

ICS 71.100.99

G 77

备案号:16296—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3777—2005

水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸

Water treatment chemicals-Diethylenetriamine penamethylene phosphonic acid

2005-07-10发布

2006-01-01实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准的制定中,主要考虑了使用需要,参考了有关生产厂家的质量数据并进行了验证试验。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中华人民共和国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分会归口。

本标准负责起草单位:南京化工学院武进水质稳定剂厂、河南省济源市清源水处理有限公司、江苏江海化工有限公司、常州市武进精细化工厂、常州源泉红光化工有限公司、常州姚氏同德化工有限公司、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:常春华、李琳、王志清、赵荣明、谈菊翰、何晓琴、顾青君。

本标准委托全国化学标准化技术委员会水处理剂分会(SAC/TC 63/SC5)负责解释。

水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸

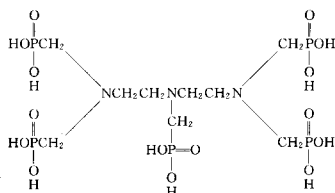
1 范围

本标准规定了水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸(DTPMP)的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装及安全要求。

该产品主要用作工业水处理中的阻垢缓蚀剂,也可用于过氧化物稳定剂、贵重金属萃取剂及电镀行业金属离子均布剂等。

分子式: $C_5H_{28}N_3O_{15}P_5$

结构式:



相对分子质量: 573.20(按 2001 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 191 包装贮运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1 : 1982)

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1 : 1982)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696 : 1987)

3 要求

3.1 外观: 棕黄色或棕红色黏稠液体。

3.2 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸质量指标应符合表 1 要求。

表 1 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸质量指标

项 目		指 标
活性组分(以 DTPMP 计)含量, %	≥	50.0
亚磷酸(以 PO ₃ ⁻ 计)含量, %	≤	3.0
pH(1%水溶液)	≤	2.0
密度(20℃), g/cm ³		1.35~1.45
氯化物(以 Cl ⁻ 计)含量, %		12~17
铁(以 Fe ²⁺ 计)含量, μg/g	≤	35

4 试验方法

本标准所用试剂,除非另有规定,应使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 三级水的规定。

试验中所需标准滴定溶液、杂质标准溶液及制品,在没有特殊注明时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

安全提示:本标准所使用的强酸、强碱具有腐蚀性,使用时应注意。溅到身上时,用大量水冲洗,避免吸入或接触皮肤。

4.1 活性组分含量的测定

4.1.1 方法提要

二亚乙基三胺五亚甲基磷酸中电离出的氢离子与氢氧根离子反应,在反应过程中产生两个突跃点,用自动记录仪绘制滴定曲线,然后根据滴定曲线来计算活性物含量。

4.1.2 试剂和材料

氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约 1.0 mol/L。

4.1.3 仪器和设备

自动电位测定仪或 pH 计带记录仪。

4.1.4 分析步骤

称取约 0.8 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 250 mL 烧杯中,加水 80 mL。将盛有试样的烧杯置于电磁搅拌器上,搅匀,将电极插入烧杯中,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,同时记录仪绘制滴定曲线, pH 在出现第一个突跃点时,放慢滴定速度,并开始记录滴定曲线上各个点,当滴定进行到通过两个完整的突跃点时停止滴定。

4.1.5 结果的表示

活性组分含量以质量分数 W_1 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$W_1 = \frac{Vc(M/5)}{1000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——两个突跃点间所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——二亚乙基三胺五亚甲基磷酸摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=573.20$)。

4.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

4.2 亚磷酸含量的测定

4.2.1 方法提要

在 pH 7.0~7.5 的条件下,碘将亚磷酸根氧化成磷酸根,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。

4.2.2 试剂和材料

- (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。
- (2) 乙酸溶液: $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 约 6 mol/L。
- (3) 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2)$ 约 0.1 mol/L。
- (4) 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。
- (5) 可溶性淀粉溶液: 10 g/L。

4.2.3 分析步骤

称取约 1.5 g 试样, 精确至 0.2 mg。置于 250 mL 碘量瓶中, 加入 50 mL 五硼酸铵饱和溶液。用移液管加入 25 mL 碘标准溶液, 立即盖好瓶塞水封。于暗处在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水浴中放置 15 min, 加入 5 mL 乙酸溶液, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅黄色时, 加入 1 mL ~ 2 mL 淀粉指示液, 继续滴定至蓝色消失即为终点。同时做空白试验。

4.2.4 结果的表述

亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量以质量分数 W_2 计, 数值以 % 表示, 按式(2)计算:

$$W_2 = \frac{(V_0 - V)c(M/2)}{1000m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);
 V ——测定试样时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值, 单位为毫升(mL);
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值, 单位为摩尔每升(mol/L);
 m_0 ——试料质量的数值, 单位为克(g);
 M ——亚磷酸根摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M=79.0$)。

4.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果, 平行测定结果的绝对值不大于 0.2%。

4.3 pH 值的测定

4.3.1 仪器和设备

一般实验室用仪器和

酸度计: 精度为 0.02 pH 单位, 配有饱和甘汞参比电极、玻璃测量电极或复合电极。

4.3.2 分析步骤

称量 (1.00 ± 0.01) g 试样, 置于烧杯中, 加适量的水, 全部转移到 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

将试液倒入烧杯中, 置于磁力搅拌器上, 将电极浸入被测溶液中, 开动搅拌, 在已定位的酸度计上读出 pH 值。

4.4 密度的测定(密度计法)

4.4.1 原理

由密度计在被测溶液中达到平衡状态时所浸没的深度读出该液体的密度。

4.4.2 仪器、设备

一般实验室用仪器和

- (1) 密度计: 分度值为 0.001 g/cm³。
- (2) 恒温水浴: 温度控制在 $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。
- (3) 玻璃量筒: 250 mL。
- (4) 温度计: $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$, 分度值为 0.1 $^\circ\text{C}$ 。

4.4.3 分析步骤

在恒温(20°C)下的测定:

将试样注入清洁、干燥的量筒中,不得有气泡,将量筒置于 20 ℃ 的恒温水浴中,待温度恒定后,将清洁干燥的密度计缓缓地放入试样中,其下端应离筒底 2 cm 以上,不能与筒壁接触,密度计的上端露在外面的部分所沾液体不超过 2~3 分度,待密度计在试样中稳定后,读出密度计弯月面下缘的刻度(标有读弯月面上缘刻度的密度计除外),即为 20 ℃ 时试样的密度。

4.5 氯化物的测定

4.5.1 方法提要

以双液型饱和甘汞电极为参比电极,以银电极为指示电极,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。

4.5.2 试剂和材料

- (1) 硝酸。
- (2) 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.1 mol/L。
- (3) 酚酞指示剂: 1 g/L 乙醇溶液。

4.5.3 仪器和设备

一般实验室仪器和

- (1) 电位滴定仪。
- (2) 双液型饱和甘汞电极。
- (3) 银电极。

4.5.4 分析步骤

移取约 0.5 g 试样,精确至 0.2 mg。置于 250 mL 烧杯中,加水 100 mL。加入 2 滴酚酞指示剂,用氢氧化钠溶液调至溶液由无色刚好变为红色,放入搅拌子。将盛有试样的烧杯置于电磁搅拌器上,搅拌,将电极插入烧杯中,用硝酸银标准滴定溶液滴定至终点电位(在电位突跃点附近,应放慢滴定速度)。同时做空白试验。

4.5.5 分析结果的表述

氯化物(以 Cl^- 计)含量以质量分数 W_3 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$W_3 = \frac{(V - V_0)cM}{1000m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- V ——试样消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 m ——试样质量的数值,单位为克(g);
 M ——氯摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

4.5.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

4.6 铁含量的测定

4.6.1 方法提要

用盐酸羟胺将试样中的三价铁离子还原成二价铁离子,在 pH 2~9 时,二价铁离子可与邻菲罗啉生成橙红色络合物,在最大吸收波长(510 nm)处,用分光光度计测其吸光度。

4.6.2 试剂和材料

- (1) 硫酸溶液: 1+35。
- (2) 氨水溶液: 1+3。
- (3) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: pH=4.5。
- (4) 盐酸羟胺溶液: 100 g/L。

溶解 10 g 盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$)于水中并稀释到 100 mL。

(5)邻菲罗啉溶液:5 g/L。

溶解 0.5 g 盐酸邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_3\text{ClN}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)于水中并稀释至 100 mL。

或将 0.42 g 邻菲罗啉($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于含有 2 滴盐酸的 100 mL 水中。

(6)铁标准贮备溶液:1 mL 含有 0.1 mg Fe。

(7)铁标准溶液:1 mL 含有 0.01 mg Fe。

移取 10 mL 铁标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中并稀释至刻度,此溶液现用现配。

4.6.3 仪器、设备

一般实验室用仪器和

分光光度计:带有光程为 3 cm 的吸收池。

4.6.4 校准曲线的绘制

分别取 0 mL(空白)、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液于六个 100 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL,加 0.50 mL 硫酸溶液调 pH 接近 2,加 2.0 mL 盐酸羟胺溶液,5.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,2.0 mL 邻菲罗啉溶液。用水稀释至刻度,摇匀。室温下放置 15 min,在分光光度计 510 nm 处,用 3 cm 吸收池,以试剂空白调零测其吸光度。以测得的吸光度为纵坐标,相对应的铁含量(mg)为横坐标绘制校准曲线。

4.6.5 分析步骤

称取约 2.0 g 试样,精确至 0.2 mg。置于 100 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL,用硫酸溶液或氨水溶液调 pH 接近 2,加 2.0 mL 盐酸羟胺溶液,5.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,2.0 mL 邻菲罗啉溶液。用水稀释至刻度,摇匀。室温下放置 15 min,在分光光度计 510 nm 处,用 3 cm 吸收池,以试样空白调零测其吸光度。

4.6.6 结果的表述

铁(Fe)含量以 W_4 计,数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示,按式(4)计算:

$$W_4 = \frac{m_1 \times 10^3}{m} \dots \dots \dots (4)$$

式中:

m_1 ——从校准曲线上查出的试样中铁质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

4.6.7 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 0.5 $\mu\text{g/g}$ 。

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。需要时,生产厂应遵照附录 A 的方法鉴别并参照附录 B 提供产品的 ^{31}P 核磁共振谱图。

5.2 每批产品不超过 40 t。

5.3 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸应由生产厂的质量监督检验部门进行检验,生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有质量证明书,内容包括生产厂名、厂址、产品名称、商标、净含量、批号或生产日期和本标准编号。

5.4 按 GB/T 6678 第 7.6 条的规定确定采样单元数。

5.5 采样时先充分搅匀,用玻璃管或聚乙烯塑料管插入桶深的 2/3 处采样,总量不少于 1 000 mL,充分混匀,分装于两个清洁、干燥的塑料瓶中,密封,瓶上贴标签,注明:生产厂家、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。

5.6 按 GB/T 1250 中修约值比较法进行判定。检验结果如有一项指标不符合本标准的要求时,应重新

自两倍量的包装单元中采样进行核验,核验结果有一项指标不符合本标准的要求时,整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸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、净含量、厂址及 GB 191 规定的标志“3”向上。

6.2 每批出厂的水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸都应附有质量合格证。内容包括:生产厂名、产品名称、商标、批号或生产日期、净含量、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

6.3 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸采用聚乙烯塑料桶包装,每桶净质量 25 kg;或采用铁塑桶包装,每桶净质量 200 kg。

6.4 运输过程中不得重压和剧烈碰撞。

6.5 运输时要严防暴晒,贮存在通风干燥的库房里。

6.6 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸的贮存期为十二个月。

7 安全要求

二亚乙基三胺五亚甲基磷酸对皮肤和眼睛有一定的腐蚀性和刺激性,操作人员在进行作业时应戴防护手套和眼镜,避免与皮肤直接接触。

附录 A

(规范性附录)

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸鉴别方法

A. 1.1 方法提要

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸含有五个磷原子,它在 ^{31}P 谱中具有特定的化学位移,与其他含磷化合物、异构体中的磷原子出峰位置有所不同。其特征化学位移和积分面积百分数应符合表 A.1 要求,特征谱图参见附录 B 图 B.1。

表 A.1 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的要求

化学位移 δ	归属	积分面积	面积百分数, %
约 11	DTPMP 上的磷原子	A_x	>65
其他位移	试样中的杂质磷原子		

A. 1.2 试剂和材料

A. 1.2.1 二氧六环。

A. 1.2.2 重水。

A. 1.2.3 磷酸。

A. 1.3 仪器、设备

A. 1.3.1 傅里叶变换核磁共振仪:频率 300MHz 以上。

A. 1.3.2 样品管:外径 10 mm,长度约 20 cm 管。

A. 1.4 分析步骤

直接用原液测定,重水锁场。在反门控去偶、脉冲间隔为 30s,65%磷酸作基准(外标 $\delta_0=0$)条件下进行测定。FID 信号不加窗函数(LB=0)处理。当主峰(DTPMP 峰)高度大至 30 cm 时,其基座(峰底宽)不应超过 1.5 个化学位移单位,否则重新匀场,改善谱峰的分辨率。对于主峰基座上的小杂峰,当其积分值小于主峰面积的 0.5% 时,可以不去修正它们对主峰的影响,否则须从主峰积分值中扣除这些杂质峰的影响。

积分面积 W_0 ,数值以 % 表示,按式(A.1)计算:

$$W_0 = \frac{A_x}{A_T} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

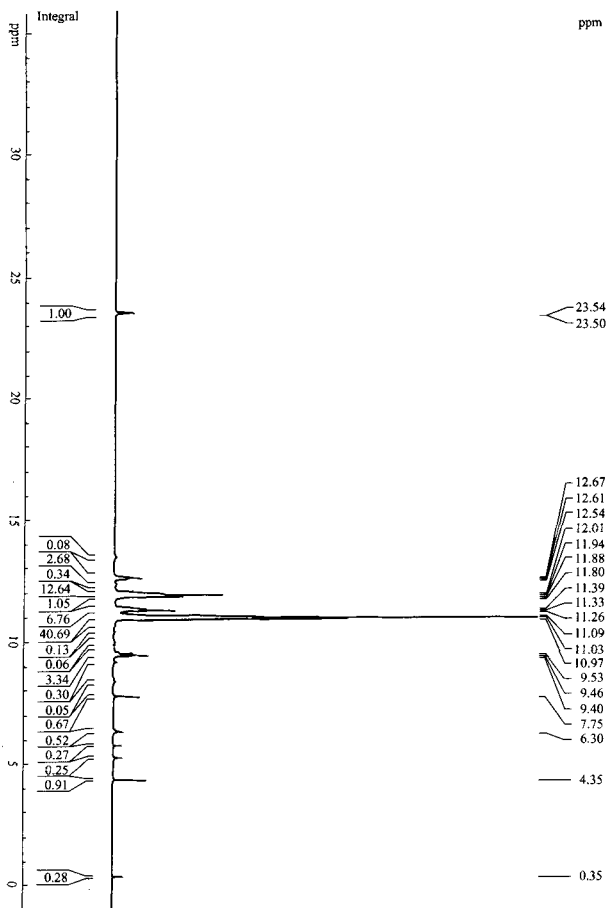
A_x —— $\delta=12$ 主峰的积分面积;

A_T ——磷谱中全部峰的积分面积。

试样的谱图应与附录 B 图 B.1 吻合,积分面积应大于 65%。

附录 B

(资料性附录)

二亚乙基三胺五亚甲基膦酸³¹P 核磁共振谱图图 B.1 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸³¹P 核磁共振谱图