范围内,溶剂分子增多,阳离子单元得到最大程度裸露,与 PVSK 充分反应。此时,才能充分的反应阳离子聚合物链段上的真实情况。

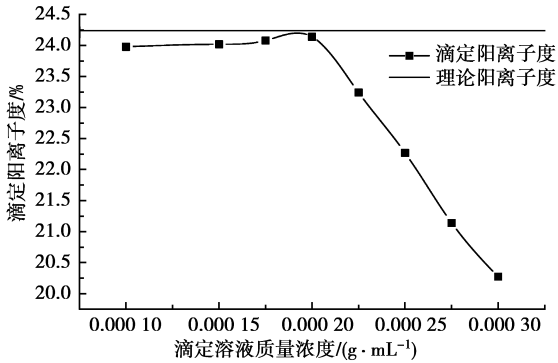


图5 不同溶液质量浓度对滴定结果的影响

5 结论

1) 胶体滴定是根据胶体中阴阳离子反应而进行直接滴定。沉淀滴定法在滴定过程中, Ag^+ 首先和溶液中的 Cl^- 发生反应,产生白色沉淀,反应完全后, Ag^+ 才和溶液中的与铬酸根发生反应,使得溶液变色,属于间接滴定。

2) 胶体滴定法相对于沉淀滴定法具有滴定过程中更容易判断,滴定结果更准确,适用范围更广,所以具有更广泛的应用空间。

3) 沉淀滴定法和胶体滴定法,回收率都在 90%~100% 范围内,符合准确度要求,都可以用来测定阳离子聚丙烯酰胺中阳离子度。方差分析显示,用胶体滴定法更能准确的测定阳离子聚丙烯酰胺中的阳离子度。

4) 采用胶体滴定法测定 P(AM-DAC) 阳离子度时, pH 值在 1.75~2.25 范围内,滴定速度在 0.01~0.05 mL/s 范围内,滴定溶液质量浓度选在 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4}$ g/mL 范围内,最接近于理论值。

5) 相比沉淀滴定法,胶体滴定法是目前应用前景更为广阔的测定阳离子度的方法,其优势显而易见,实验对胶体滴定法的应用范围做了拓展,并优化其适用条件,对于以后胶体滴定法应用于更多阳离子单体以及测定标准的建立,提供重要参考。

参考文献:

[1] Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K. Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives: equilibrium and kinetic studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 152(2/3):440-448.

[2] Dolphen R, Sakkayawong N, Thiravetyan P, et al. Adsorption of reactive red 141 from wastewater onto modified chitin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1/2): 250-255.

[3] 方月梅. 绿色絮凝剂 PAS 的性能及混凝机理探讨 [J]. 环境工程学报, 2009, 3(11): 2021-2025.
FANG Yuemei. Study on properties and coagulation mechanism of green flocculant PAS [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(11): 2021-2025.

[4] 郑怀礼, 唐雪, 沈烈翔. 阳离子 P(AM-DAC) 污泥脱水剂的合成、表征与应用 [J]. 重庆大学学报, 2010, 33(7): 115-122.
ZHENG Huaili, TANG Xue, SHENG Liexiang. Synthesis characterization and application of cationic P(AM-DAC) used for sludge dewatering [J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(7):115-122.

[5] Zheng H L, Sun X P, He Q, et al. Synthesis and trapping properties of dithiocarbamate macromolecule heavy-metal flocculants [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(4):2461-2466.

[6] Losada R, Wandrey C. Copolymerization of a cationic double-charged monomer and electrochemical properties of the copolymers [J]. Macromolecules, 2009, 42(9): 3285-3293.

[7] Barajas J H, Hunkeler D, Wandrey C H. Polyacrylamide copolymeric flocculants with homogeneous branching: heterophase synthesis and characterization [J]. Polymer News, 2004, 29(8): 239-246.

[8] Losada R, Kauper P, Wandrey C. Analysis and study of novel terpolymers composed of acrylamide, mono-charged and double-charged cationic monomers [J]. Polymer Testing, 2009, 28: 688-695.

[9] 郑怀礼, 张鹏, 陈雨喆, 等. 近红外反射光谱法测定 PDA 阳离子度的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 334-338.
ZHENG Huaili, ZHENG Peng, CHEN Yuzhe, et al. Determination of cationic degree in PDA with near infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2): 334-338.

[10] Terayama H. Method of colloid titration (A new titration between polymer ions) [J]. Journal of Polymer Science, 1952, 8(2): 243-253.

[11] 杨占红, 冯燕, 桑商斌, 等. 离子型聚丙烯酰胺离子度的测定 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(3): 516-520.
YANG Zhanhong, FENG Yan, SANG Shangbin, et al. Measurement of ionic degree for ion polyacrylamide [J]. Journal of Central South University: Science and

- Technology, 2006, 37(3): 516-520.
- [12] 赵华章, 岳钦艳, 高宝玉, 等. 阳离子型高分子絮凝剂 PDMDAA 与 P(DMDAAC-AM) 的合成及分析[J]. 精细化工, 2001, 18(11): 645-648.
- ZHAO Huazhang, YUE Qingyan, GAO Baoyu, et al. Synthesis and analysis of PDMDAAC and P(DMDAAC-AM) as cationic polymeric flocculants[J]. Fine Chemicals, 2001, 18(11): 645-648.
- [13] Tanaka H, Sakamoto Y. Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. II. analysis of cationic starches and flocculants[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31(11):2693-2696.
- [14] Kam S K, Gregory J. Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 159(1):165-179.
- [15] 张光华. 造纸湿部化学原理及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.

(编辑 郑洁)