



中国石油化工集团公司 水处理药剂采购验收标准

SH 2604.11—2003

水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧酸丁烷

Water treatment chemicals—

2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid

2003-11-29 发布

2004-01-01 实施

中国石油化工集团公司 发布

SH 2604.11—2003

前 言

本标准提出了水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷(2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, 简称为 PBTCA)的质量检验方法。PBTCA 在高温、高硬度和高 pH 的水质条件下,具有优异的阻垢性能,不易形成难溶的有机膦酸钙垢,同时兼具良好的稳定锌作用。

本标准是 1998 年国内第一次制定,当时国内尚无统一标准。其中结构鉴定方法根据实验确定,并部分参考德国拜耳公司相关资料确定。理化指标及分析方法系根据实际样品测定结果,并参考国内生产企业的产品质量标准制订。

2003 年修改时,部分参考了国家化工行业标准指标,并根据这几年来实际检验样品的结果确定,与原标准相比部分质量指标有所提高,磷酸和亚磷酸含量控制更加合理。

本标准自实施之日起代替 SH 2604.11—1998 标准。

本标准由中国石油化工股份公司提出。

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:庞如振、金栋、樊大勇、张建枚、白桦、于丽华。

水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷

Water treatment chemicals—

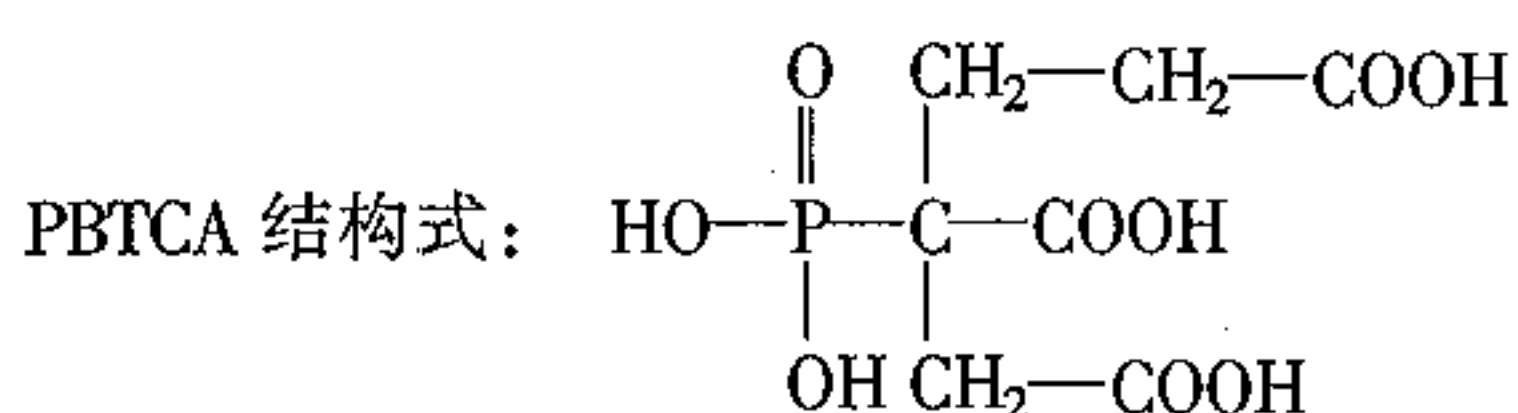
2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid

1 范围

本标准规定了水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷(PBTCA)的技术要求、采样、试验方法、以及标志、包装、运输和贮存。

该产品主要作为水处理中的阻垢分散剂使用。

PBTCA 分子式: $C_7H_{11}O_9P$



相对分子质量: 270.13

2 引用标准

下列标准包含的条文,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/T 191—1990 包装贮运图示标志

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 (neq ISO6353/1:1982) 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 (neq ISO6353/1:1982) 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 4472 化工产品密度、相对密度测定通则

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

3 要求

3.1 外观

无色或淡黄色透明液体。

3.2 性能

PBTCA 应符合表 1 中规定的各项技术指标。

表 1

指 标 名 称	指 标
活性组分, %	≥ 50.0
磷酸(以 PO_4^{3-} 计)含量, %	≤ 0.30
亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量, %	≤ 0.40
pH(1.0%水溶液)	≤ 2.0
密度(20℃), g/cm^3	≥ 1.28
PBTCA 纯度(占 ^{31}P 核磁总积分面积百分比), %	≥ 88.0

SH 2604.11—2003

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

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 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

4.1 活性组分的测定

4.1.1 方法提要

2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷中含有有机磷酸、正磷酸和亚磷酸。加入硫酸和分解剂加热分解或用微波消解仪分解,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、称重,计算总磷含量。减去正磷酸、亚磷酸相当的磷含量后计算出活性组分。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 硫酸:1+4 溶液

4.1.2.2 硝酸

4.1.2.3 硝酸:1+1 溶液

4.1.2.4 过硫酸钾

4.1.2.5 喹钼柠酮溶液

制备方法:

溶液 I:称取 70g 钼酸钠,溶于 150mL 水中。

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

溶液 III:量取 5mL 喹啉,溶于 35mL 硝酸和 100mL 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 24h,过滤。在滤液中加入 280mL 丙酮,用水稀释至 1000mL,混匀。贮于棕色瓶或聚乙烯瓶中。

4.1.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

4.1.3.1 坩埚式过滤器:滤板孔径 5~15 μ m。

4.1.3.2 微波消解仪:美国 CEM2100 或相应仪器。

4.1.4 分析步骤

4.1.4.1 试液的制备

称取约 5g 试样(精确至 0.0002g),加水溶解。全部转移至 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此为试液 A,供测定活性组分、正磷酸、亚磷酸含量用。

4.1.4.2 测定

A)常规消解方法:移取 10.00mL 试液 A,置于 400mL 高型烧杯中。加入 10mL 硫酸溶液,0.5~0.7g 过硫酸钾,盖上表面皿,置于可控电炉上缓慢加热至浓厚白烟几乎赶尽。溶液呈粘稠状,仔细观察刚有细微结晶出现时,即取下冷却(分解全过程约为 30min)。加入 100mL 水,加热,待结晶溶解后,稍冷,加入 15mL 硝酸溶液、50mL 喹钼柠酮溶液。盖上表面皿,煮沸 1min,冷却至室温。冷却过程中摇动 3~4 次。

用预先于 180 $^{\circ}$ C \pm 5 $^{\circ}$ C 下恒重的坩埚式过滤器以倾析法过滤。在烧杯中洗涤沉淀三次,每次用水 15mL,将沉淀全部转移至坩埚式过滤器中,继续用水洗涤,所用洗涤水共约 150mL。于 180 $^{\circ}$ C \pm 5 $^{\circ}$ C 下干燥 45min,在干燥器冷却,称量,直至恒重。

B)微波消解方法:移取 10.00mL 试液,置于仪器自备 300mL 高压聚四氟乙烯消解瓶中,加入 1g 过硫酸钾,并用少量蒸馏水冲洗,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。

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),

洗涤液倒入三角烧杯中,加入 15mL 硝酸溶液、50mL 喹钼柠酮溶液,……(以下操作同 A)。

同时做空白实验。

表 2

Stage(阶段)	1	2
Power(功率), %	20	80
PSI(压力)	15	18
Time(时间), min	5	15
TAP(温度)	100	100
FAN(排风)	100	100

4.1.5 表分析结果的表述

以质量分数表示的总磷含量($X_{\text{总磷}}$)按式(1)计算:

$$X_{\text{总磷}} = \frac{m_1 \times 0.0140}{m_0 \times 10/500} \times 100 = \frac{70m_1}{m_0} \quad (1)$$

式中:

m_0 ——试样的质量, g;

m_1 ——磷钼酸喹啉沉淀的质量, g;

0.0140——由磷钼酸喹啉换算成磷的系数。

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

$$X_{\text{活性组分}} = (X_{\text{总磷}} - X_{\text{正磷}} \times 0.326 - X_{\text{亚磷}} \times 0.392) \times 8.71 \quad (2)$$

式中:

$X_{\text{总磷}}$ ——总磷含量;

$X_{\text{正磷}}$ ——4.2 条测得的磷酸(以 PO_4^{3-} 计)含量;

$X_{\text{亚磷}}$ ——4.3 条测得的亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量,

0.326——磷酸根换算成磷的系数;

0.392——亚磷酸根换算成磷的系数;

8.71——磷换算成活性组分($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_9\text{P}$)的系数。

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 磷酸含量的测定

4.2.1 方法提要

在酸性条件下,正磷酸和钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸,用抗坏血酸还原成磷钼蓝,使用分光光度计,于最大吸收波长(710nm)处测定吸光度。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 抗坏血酸: 20g/L 溶液。

称取 10g 抗坏血酸溶于约 50mL 水中,加入 0.20g 乙二胺四乙酸二钠及 8mL 甲酸,用水稀释至 500mL,混匀。贮存于棕色瓶中,保存期 15 天。

4.2.2.2 钼酸铵: 26g/L 溶液。

称取 13g 钼酸铵溶于 200mL 水中,加入 0.5g 酒石酸锑钾和 120mL 浓硫酸。冷却后稀释至 500mL,混匀。贮存于棕色瓶中。冷藏保存,保存期 15 天。

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

按 GB/T 602 配制后,用移液管移取 20.00mL,置于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

SH 2604.11—2003

注意：此溶液用时现配。

4.2.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

4.2.3.1 分光光度计：带有厚度为1cm的吸收池。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 工作曲线的绘制

在6个50mL容量瓶中，分别加入0.00(试剂空白溶液)、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00mL磷酸盐标准溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置10min。

使用分光光度计，用1cm吸收池，在710nm波长处，以水为参比测定吸光度。

从每个标准参比溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度，以磷酸根含量(mg)为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

4.2.4.2 测定

用移液管移取5.00mL试液A，置于50mL容量瓶中，加水至约25mL。在另一个50mL容量瓶中加入25mL水作为空白试液。各加入2.0mL钼酸铵溶液、3.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，在25~30℃下放置10min。

使用分光光度计，用1cm的吸收池，在710nm波长处，以水为参比测定吸光度。

4.2.5 分析结果的表述

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

$$X_{\text{正磷}} = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times \frac{5}{500}} \times 100 = \frac{10(m_1 - m_0)}{m} \quad (3)$$

式中：

m_1 ——根据测得的试液吸光度从工作曲线上查出的磷酸根的质量，mg；

m_0 ——根据测得的空白试液吸光度从工作曲线上查出的磷酸根的质量，mg；

m ——试样的质量，g。

4.2.6 允许差

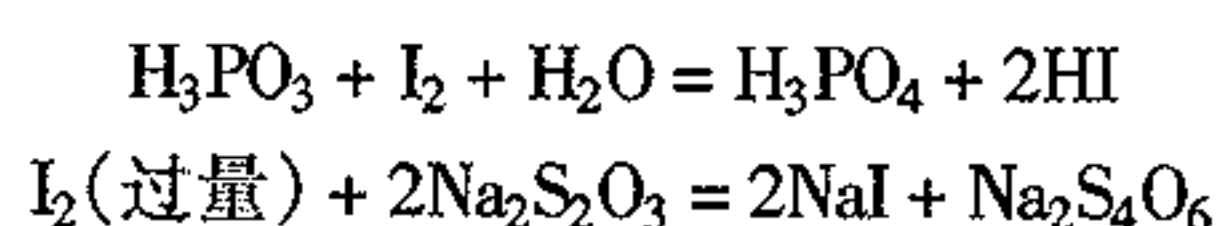
取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值大于0.05%。

4.3 亚磷酸含量的测定

4.3.1 方法提要

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

反应式：



4.3.2 试剂和材料

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

4.3.2.2 硫酸：1+3溶液。

4.3.2.3 硫代硫酸钠： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约0.1mol/L标准溶液。

4.3.2.4 碘： $c(1/2\text{I}_2)$ 约0.1mol/L溶液。

4.3.2.5 可溶性淀粉：10g/L溶液。

4.3.3 仪器和设备

一般实验室用仪器和

4.3.3.1 棕色酸式滴定管：50mL。

4.3.3.2 碘量瓶：250mL。

4.3.3.3 棕色试剂瓶。

4.3.4 分析步骤

移取 50.00mL 试液 A，置于 250mL 碘量瓶中，加入 12mL 饱和五硼酸铵溶液，用移液管加入 25.00mL 碘溶液，立即盖好瓶塞，于暗处放置 10~15min。加入 15mL 硫酸溶液，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，溶液呈浅黄色时，加入 1~2mL 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失即为终点。

以 50mL 水代替试液，加入相同体积的所有试剂，按相同的步骤进行空白试验。

4.3.5 分析结果的表述

以质量分数表示的亚磷酸(PO_3^{3-} 计)含量($X_{\text{亚磷}}$)按式(4)计算：

$$X_{\text{亚磷}} = \frac{(V_0 - V) \cdot c \times 0.03948}{m_0 \times 50/500} \times 100 = \frac{(V_0 - V) \cdot c \times 39.48}{m_0} \quad (4)$$

式中：

V_0 ——空白试验时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；

V ——滴定试验时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实际浓度，mol/L；

m_0 ——试样的质量，g；

0.03948——与 1.00mL 硫代硫酸钠溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的亚磷酸根的质量。

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，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

4.4 pH 值的测定

4.4.1 仪器、设备

一般实验室用仪器和

4.4.1.1 酸度计：精度 $\pm 0.02\text{pH}$ 单位，配有饱和甘汞参比电极、玻璃测量电极或复合电极。

4.4.1.2 磁力搅拌器。

4.4.1.3 标准缓冲溶液： $\text{pH} \approx 4.0$ 。

4.4.2 分析步骤

4.4.2.1 试液的制备

称取 $1.00\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 试样，全部转移到 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.4.2.2 测定

将试液倒入清洁、干燥的 100mL 烧杯中，置于磁力搅拌器上，放入磁力搅拌棒将电极浸入溶液中，启动搅拌。在已经标准缓冲溶液定位的酸度计上读出 pH 值。

4.4.3 允许差

取其算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之差不大于 0.05pH 单位。

4.5 密度的测定

4.5.1 仪器、设备

4.5.1.1 密度计：分度值为 0.001g/cm^3 。

4.5.1.2 恒温水浴：温度可控制在 $20.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

4.5.1.3 玻璃量筒：250mL。

4.5.1.4 温度计： $0 \sim 50^\circ\text{C}$ ，分度值为 0.1°C 。

4.5.2 分析步骤

将试样注入清洁、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，不得与筒壁接触。密度计的上端露在液面外的部分所沾液体不得超过 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 试样的密度。

SH 2604.11—2003

4.6 结构的鉴别

4.6.1 方法提要

2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷中每一个碳原子在 ^{13}C 核磁共振谱图上都有特定的化学位移,并且其谱图与其他水处理剂不相同,其特征化学位移如表2,特征谱图参见附录1。

表2

化学位移 δ , ppm	归 属
-27, -31, -37	3个亚甲基碳
-50 双峰	与P相连的季碳
175-179	羧基碳

如果试样的谱图与附录1完全吻合,则可以基本认定该试样是2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷。

4.6.2 仪器、设备

4.6.2.1 核磁共振仪(频率60MHz以上),带有可进行傅立叶变换数据处理专用微机。

4.6.2.2 样品管:外径10mm,长度约18cm。

4.6.3 试剂及材料

4.6.3.1 二氧六环($\delta_0 = 67.4$)

4.6.3.2 重水

4.6.4 分析步骤

直接将试样原液移入核磁共振测定专用样品管中,再加入封有重水的毛细管供锁场用。在宽带去偶、脉冲间隔为3s的条件下进行定性测定。定标采用二氧六环间接标准($\delta_0 = 67.8$)。试样的谱图应与附录A图同。

4.7 纯度的测定

4.7.1 方法提要

2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷中含有一个P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P原子出峰位置有所不同。采用 ^{31}P 核磁共振方法,计算PBTCA上P原子的积分面积占全部P原子积分面积的百分数,此百分数即是PBTCA的纯度。2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷中P原子的化学位移和积分面积百分数应符合表3的要求,其典型谱图参见附录2。

表3

化学位移 δ , ppm	归 属	积分面积(区间)	面积百分数, %
-20.3	PBTCA上的P原子	A_x	>80
其他位置	试样中的杂质P原子		

4.7.2 仪器、设备

4.7.2.1 核磁共振仪(频率60MHz以上),带有可进行傅立叶变换数据处理专用微机。

4.7.2.2 样品管:外径10mm,长度约20cm。

4.7.3 试剂及材料

4.7.3.1 磷酸:浓度85%。

4.7.3.2 重水。

4.7.4 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,85%磷酸作基准(外标, $\delta_0 = 0\text{ppm}$)条件下进行定量测定。FID信号不加窗函数(LB=0)。当主峰(PBTCA)高度大于30cm时,基峰座(峰低宽)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,可以不去修正他们对主峰的影响,否则须从主峰值

中扣除这些杂质峰的影响。

4.7.5 分析结果的表述

PBTCA 纯度(以 P 原子计的摩尔分数) X_5 按式(5)计算:

$$X_5 = \frac{A_X}{A_I} \times 100 \quad (5)$$

式中:

A_X ——PBTCA 峰($\delta = 20.3\text{ppm}$)积分面积;

A_I ——磷谱中全部峰积分面积总和。

通过核磁共振分析,试样的结构和纯度都符合本标准的要求,则可以确认该试样为 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷,可作为检验 PBTCA 的仲裁方法。

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,应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定逐批检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准要求。

5.2 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的产品进行验收。

5.3 按 GB/T 6678 第 6.6 条的规定确定采样单元数。

采样时先充分搅拌,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 1000mL。充分混匀,分装入两个清洁、干燥、带磨口塞的瓶中,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。

5.4 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检验。检验结果有一项不符合本标准要求时,整批产品不能验收。

5.5 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。

5.6 当供需双方对产品质量发生异议时,按照《中华人民共和国质量法》的规定办理。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷的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、产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

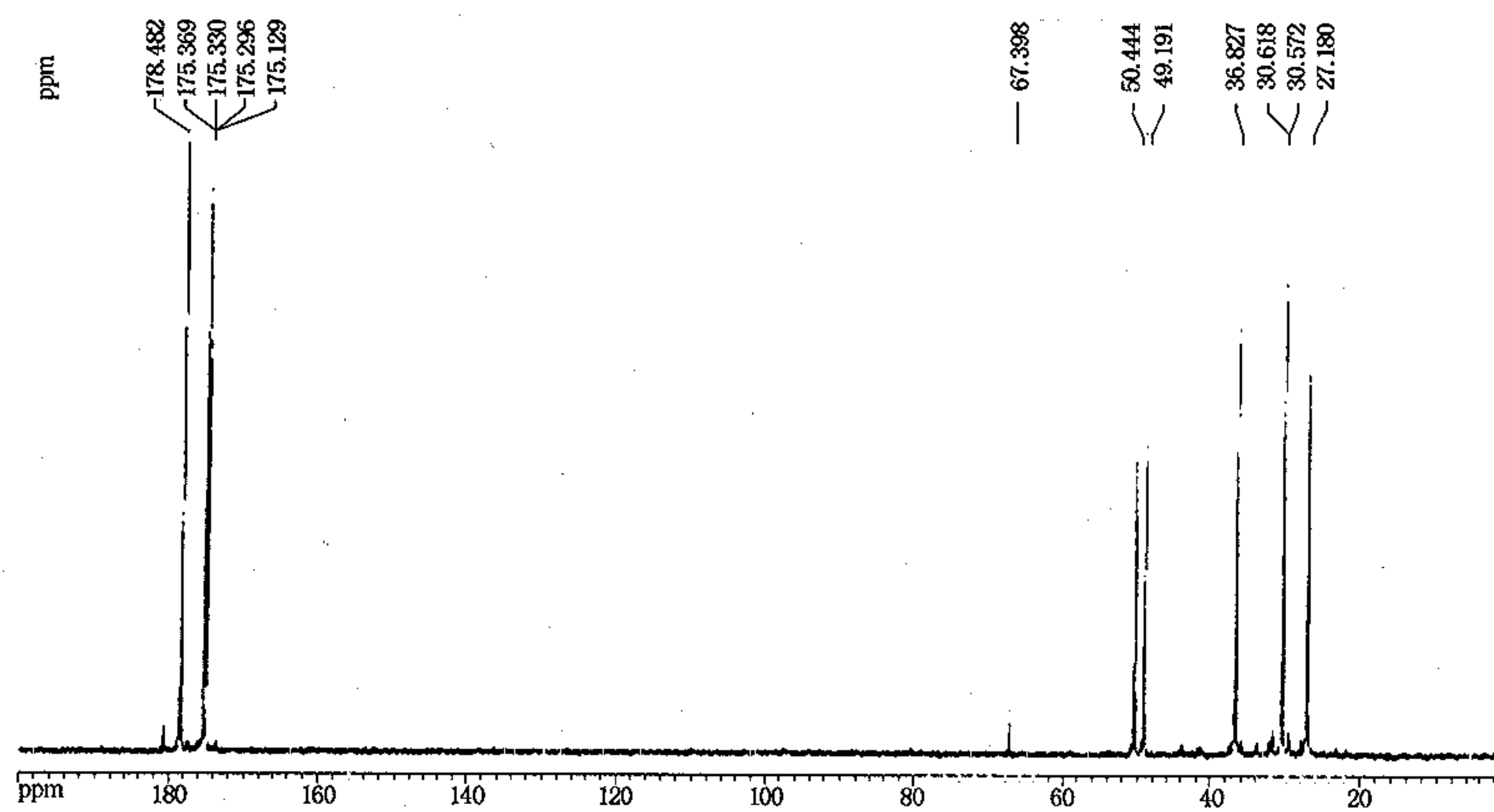
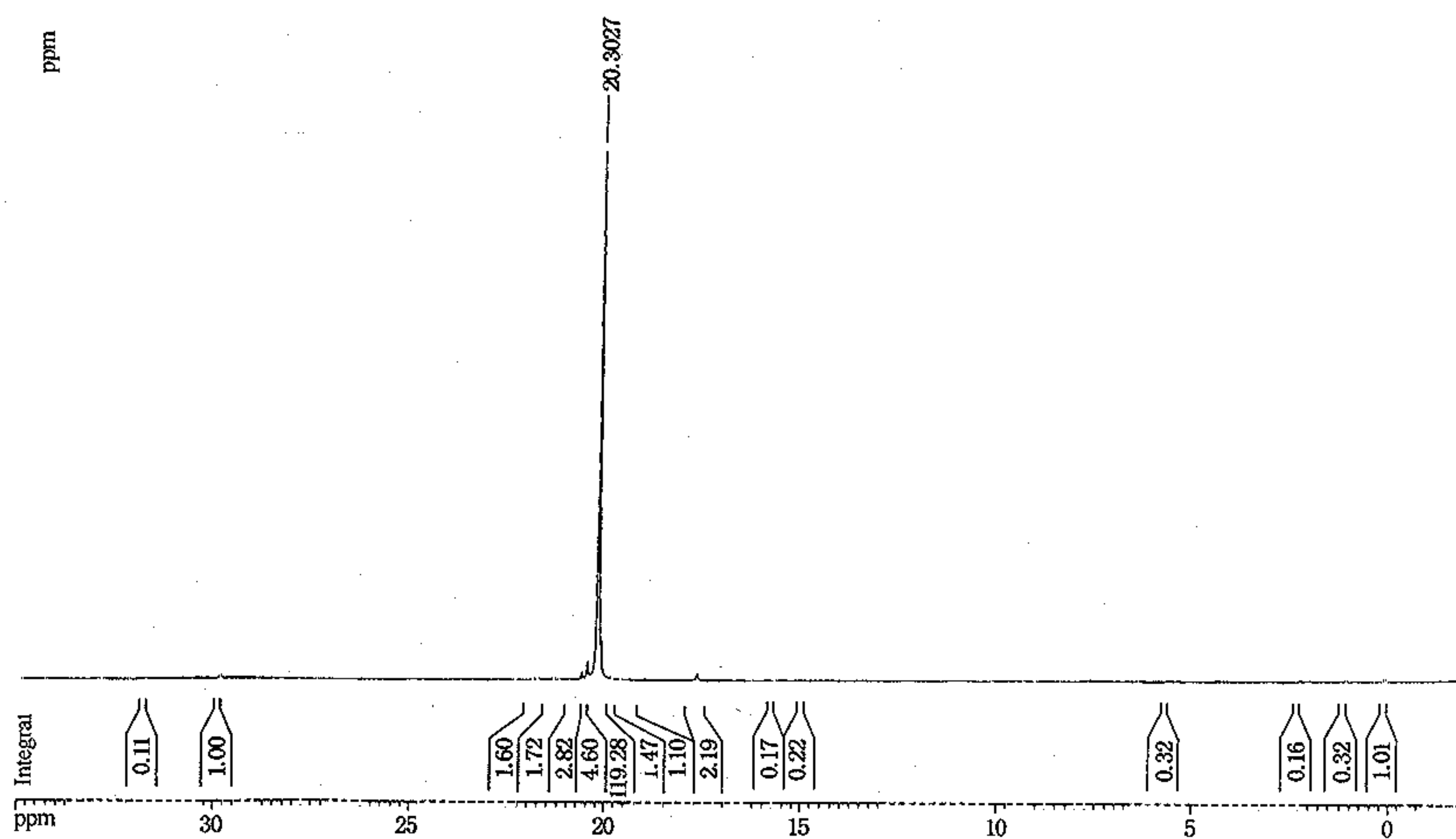
6.2 每批出厂的水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷应附有质量合格证,内容包括:生产厂名、产品标准名称、商标、批号或生产日期、净重、产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

6.3 水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷采用聚乙烯塑料桶包装,每桶净重 25kg;或采用铁塑桶包装,每桶净重 200kg。

6.4 运输时防止曝晒,贮存在通风干燥的库房里。

6.5 水处理药剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷的贮存期为十个月。

SH 2604.11—2003

附录1 2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷¹³C 标准核磁共振谱图2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷¹³C 标准核磁共振谱图附录2 2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷³¹P 核磁共振典型谱图2-磷酸基-1,2,4-三羧基丁烷³¹P 核磁共振典型谱图