



中国石油化工集团公司 水处理药剂采购验收标准

SH 2604.01—2003

水处理药剂 羟基亚乙基二膦酸

Water treatment chemicals—Hydroxyethylidenediphosphonic acid

2003—11—29 发布

2004—01—01 实施

中国石油化工集团公司 发布

SH 2604.01—2003

前 言

本标准修订时个别地方采用 HG/T 3537—1999 标准指标，其他指标仍保留原采购验收标准的规定。

1. 质量指标不分等级，均高于 HG/T 3537—1999 标准指标，以促进生产厂不断提高生产技术，进一步改进产品质量。

2. 活性组分测定中，增加了微波消解方法，能够对有机磷消解得更完全，分析结果更能反映产品的真实质量。

3. 钙螯合值指标提高到 480mg/g。

本标准自实施之日起代替 SH 2604.01—1997 标准

本标准由中国石油化工股份有限公司提出。

本标准由中国石油化工集团公司水处理药剂评定中心归口并负责起草。

本标准主要起草人：金栋、庞如振、樊大勇、张建枚、马焕平、白桦、董丽艳。

水处理药剂 羟基亚乙基二膦酸

Water treatment chemicals—Hydroxyethylidenediphosphonic acid

1 范围

本标准规定了水处理剂—羟基亚乙基二膦酸的技术要求、采样、试验方法及标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于中国石化集团公司所属企业采购工业循环冷却水处理药剂—羟基亚乙基二膦酸时作质量验收用。

分子式： $C_2H_8O_7P_2$

相对分子质量：206.03(按 1993 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 601—1988 化学试剂滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

HG/T 3537—1999 水处理剂羟基亚乙基二膦酸(HEDPA)

3 要求

3.1 外观

无色或微黄色透明液体。

3.2 水处理剂 羟基亚乙基二膦酸应符合表 1 要求。

表 1

指 标 项 目	指 标
活性组分(以 HEDPA 计)质量, %	≥ 50.0
磷酸(以 PO_4^{3-})含量, %	≤ 0.8
亚磷酸(以 PO_3^{3-})含量, %	≤ 2.0
钙螯合值, mg/g	≥ 480
pH(1.0%水溶液)	≤ 2.0
密度(20℃), g/cm ³	≥ 1.34

4 试验方法

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 GB/T 6682 规定的三级水。

SH 2604 01—2003

试验中所需标准溶液、杂质标准溶液。制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按照 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

采用 GB/T 1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合要求。

4.1 羟基亚乙基二膦酸中活性组分(HEDPA)的测定——磷钼酸喹啉重量法

4.1.1 方法提要

羟基亚乙基二膦酸中含有机磷、正磷酸和亚磷酸。在硫酸和过硫酸铵加热分解条件下，均转变成磷酸盐，在酸性介质和丙酮的存在下，约 90℃ 时，磷酸盐以磷钼酸喹啉的形式沉淀，经过滤、洗涤、干燥后称量所得的沉淀。以总磷的形式计算，再减去正磷酸和亚磷酸中的磷含量，即可算得活性组分含量。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 硫酸(GB 625):1+4 溶液。

4.1.2.2 过硫酸铵(GB 655)。

4.1.2.3 无水硫酸钠(HG 3—123)。

4.1.2.4 硝酸(GB 626)。

4.1.2.5 硝酸(GB 626):1+1 溶液。

4.1.2.6 柠檬酸(HG 3—1108)。

4.1.2.7 钼酸钠(GB 1087)。

4.1.2.8 丙酮(GB 686)。

4.1.2.9 喹啉(不含还原剂)。

4.1.2.10 过硫酸铵—硫酸钠分解剂：将 8g 过硫酸铵和 42g 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。

4.1.2.11 喹钼柠檬溶液的配制：

溶液 A：称取 70g 钼酸钠准确 0.01g，溶于 150mL 水中；

溶液 B：称取 60g 柠檬酸准确 0.01g，溶于 150mL 水和 85mL 硝酸的混合溶液中；

溶液 C：在不断地搅拌下将溶液 A 小心地倒入溶液 B 中；

溶液 D：在 100mL 水中加入 35mL 硝酸，再加入 5mL 喹啉，并搅拌均匀；

溶液 E：将溶液 D 缓慢倒入溶液 C 中混匀，放置 24h 后，用坩埚式过滤器过滤，再加入 280mL 丙酮，用水稀释至 1000mL，混匀，贮存于聚乙烯瓶中，放于暗处，避光、避热，保存期为一个月。贮存期间若发现少量沉淀应用砂心漏斗过滤后再用，若发现混浊，则需要重新配置。

4.1.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和

4.1.3.1 恒温水浴；

4.1.3.2 可控电炉：500W；

4.1.3.3 恒温电热干燥箱：温度可控制在 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ；

4.1.3.4 坩埚式过滤器：滤板孔径 5~15 μm ；

4.1.3.5 真空泵；

4.1.3.6 抽滤瓶：1000mL；

4.1.3.7 三角烧杯：300mL；

4.1.3.8 微波消解仪：通用 CEM 公司生产(消解条件可改变和可控制式)

4.1.4 分析步骤

4.1.4.1 试样溶液的制备

称量约 4gHEDPA 试样(精确至 0.0002g)，然后用水全部转移至 500mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，供测定活性组分、磷酸根和亚磷酸根用。

4.1.4.2 测定活性组分

A) 常规消解方式: 移取 5.00mL 试液置于 300mL 三角烧杯中, 加入 10mL 硫酸溶液, 3.0g 分解剂, 于可控电炉上缓慢加热至浓厚白烟几乎赶尽, 仅剩 1~2mL 溶液时, 即取下冷却, (分解时间约半小时)。再加入 100mL 水。加热, 待结晶溶解后, 稍冷, 加入 10mL 硝酸溶液 50mL 喹钼柠酮溶液, 盖上表面皿, 置于近沸的恒温水浴或电热板上加温到 $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 保温 10min 以上取出冷却至室温。冷却过程中摇动 3~4 次。然后用预先于 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下恒重的坩埚式过滤器抽滤。用倾泻法洗涤 6 次, 每次用水 25~30mL, 沉淀全部转移至坩埚式过滤器后, 再用水洗涤 4 次将坩埚式过滤器连同沉淀置于恒温干燥箱中, 于 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥 45min, 取出冷却至室温, 称量, 直至恒重。

B) 微波消解方式: 移取 5.00mL 试液, 置于仪器自备 300mL 高压聚四氟乙烯消解瓶中, 加入 3.0g 分解剂, 用少量蒸馏水冲洗, 用洗耳球把瓶壁上的水珠吹下到瓶底, 盖上瓶盖, 放到仪器试样架上, 连接好仪器, 开始消解, 消解条件见表 2。

表 2

Stage(阶段)	1	2
Power%(功率)	20	80
PSI(压力)	15	15
Time(min)(时间)	5	5
TAP(温度)	100	100
FAN(排风)	100	100

消解完成后, 把瓶中的溶液移入 300mL 三角烧杯中, 并洗涤消解瓶 3~4 次(每次 5mL 蒸馏水), 洗涤液也倒入三角烧杯中, 然后加入 10mL 硝酸溶液、50mL 喹钼柠酮溶液, (以下操作同 A)。

同时做空白实验。

4.1.4.3 空白试验

进行空白试验, 除试验溶液以同体积水代替外, 其他操作步骤与试剂和测定时相同。

4.1.5 分析结果的表述

活性组分(HEDPA)的含量分两步计算:

以质量分数表示的总磷含量($X_{\text{总磷}}$)按式(1)计算:

$$X_{\text{总磷}} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.01400}{m_0 \times 5/500} \times 100$$

$$= \frac{(m_1 - m_2) \times 140}{m_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_0 ——试样的质量, g;

m_1 ——测定时生成磷钼酸喹啉沉淀的质量, g;

m_2 ——空白试验时生成磷钼酸喹啉沉淀的质量, g;

0.01400——由磷钼酸喹啉质量换算成磷质量的系数。

以质量百分数表示的活性组分(HEDPA)含量($X_{\text{活性组分}}$)按式(2)计算:

$$X_{\text{活性组分}} = (X_{\text{总磷}} - X_{\text{亚磷}} \times 0.3922 - X_{\text{正磷}} \times 0.3261) \times 3.32 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$X_{\text{总磷}}$ ——总磷的含量;

$X_{\text{亚磷}}$ ——按 4.2.5 计算的亚磷酸(以 PO_4^{3-} 计)含量;

SH 2604.01—2003

 $X_{\text{正磷}}$ ——按 4.3.5 计算的磷酸(以 PO_4^{3-} 计)含量;

0.3922——由亚磷酸根质量换算成磷质量的系数;

0.3261——由磷酸根质量换算成磷质量的系数;

3.32——由磷质量换算成 HEDPA 质量的系数。

4.1.6 允许差(以测定总磷的结果计算)

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差值不大于 0.3%。

4.2 羟基亚乙基二膦酸中亚磷酸含量的测定

4.2.1 方法提要

在近中性的 pH 条件下($\text{pH}=6.8 \sim 7.2$),羟基亚乙基二膦酸中的亚磷酸被碘氧化成正磷酸。用硫代硫酸钠标准溶液滴定过量的碘,从而测出亚磷酸根的含量。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 五硼酸铵(京/HG 10—1856)($\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$):饱和溶液;4.2.2.2 碘溶液(GB 675): $\text{C}(1/2\text{I}_2)$ 约 0.1mol/L 溶液;

4.2.2.3 硫酸(GB 675):1+3 溶液;

4.2.2.4 硫代硫酸钠(GB 637): $\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 0.1mol/L 标准溶液;

4.2.2.5 可溶性淀粉(HGB 3095):5g/L 溶液。

4.2.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和

4.2.3.1 棕色滴定管:50mL;

4.2.3.2 碘量瓶:500mL;

4.2.3.3 棕色试剂瓶。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 试样溶液的制备

同 4.1.4.1。

4.2.4.2 亚磷酸的测定

移取 50.00mL 试液于 500mL 碘量瓶中,加入 25mL 饱和硼酸铵溶液、25mL 碘溶液立即盖好瓶塞,于暗处放置 10~15min,然后加入 15mL 硫酸溶液,100mL 水,以硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈浅黄色时,加入 3mL 淀粉溶液,继续滴至蓝色消失即为终点。读取所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的毫升数 V 。

4.2.4.3 空白试验

按 4.2.4.2 条进行空白试验。除试验溶液以同体积水代替外,其他操作步骤和试剂与测定时相同。

4.2.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量($X_{\text{亚磷}}$)按式(3)计算:

$$X_{\text{亚磷}} = \frac{(V_0 - V) \times c \times 0.03948}{m_0 \times 50/500} \times 100$$

$$= \frac{(V_0 - V) \times c \times 39.48}{m_0} \quad (3)$$

式中:

 V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; V ——测定样品消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL; c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; m_0 ——试样的质量, g;0.03948——与 1.00mL 硫代硫酸钠溶液 [$\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的亚磷酸根的质量, g。

4.2.6 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差值不大于0.10%。

4.3 羟基亚乙基二膦酸中磷酸含量的测定——磷钼酸喹啉重量法

4.3.1 方法提要

羟基亚乙基二膦酸中磷酸根离子，在酸性介质中和喹钼柠酮试剂生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀，经过过滤、洗涤、干燥后，称量所得的沉淀。

4.3.2 试剂和溶液

同4.1.2条。

4.3.3 仪器和设备

同4.1.3条。

4.3.4 分析步骤

4.3.4.1 试样溶液的制备

同4.1.4.1条。

4.3.4.2 测定磷酸

移取100.00mL试液于300mL三角烧杯中，加入10mL硝酸溶液、50mL喹钼柠酮溶液，盖上表面皿，置于近沸的恒温水浴或电热板上加热到 $90^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，保温10min以上取出冷却至室温。冷却过程中摇动3~4次。然后用预先于 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下恒重的坩埚式过滤器抽滤。用倾泻法洗涤6次，每次用水25~30mL，沉淀全部转移至坩埚式过滤器后，再用水洗涤4次，将坩埚式过滤器连同沉淀置于恒温干燥箱中，于 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥45min，取出冷却至室温，称量，直至恒重。

4.3.4.3 空白试验

按4.3.4.2进行空白试验，除试验溶液以同体积水代替外，其他操作步骤与试剂和测定时相同。

4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的磷酸(PO_4^{3-} 计)含量($X_{\text{正磷}}$)按式(4)计算：

$$X_{\text{正磷}} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.04292}{m_0 \times 100/500} \times 100 = \frac{(m_1 - m_2) \times 21.46}{m_0} \quad (4)$$

式中：

m_0 ——试样的质量，g；

m_1 ——测定样品时生成磷钼酸喹啉沉淀的质量，g；

m_2 ——空白试验时生成磷钼酸喹啉沉淀的质量，g；

0.04292——由磷钼酸喹啉质量换算成磷质量的系数。

4.3.6 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差值不大于0.03%。

4.4 pH值的测定

4.4.1 仪器和设备

4.4.1.1 酸度计：相对pH值精度 $\pm 0.02\text{pH}$ ；

4.4.1.2 磁力搅拌器；

4.4.1.3 玻璃电极；

4.4.1.4 甘汞电极。

4.4.2 分析步骤

4.4.2.1 试样溶液的制备

称量约1gHEDPA试样(精确至0.0002g)，置于烧杯中，加少量的水，全部转移到100mL容量瓶，用水稀释至刻度，摇匀。

SH 2604.01—2003

4.4.2.2 测定

将试样溶液倒入烧杯中，置于磁力搅拌器上，将甘汞电极和玻璃电极浸入被测溶液中，放入磁棒，在已经 pH 标准缓冲溶液定位的酸度计上搅拌，读出测定值。

4.5 密度的测定

4.5.1 密度计法

4.5.1.1 方法提要

由密度计在被测溶液中到达平衡状态时所浸没的深度读出该液体的密度。

4.5.1.2 仪器和设备

- a. 密度计：分度值为 0.001g/mL；
- b. 恒温水浴：可控制温度在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ；
- c. 温度计：分度为 0.1°C ；
- d. 玻璃量筒：250mL。

4.5.1.3 分析步骤

a. 在恒温(20°C)下的测定

将 HEDPA 试样注入清洁、干燥的量筒内，不得有气泡，将量筒置于 20°C 的恒温水浴中。待温度恒定后，将清洁干燥的密度计缓慢垂直地放入试样中，其下端应离筒底 2cm 以上，不能与筒壁接触，密度计的上端露在外面的部分所粘液体不得超过 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°C 时试样的密度。

b. 在常温下的测定

按上述操作(4.5.1.3a)在常温下进行。

4.5.1.4 结果的表示和计算

密度以每毫升的质量数表示。

a. 常温 $t(^{\circ}\text{C})$ 下测定试样的密度(ρ_t)按式(5)计算：

$$\rho_t = \rho + \rho \times \alpha \times (20 - t) \quad (5)$$

式中：

- ρ ——试样在 $t(^{\circ}\text{C})$ 时密度计读值， g/cm^3 ；
- α ——密度计的玻璃膨胀系数，一般可以取 0.000025；
- t ——测定时的温度， $^{\circ}\text{C}$ ；
- 20——密度计的标准温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

b. 常温 $t(^{\circ}\text{C})$ 试样的密度换算为 20°C 时的密度(ρ_{20})按式(6)计算：

$$\rho_{20} = \rho_t + k \times (t - 20) \quad (6)$$

式中：

- k ——试样密度的温度校正系数，可根据试样的实测求得。

4.6 钙螯合值的测定

4.6.1 方法提要

在有阻垢剂的溶液中，加入过量的碳酸根离子，在溶液的 pH 值为 11 时，慢慢加入钙标准溶液至溶液出现清晰、永久的轻微浑浊。

4.6.2 试剂和溶液

- 4.6.2.1 碳酸钠：20g/L；
- 4.6.2.2 氢氧化钠标准溶液：约 1mol/L。
- 4.6.2.3 钙标准滴定溶液：1mL 约含 10.0mgCa²⁺。
- 4.6.2.4 钙-羧酸指示剂：1.0g 钙-羧酸指示剂与 100g 氯化钠研磨，混匀。
- 4.6.2.5 氢氧化钾溶液：200g/L

a. 配置: 准确称取 27.7g 无水氯化钙(精确至 0.0002g)溶于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。或称准 44.1g 一水醋酸钙(精确至 0.0002g)溶于 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀备用。

b. 标定: 移取 5.00mL 钙标准溶液, 置于 250mL 锥形瓶中, 加 30mL 水, 5mL 氢氧化钾溶液, 约 0.1g 钙-羧酸指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定, 溶液由紫红色变为亮蓝色即为终点。

c. 计算:

以 mg/mL 表示的 Ca^{2+} 的浓度(c)按式(7)计算:

$$c = \frac{V \times c \times 0.0408 \times 10^3}{5} \quad (7)$$

式中:

V ——滴定中消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$C(\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$] 的实际浓度;

0.0408——与 1.00mL 乙二胺四乙酸二钠 [$C(\text{EDTA}) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的钙的质量。

4.6.3 仪器和设备

4.6.3.1 酸度计: 配有饱和甘汞参比电极和玻璃测量电极或复合电极。

4.6.3.2 电磁搅拌器

4.6.4 分析步骤

称取约 2g 试样(精确至 0.0002g)于 250mL 烧杯中, 加入 100mL 水, 置于电磁搅拌器上开动搅拌使样品溶解, 再加入 10mL 碳酸钠溶液, 用 $\text{pH} = 9.18$ 的标准缓冲溶液校正酸度计, 将电极插入上述溶液中, 用约 1mol/L 氢氧化钠标准溶液调节 pH 至 11, 将电极移出液面, 加水至烧杯 150mL 刻度处, 再将电极插入溶液中, 用钙标准滴定溶液滴定至出现清晰、永久的轻微浑浊。(在滴定过程中溶液的 pH 值控制在 11 左右)。

4.6.4.1 以 $\text{CaCO}_3\text{mg/g}$ 表示的钙螯合值(X)按式(8)计算:

$$X = \frac{2.5 \times c \times V}{m} \quad (8)$$

式中:

c ——钙标准滴定溶液的实际浓度, mg/mL;

V ——滴定时所消耗的钙标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

2.5——钙换算成碳酸钙的系数。

4.6.4.2 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 10mg/g。

5 标志、包装、运输、贮存

5.1 水处理剂羟基亚乙基二膦酸包装桶上应涂刷牢固的标志, 内容包括: 生产厂名、产品标准名称、商标、批号或生产日期、净重、厂址及 GB 191 规定的“向上”的标志。

5.2 每批出厂的水处理剂羟基亚乙基二膦酸应附有质量合格证, 内容包括: 生产厂名、产品标准名称、质量数据、商标、批号或生产日期、净重、产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

5.3 水处理剂羟基亚乙基二膦酸采用聚乙烯塑料桶包装, 每桶净重 25kg; 或采用铁塑桶包装, 每筒净重 200kg

5.4 运输时防止曝晒, 贮存在通风干燥的库房里。

5.5 水处理剂羟基亚乙基二膦酸的贮存期为十个月。