

ICS 71. 100. 40
G 77
备案号:34605—2012

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3538—2011

代替 HG/T 3538—2003

水处理剂 乙二胺四亚甲基膦酸钠 (EDTMPS)

Water treatment chemicals—Sodium ethylene diamine tetramethylene phosphonate

2011-12-20 发布

2012-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替化工行业标准 HG/T 3538—2003《水处理剂 乙二胺四亚甲基膦酸钠(EDTMPS)》。

本标准与 HG/T 3538—2003 的主要差异如下：

- 修改了活性组分含量的技术指标(见 3.2 中表 1,2003 年版 3.2 中表 1)；
- 修改了亚磷酸盐含量的技术指标(见 3.2 中表 1,2003 年版 3.2 中表 1)；
- 修改了氯化物含量的技术指标(见 3.2 中表 1,2003 年版 3.2 中表 1)；
- 修改了亚磷酸盐含量的测定方法(见 4.5,2003 年版 4.4)；
- 修改了氯化物含量的测定方法(见 4.6,2003 年版 4.5)；
- 删除了 pH 值测定的叙述,引用 GB/T 22592《水处理剂 pH 值测定方法通则》(见 4.8,2003 年版 4.7)；
- 删除了密度测定的叙述,引用 GB/T 22594—2008《水处理剂 密度测定方法通则》(见 4.9,2003 年版 4.8)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会(SAC/TC63/SC5)归口。

本标准由河南清水源科技股份有限公司、中海油天津化工研究设计院、山东省泰和水处理有限公司负责起草。

本标准主要起草人：马丽娜、白莹、王忠英、王东海。

本标准首次发布于 1989 年,标准号为 ZB/T G71 004—1989。1999 年转化为化工行业标准 HG/T 3538—1989,2003 年第一次修订,本次为第二次修订。

表 1 乙二胺四亚甲基磷酸钠指标

指标名称		指标	试验方法
活性组分(以乙二胺四亚甲基磷酸钠计)的质量分数/%	≥	30.0	4.2
有机磷(以 PO ₄ ³⁻ 计)的质量分数/%	≥	10.0	4.3
磷酸盐(以 PO ₄ ³⁻ 计)的质量分数/%	≤	1.0	4.4
亚磷酸盐(以 PO ₃ ³⁻ 计)的质量分数/%	≤	3.0	4.5
氯化物(以 Cl ⁻ 计)的质量分数/%	≤	2.0	4.6
乙二胺的质量分数/%	≤	0.03	4.7
pH 值(10 g/L 水溶液)		9.5~10.5	4.8
密度(20 ℃)/(g/cm ³)	≥	1.25	4.9

4 试验方法

4.1 通则

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 三级水的规定。

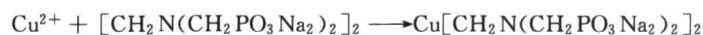
试验中所需标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、试剂及制品,在没有特殊注明时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

4.2 乙二胺四亚甲基磷酸钠中活性组分的测定

4.2.1 方法提要

在 pH≈10 的介质中,乙二胺四亚甲基磷酸钠与铜离子生成稳定配合物,以紫脲酸铵作指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液滴定。

反应式:



4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 硫酸铜标准滴定溶液: $c(\text{CuSO}_4)$ 约 0.02 mol/L。

4.2.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(甲): pH ≈ 10。

4.2.2.3 紫脲酸铵: 取 1 g 紫脲酸铵与 100 g 氯化钠研细,混匀。

4.2.3 分析步骤

4.2.3.1 试验溶液的制备

称取约 5 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。此为试液 A,供活性组分、有机磷(重量法)、亚磷酸盐、氯化物含量测定用。

4.2.3.2 测定

移取 20.00 mL 试液 A 于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL 水,加 1 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(甲)及少量紫脲酸铵,溶液呈红色。用硫酸铜标准滴定溶液滴定至溶液由红色突变为亮绿色或黄色为终点。

4.2.4 结果计算

活性组分(以乙二胺四亚甲基磷酸钠计)含量以质量分数 w_1 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM/1\,000}{m \times 20/250} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——滴定时消耗硫酸铜标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫酸铜标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——乙二胺四亚甲基磷酸钠的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=612.0$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.50 %。

4.3 有机磷含量的测定

4.3.1 重量法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

乙二胺四亚甲基磷酸钠以及其中所含有的正磷酸盐和亚磷酸盐,经加入硫酸和分解剂加热分解,均转变成正磷酸。加入喹钼柠酮溶液后生成磷钼酸喹啉沉淀,过滤、洗涤、干燥、称量,计算总磷含量。减去正磷酸盐、亚磷酸盐相当的磷含量后即有机磷含量。

4.3.1.2 试剂和材料

4.3.1.2.1 硝酸。

4.3.1.2.2 硫酸溶液:1 + 4。

4.3.1.2.3 硝酸溶液:1 + 1。

4.3.1.2.4 过硫酸铵-硫酸钠分解剂:将 8 g 过硫酸铵和 42 g 无水硫酸钠于瓷研钵中研细混匀,装入带磨口塞的玻璃瓶中。

4.3.1.2.5 喹钼柠酮溶液

制备方法:

溶液 I:称取 70 g 钼酸钠,溶于 150 mL 水中。

溶液 II:称取 60 g 柠檬酸,溶于 85 mL 硝酸和 150 mL 水的混合液中。

溶液 III:量取 5 mL 喹啉,溶于 35 mL 硝酸和 100 mL 水的混合液中。

在不断搅拌下,先将溶液 I 缓慢加入到溶液 II 中。再将溶液 III 缓慢加入到溶液 II 中。混匀,放置 24 h,用坩埚式过滤器过滤。在滤液中加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL,混匀,贮于棕色瓶或聚乙烯瓶中。

4.3.1.3 仪器、设备

4.3.1.3.1 坩埚式过滤器:滤板孔径 5 μm ~15 μm 。

4.3.1.4 分析步骤

移取 5.00 mL 试液 A,置于 300 mL 烧杯中。加入 10 mL 硫酸溶液,2.5 g 过硫酸铵-硫酸钠分解剂,盖上表面皿,置于可控电炉(1 000 W)或微波消解电炉上缓慢加热至浓厚白烟。取下表面皿,直至白烟几乎赶尽,溶液呈黏稠状,仔细观察刚有细微结晶出现时,即取下冷却,分解的全过程约为 30 min。加入 100 mL 水,加热,待结晶溶解后,稍冷,加入 10 mL 硝酸溶液、50 mL 喹钼柠酮溶液。盖上表面皿,置于沸水浴中,放置 30 min。取出后冷却至室温。冷却过程中摇动三至四次。

用预先于(180 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 下恒重的坩埚式过滤器以倾泻法抽滤。在烧杯中洗涤沉淀三次,每次用水约 15 mL,将沉淀全部转移至坩埚式过滤器中,继续用水洗涤,所用洗水共约 150 mL。于(180 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重。

4.3.1.5 结果计算

有机磷含量以质量分数 w_2 计,数值以 % 表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 M_1 / M_2}{m \times 5 / 250} \times 100 - w_4 - w_5 \times \frac{M_1}{M_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——测定时生成磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值,单位为克(g);

M_1 ——磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 94.97$);

M_2 ——磷钼酸喹啉的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 2212.73$);

M_3 ——亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 78.97$);

- w_4 ——磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)的质量分数, %;
- w_5 ——亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)的质量分数, %;
- m ——试料的质量的数值, 单位为克(g)。

4.3.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.30 %。

4.3.2 分光光度法

4.3.2.1 方法提要

在酸性介质中, 有机磷经硫酸钾分解氧化成磷酸, 亚磷酸亦氧化成磷酸, 利用钼酸铵、酒石酸锑钾和磷酸反应生成锑磷钼酸配合物, 以抗坏血酸还原为“锑磷钼蓝”, 用分光光度法测定其总磷含量(以 PO_4^{3-} 计), 然后再减去磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)和亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)的含量, 计算出有机磷含量。

4.3.2.2 试剂和材料

4.3.2.2.1 硫酸溶液: 1+35。

4.3.2.2.2 钼酸铵溶液: 26 g/L。

称取 13.0 g 钼酸铵, 溶于约 200 mL 水中, 加入 0.5 g 酒石酸锑钾及 120 mL 硫酸, 冷却后稀释至 500 mL, 混匀。贮存于棕色瓶中, 备用, 保存期为两个月。

4.3.2.2.3 抗坏血酸溶液: 20 g/L。

称取 10.0 g 抗坏血酸溶于约 200 mL 水中, 加入 0.20 g 乙二胺四乙酸二钠及 8 mL 甲酸, 用水稀释至 500 mL, 混匀。贮存于棕色瓶中, 备用, 保存期为 15d。

4.3.2.2.4 过硫酸钾溶液: 40 g/L。

称取 4.0 g 过硫酸钾于 100 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度。此溶液贮存于棕色瓶中, 保存期一个月。

4.3.2.2.5 磷酸盐标准溶液: 1 mL 含有 0.02 mg PO_4^{3-} 。

移取 20.00 mL 按 GB/T 602—2002 中表 1 配制的 0.1 mg/mL 磷酸盐(PO_4^{3-})标准溶液, 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液现用现配。

4.3.2.3 仪器、设备

4.3.2.3.1 分光光度计: 带有厚度为 1 cm 的吸收池。

4.3.2.4 分析步骤

4.3.2.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.5 g 试样, 精确至 0.2 mg。置于 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 此为试液 B。

移取 10.00 mL 试液 B 于 500 mL 容量瓶中, 稀释至刻度, 摇匀, 此为试液 C。

4.3.2.4.2 校准曲线的绘制

取 5 个 50 mL 容量瓶, 依次加入 0.00 mL(试剂空白)、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL 磷酸盐标准溶液, 分别加入 20 mL 水、2.0 mL 钼酸铵及 3.0 mL 抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。在 25 °C~30 °C 下放置 10 min, 用 1 cm 吸收池, 于 710 nm 波长处, 以试剂空白为参比测其吸光度。

以 PO_4^{3-} 的含量(mg)为横坐标, 对应的吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

4.3.2.4.3 总磷含量的测定

移取 5.00 mL 试液 C 于 100 mL 锥形瓶中, 加入 1 mL 硫酸溶液, 5 mL 过硫酸钾溶液, 加水至约 40 mL, 煮沸约 15 min(勿煮干), 取下冷却至室温, 定量转移至 50 mL 容量瓶中, 以下按 4.3.2.4.2 中“分别加入 20 mL 水……”步骤进行。

4.3.2.5 结果计算

有机磷含量以质量分数 w_3 计, 数值以 % 表示, 按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times \frac{10}{250} \times \frac{5}{500}} \times 100 - w_4 - w_5 \times \frac{M_1}{M_3} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——从标准曲线上查得的磷酸盐的质量的数值，单位为毫克(mg)；

w_4 ——磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)的质量分数，%；

w_5 ——亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)的质量分数，%；

M_1 ——磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M_1 = 94.97$)；

M_3 ——亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M_3 = 78.97$)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)。

4.3.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.30 %。

4.4 磷酸盐含量的测定

4.4.1 方法提要

磷酸与钼酸铵、酒石酸锑钾反应生成锑磷钼酸配合物，以抗坏血酸还原为“锑磷钼蓝”，用分光光度法测其含量。

4.4.2 试剂和材料

按 4.3.2.2 的规定。

4.4.3 仪器、设备

按 4.3.2.3 的规定。

4.4.4 分析步骤

移取 1 mL~5 mL 试液 B 于 50 mL 容量瓶中。以下按 4.3.2.4.2 中“分别加入 20 mL 水……”步骤进行。

4.4.5 结果计算

磷酸盐含量以质量分数 w_4 计，数值以 % 表示，按式(4)计算：

$$w_4 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{mV/250} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

m_1 ——从标准曲线上查得的磷酸盐的质量的数值，单位为毫克(mg)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)；

V ——移取试液 B 体积的数值，单位为毫升(mL)。

4.4.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.10 %。

4.5 亚磷酸含量的测定

4.5.1 方法提要

在硼酸铵存在下，使用过量碘氧化亚磷酸为磷酸，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量碘。

4.5.2 试剂和材料

4.5.2.1 五硼酸铵($\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)饱和溶液。

4.5.2.2 硫酸溶液：1+3。

4.5.2.3 氢氧化钠溶液：80 g/L。

4.5.2.4 碘标准溶液： $c(1/2 \text{I}_2)$ 约 0.1 mol/L。

4.5.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约 0.1 mol/L。

4.5.2.6 甲基红指示液：1 g/L 乙醇溶液。

4.5.2.7 淀粉指示液：5 g/L。

4.5.3 分析步骤

移取 25.00 mL 试液 A 于 250 mL 碘量瓶中，加入 12 mL 饱和五硼酸铵溶液，加 2 滴甲基红指示

液,用硫酸溶液将溶液调至红色,再滴加氢氧化钠溶液至溶液呈黄色,移取 25.00 mL 碘标准溶液加入碘量瓶中,立即盖好瓶塞,摇匀,于暗处放置 10 min(控制温度 20 ℃~28 ℃)。然后加入 10 mL 硫酸溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,溶液呈浅黄色时,加入 2 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液由蓝色突变为红色为终点。同时做空白试验。

4.5.4 结果计算

亚磷酸含量以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(V_0/1\,000 - V/1\,000)cM_3/2}{m \times 25/250} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液实际浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M_3 ——亚磷酸盐(以 PO_3^{3-} 计)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 78.97$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.5.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.30 %。

4.6 氯化物(以 Cl^- 计)含量的测定

4.6.1 方法提要

以双液型饱和甘汞电极为参比电极,银电极为指示电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定至出现电位突跃点。即可根据工作电池电动势的变化,确定滴定终点。

4.6.2 试剂和材料

4.6.2.1 硝酸溶液:1+9。

4.6.2.2 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.02 mol/L。

4.6.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

4.6.3 仪器、设备

4.6.3.1 微量滴定管。

4.6.3.2 电位滴定仪。

4.6.3.3 双液型饱和甘汞电极。

4.6.3.4 银电极。

4.6.4 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 150 mL 烧杯中,加 100 mL 水。加两滴酚酞指示液,用硝酸溶液调至溶液刚好由微红色变为无色。将盛有试样的烧杯置于电磁搅拌器上,放入搅拌子,搅匀。将电极插入烧杯,用硝酸银标准滴定溶液滴定至终点电位。同时做空白试验。

4.6.5 结果计算

氯化物(以 Cl^- 计)含量以质量分数 w_6 计,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{(V/1\,000 - V_0/1\,000)cM}{m} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

V ——滴定试液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M = 35.45$);

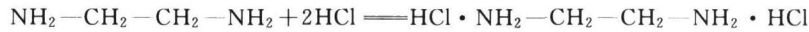
m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.7 乙二胺含量的测定

4.7.1 方法提要

在强碱性条件下,残留乙二胺将游离出来,而其他酸性组分将成盐的形式而存在。用蒸馏的方法将游离乙二胺蒸出,再用盐酸标准滴定溶液滴定。

反应式:



4.7.2 试剂和材料

4.7.2.1 氢氧化钠溶液:40 g/L。

4.7.2.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})$ 约 0.01 mol/L。

4.7.2.3 甲基红指示液:1 g/L。

4.7.3 仪器、设备

蒸馏器;500 mL。

4.7.4 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.2 mg。加 100 mL 水,用氢氧化钠溶液调节 pH 至 13 左右,即进行蒸馏。控制加热温度,使蒸汽温度不超过 118 °C,蒸馏速度每分钟约 1 mL。待溶液蒸干,蒸汽温度下降,停止蒸馏。向馏出物中加入 2 滴甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为红色为终点。

4.7.5 结果计算

乙二胺(以 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 计)含量以质量分数 w_7 计,数值以%表示,按式(7)计算:

$$w_7 = \frac{Vc}{1000} \times \frac{M}{2} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

V ——滴定时消耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——乙二胺(以 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 计)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=60.10$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.7.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.01 %。

4.8 pH 值的测定

按照 GB/T 22592 进行测定。

4.9 密度的测定

按照 GB/T 22594—2008 中 3.3.1 进行测定。

5 检验规则

5.1 本标准规定的全部指标项目为出厂检验项目,水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠生产厂的质量监督检验部门应按本标准的规定逐批检验。

5.2 水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠验收时间从货到之日起 15d 内进行。

5.3 乙二胺四亚甲基磷酸钠每批不超过 20t。

5.4 按 GB/T 6678—2003 中 7.6 的规定确定采样单元数。

采样时先充分搅匀,用玻璃管或聚乙烯塑料管插入桶深的三分之二处采样。总量不少于 1000 mL。充分混匀,分装入两个清洁、干燥的聚乙烯塑料瓶中,密封。瓶上贴标签,注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用,另一瓶保存三个月备查。

5.5 按 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定。

5.6 检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样核验。核验结果有一项不符合本标准要求时,整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输及贮存

6.1 水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠的包装桶上应涂刷牢固的标志,内容包括:生产厂名、产品名称、商标、批号或生产日期、净质量、厂址、本标准编号及 GB/T 191 规定的“向上”标志。

6.2 每批出厂的水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠应附有质量检验报告及质量合格证。

6.3 水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠的包装采用聚乙烯塑料桶包装。桶包装时加内盖密封,每桶净质量 25 kg;或采用铁塑桶包装,每桶净质量 200 kg。

6.4 运输时应避免撞击以免泄漏,贮存时不要暴晒。

6.5 水处理剂乙二胺四亚甲基磷酸钠的有效贮存期为半年。
