

## 前 言

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

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

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:南京化工学院武进市水质稳定剂厂、中国石油化工集团公司水处理技术服务  
中心、武进精细化工厂、常州江海化工厂、武进市同德化工厂。

本标准主要起草人:常春华、王京、汤建元、徐群、顾青君、陈文闯。

中华人民共和国化工行业标准

水处理剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷

HG/T 3662—2000

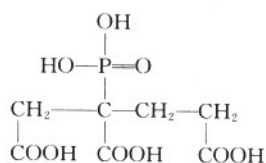
Water treatment chemicals—2-Phosphonobutane-  
1,2,4-tricarboxylic acid

1 范围

本标准规定了水处理剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷(PBTC)的要求、试验方法和检验规则以及标志、包装、运输和贮存。

该产品主要用作工业水处理中的阻垢剂。

结构式：



相对分子质量：270.13(按 1995 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为本标准的条文。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(neq ISO 6353-1 : 1982)

GB/T 603—1988 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—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(neq ISO 3696 : 1987)

3 要求

3.1 外观:无色至淡黄色透明液体。

3.2 水处理剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷应符合表 1 要求。

国家石油和化学工业局 2000-05-23 批准

2000-12-01 实施

表 1

| 项 目                              |        | 指 标     |         |
|----------------------------------|--------|---------|---------|
|                                  |        | 一等品     | 合格品     |
| 活性组分(PBTC), %                    | $\geq$ | 50.0    | 50.0    |
| 磷酸(以 $\text{PO}_4^{3-}$ 计)含量, %  | $\leq$ | 0.20    | 0.50    |
| 亚磷酸(以 $\text{PO}_3^{3-}$ 计)含量, % | $\leq$ | 0.50    | 0.80    |
| pH 值(1%水溶液)                      |        | 1.5~2.0 | 1.5~2.0 |
| 密度(20℃), $\text{g/cm}^3$         | $\geq$ | 1.270   | 1.270   |

#### 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。

试验中所需要标准溶液、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规定制备。

##### 4.1 鉴别

##### 4.1.1 方法提要

2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷中的每一个碳原子在 $^{13}\text{C}$ 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A图A1。

表 2

| 化学位移 $\delta$               | 归 属       |
|-----------------------------|-----------|
| $\sim 27, \sim 31, \sim 37$ | 3个亚甲基碳    |
| $\sim 50$ 双峰                | 与磷原子相连的季碳 |
| 175~179                     | 羧基碳       |

2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷含有一个磷原子,它在 $^{31}\text{P}$ 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3要求,特征谱图参见附录A图A2。

表 3

| 化学位移 $\delta$ | 归 属        | 积分面积  | 面积百分数, % |
|---------------|------------|-------|----------|
| $\sim 21$     | PBTC 上的磷原子 | $A_x$ | $>85$    |
| 其他位移          | 试样中的杂质磷原子  |       |          |

##### 4.1.2 试剂及材料

##### 4.1.2.1 二氧六环;

##### 4.1.2.2 重水;

##### 4.1.2.3 磷酸。

##### 4.1.3 仪器、设备

##### 4.1.3.1 傅利叶变换核磁共振仪:频率60 MHz以上。

##### 4.1.3.2 样品管:外径5 mm,长度约18 cm 管测碳谱用;外径10 mm,长度约20 cm 管,测磷谱用。

##### 4.1.4 分析步骤

4.1.4.1 碳谱: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3 s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A1吻合。

4.1.4.2 磷谱:直接用原液测定,重水锁场。在反门控去偶、脉冲间隔为30 s,85%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(PBTC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。

积分面积百分数( $X_0$ )按式(1)计算:

$$X_0 = \frac{A_x}{A_T} \times 100 \quad (1)$$

式中:  $A_x$ —— $\delta=21$  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A图A2吻合,积分面积百分数应大于85%。

## 4.2 活性组分的测定

### 4.2.1 重量法(仲裁法)

#### 4.2.1.1 方法提要

2-膦酰基-1,2,4-三羧基丁烷以及其中所含有的正磷酸和亚磷酸,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、亚磷酸相当的磷含量后计算出活性组分。

#### 4.2.1.2 试剂和材料

##### 4.2.1.2.1 硫酸溶液(1+4)。

##### 4.2.1.2.2 硝酸。

##### 4.2.1.2.3 硝酸溶液(1+1)。

##### 4.2.1.2.4 过硫酸钾。

##### 4.2.1.2.5 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(4.2.1.2.2)和150 mL 水的混合液中。

溶液 III:量取5 mL 喹啉,溶于35 mL 硝酸(4.2.1.2.2)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,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。

#### 4.2.1.3 仪器、设备

一般实验室仪器和坩埚式过滤器:滤板孔径 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

#### 4.2.1.4 分析步骤

##### 4.2.1.4.1 试液的制备

称取约4 g 试样(精确至0.000 2 g),加水溶解。全部转移至500 mL 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。

##### 4.2.1.4.2 测定

移取10.00 mL 试液 A,置于400 mL 高型烧杯中。加入10 mL 硫酸溶液、0.5 g~0.7 g 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(分解的全过程约为30 min。前20 min 盖表面皿,后10 min 取下表面皿)。加入100 mL 水,加热,待结晶溶解后,稍冷,加入15 mL 硝酸溶液(4.2.1.2.3)、50 mL 喹钼柠酮溶液。盖上表面皿,置于沸水浴中,放置30 min。冷却至室温。冷却过程中摇动3~4次。

用预先于 $(180\pm 5)^\circ\text{C}$ 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 $(180\pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥

45 min, 在干燥器冷却, 称量, 直至恒重。

#### 4.2.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的总磷含量( $X_1$ )按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{m_1 \times 0.0140}{m_0 \times 10/500} \times 100 = \frac{70m_1}{m_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $m_0$ ——试样质量, 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。

以质量百分数表示的活性组分(PBTC)( $X_2$ )按式(3)计算:

$$X_2 = (X_1 - X_3) \times 0.326 - X_4 \times 0.392 \times 8.71 \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $X_1$ ——总磷含量;

$X_3$ ——4.3测得的磷酸(以 $\text{PO}_4^{3-}$ 计)含量;

0.326——磷酸根换算成磷的系数;

$X_4$ ——4.4测得的亚磷酸(以 $\text{PO}_3^{3-}$ 计)含量;

0.392——亚磷酸根换算成磷的系数;

8.71——磷换算成活性组分(PBTC)的系数。

#### 4.2.1.6 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%。

### 4.2.2 容量法

#### 4.2.2.1 方法提要

2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷为有机多元弱酸, 以酚酞为指示剂(终点pH8~9), 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。此时, 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷的反应为四元酸反应, 试样中所含的正磷酸、亚磷酸的反应为二元酸反应。

#### 4.2.2.2 试剂和材料

4.2.2.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液:  $c(\text{NaOH})$ 约0.5 mol/L。

4.2.2.2.2 酚酞指示剂: 10 g/L。

#### 4.2.2.3 分析步骤

称取1.5 g~2.0 g 试样(精确至0.000 2g), 置于250 mL 锥形瓶中, 加水至100 mL。加2滴酚酞指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色即为终点。

#### 4.2.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的活性组分(PBTC)含量( $X_2$ )按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.06753}{m} \times 100 - 1.422X_3 - 1.710X_4 \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$V$ ——滴定中消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

0.06753——与1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液[ $c(\text{NaOH})=1.000$  mol/L]相当的以克表示的PBTC的质量;

$X_3$ ——4.3测得的磷酸(以 $\text{PO}_4^{3-}$ 计)含量;

1.422——酸碱滴定中磷酸根换算成PBTC的系数;

$X_4$ ——4.4测得的亚磷酸(以 $\text{PO}_3^{3-}$ 计)含量;

1.710——酸碱滴定中亚磷酸根换算成PBTC的系数。

#### 4.2.2.5 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%。

## 4.3 磷酸含量的测定

## 4.3.1 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(710 nm)处测定吸光度。

## 4.3.2 试剂和材料

## 4.3.2.1 抗坏血酸溶液:20 g/L。

称取10 g 抗坏血酸溶于约50 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,保存期15 d。

## 4.3.2.2 钼酸铵溶液:26 g/L。

称取13 g 钼酸铵溶于200 mL 水中,加入0.5 g 酒石酸锑钾和120 mL 浓硫酸。冷却后用水稀释至500 mL,混匀。贮存于棕色瓶中。保存期2个月。

4.3.2.3 磷酸盐标准溶液:1 mL 含有0.02 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

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

## 4.3.3 仪器、设备

一般实验室仪器和

分光光度计:带有厚度为1 cm 的吸收池。

## 4.3.4 分析步骤

## 4.3.4.1 工作曲线的绘制

在6个50 mL 容量瓶中,分别加入0 mL(试剂空白溶液)、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 磷酸盐标准溶液。分别加水至约25 mL,各加2.0 mL 钼酸铵溶液、3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,室温放置10 min。

使用分光光度计,用1 cm 吸收池,在710 nm 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。

## 4.3.4.2 测定

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

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

## 4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的磷酸(以 $\text{PO}_4^{3-}$ 计)含量( $X_3$ )按式(5)计算:

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times \frac{5}{500}} \times 100 = \frac{10 \times (m_1 - m_0)}{m} \dots\dots\dots (5)$$

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量,mg;

$m$ ——试样质量,g。

## 4.3.6 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0.05%。

## 4.4 亚磷酸含量的测定

## 4.4.1 方法提要

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

的碘。

#### 4.4.2 试剂和材料

4.4.2.1 五硼酸铵( $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )饱和溶液。

4.4.2.2 硫酸溶液:1+3。

4.4.2.3 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。

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

4.4.2.5 可溶性淀粉溶液:10 g/L。

#### 4.4.3 分析步骤

移取100 mL试液A,置于500 mL碘量瓶中,加入25 mL饱和五硼酸铵溶液。用移液管加入25.00 mL碘溶液,立即盖好瓶塞,于暗处放置10 min~15 min。加入15 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1 mL~2 mL淀粉指示液,继续滴定至蓝色消失即为终点。

以100 mL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。

#### 4.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的亚磷酸(以 $\text{PO}_3^{3-}$ 计)含量( $X_4$ )按式(6)计算:

$$X_4 = \frac{(V_0 - V)c \times 0.0395}{m \times \frac{100}{500}} \times 100$$

$$= \frac{(V_0 - V)c \times 19.75}{m} \dots\dots\dots (6)$$

式中: $V_0$ ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

$V$ ——试液滴定消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

$m$ ——试样质量,g;

0.0395——与1.00 mL硫代硫酸钠标准滴定溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}]$ 相当的以克表示的亚磷酸根的质量。

#### 4.4.5 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%。

#### 4.5 pH值的测定

##### 4.5.1 仪器、设备

酸度计:精度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。

##### 4.5.2 分析步骤

称取 $(1.00 \pm 0.01)$ g试样,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,置于电磁搅拌器上,将电极浸入溶液中,开动搅拌。在已定位的酸度计上读出pH值。

#### 4.6 密度的测定

##### 4.6.1 仪器、设备

4.6.1.1 密度计:分度值为0.001 g/cm<sup>3</sup>。

4.6.1.2 恒温水浴:可控制在 $(20 \pm 0.1)$ ℃。

4.6.1.3 玻璃量筒:250 mL。

4.6.1.4 温度计:0~50℃。分度值为0.1℃。

##### 4.6.2 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℃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℃试样的密度。

## 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 每批产品应不超过10 t。

5.4 按GB/T 6678 6.6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1 000 mL。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。

5.5 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,整批产品不能验收。

5.6 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。

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

## 6 标志、包装、运输、贮存

6.1 水处理剂 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、产品名称、等级、商标、批号或生产日期、净含量、厂址及GB 191规定的“向上”标志。

6.2 每批出厂的水处理剂 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、产品名称、等级、商标、批号或生产日期、净含量产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

6.3 水处理剂 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25 kg或采用铁塑桶包装,每桶净重200 kg。

6.4 运输时防止曝晒,贮存在通风干燥的库房内。

6.5 水处理剂 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷的贮存期为一年。

附录 A

(标准的附录)

2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷核磁共振谱图

A1 2-膦酸基-1,2,4-三羧基丁烷<sup>13</sup>C 核磁共振谱图(图 A1)

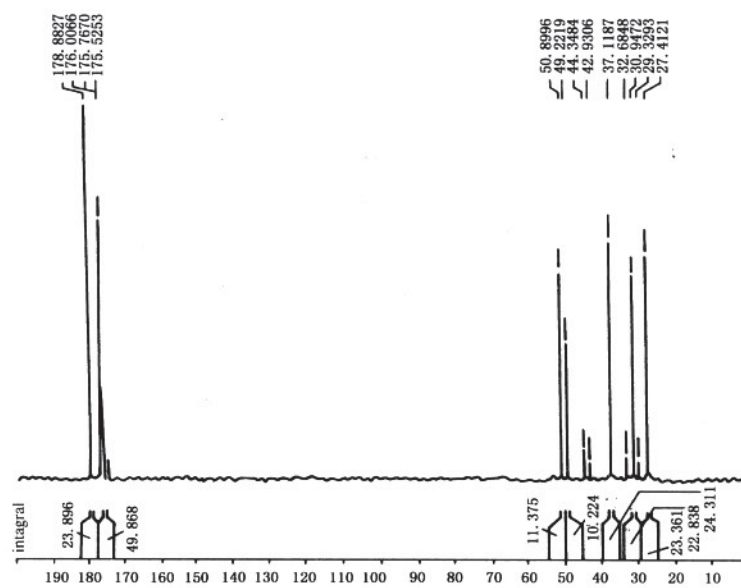


图 A1

