

ICS 71.100.99

G 77

备案号:20497—2007

HG/T

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3926—2007

水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸(HPAA)

Water treatment chemicals: 2-Hydroxyphosphonoacetic acid

2007-04-13 发布

2007-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准依据国内企业的生产现状及使用要求而订。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中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(SAC/TC 63/SC 5)归口。

本标准负责起草单位:江阴康爱特化工有限公司、常州市科威化工有限公司、常州江海化工有限公司、常州市武进精细化工厂有限公司、天津化工研究设计院、山东省泰和水处理有限公司、常州姚氏同德化工有限公司。

本标准主要起草人:颜正兴、白莹、袁丽娟、赵荣明、谈菊翰、王忠英、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/SC 5)负责解释。

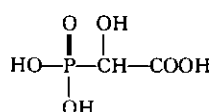
水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸(HPAA)

1 范围

本标准规定了 2-羟基膦酰基乙酸的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、标签和包装。

本标准主要适用于以乙醛酸、甲醛、 PCl_3 为主合成的 2-羟基膦酰基乙酸。该产品主要作为水处理中的缓蚀阻垢剂用。

结构式：



分子式： $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{P}$

相对分子质量：156.03(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(GB/T 602—2002, 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(GB/T 603—2002, 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(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696 : 1987)

3 要求

3.1 外观为暗棕色液体。

3.2 水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标
固体含量/%	≥ 50.0
有机磷(以 PO_4^{3-} 计)/%	≥ 25.0
磷酸(以 PO_4^{3-} 计)/%	≤ 1.5
亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)/%	≤ 3.0
密度(20℃)/(g/cm ³)	≥ 1.30
pH 值(10 g/L 水溶液)	≤ 3.0

4 试验方法

本标准所用试剂和水,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、制剂及制品,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 鉴别

4.1.1 方法提要

2-羟基膦酰基乙酸含有一个磷原子,它在³¹P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2要求,特征谱图参见附录A图A.1。

表2 要求

化学位移 δ	归属	积分面积	面积百分数/%
~14	HPAA 上的磷原子	A_X	≥ 80
其他位移	试样中的杂质磷原子		

4.1.2 试剂和材料

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 300 MHz 以上。

4.1.3.2 样品管:外径 10 mm,长度约 20 cm 管。

4.1.4 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 30 s,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(HPAA 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(1)计算:

$$w_0 = \frac{A_X}{A_T} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

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 A 图 A.1 吻合,积分面积应大于 85 %。

4.2 固体含量的测定

4.2.1 方法提要

在一定温度下,将试样置于电热干燥箱内烘干。

4.2.2 仪器和设备

一般实验室仪器和

称量瓶: d 60 mm $\times$ 30 mm。

4.2.3 分析步骤

用预先于(120 $\pm$ 2)℃干燥至恒重的称量瓶,称取约1.0 g试样,精确至0.2 mg,小心摇动使试样自然流动,于瓶底形成一层均匀的薄膜。然后放入电热干燥箱中,从室温开始加热,于(120 $\pm$ 2)℃干燥4 h,称量。

4.2.4 结果计算

固体含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_2 ——干燥后的试样与称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

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0.30%。不同试验室测定结果之差值不大于0.50%。

4.3 有机磷含量的测定

4.3.1 方法提要

在酸性介质条件下,有机磷酸盐经过硫酸钾分解成正磷,利用钼酸铵、酒石酸锑钾和正磷反应生成黄色的磷钼杂多酸络合物,用抗坏血酸还原成锑磷钼蓝,使用分光光度计,于最大吸收波长(710 nm)处测定吸光度。得出总磷含量。减去正磷酸、亚磷酸的含量后得出有机磷含量。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 甲酸。

4.3.2.2 钼酸铵。

4.3.2.3 抗坏血酸。

4.3.2.4 磷酸二氢钾。

4.3.2.5 酒石酸锑钾。

4.3.2.6 乙二胺四乙酸二钠。

4.3.2.7 硫酸溶液:1+35。

4.3.2.8 过硫酸钾溶液:40 g/L。

4.3.2.9 钼酸铵溶液:6 g/L。

称取3 g钼酸铵溶于200 mL水中,加入0.1 g酒石酸锑钾和42 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15天。

4.3.2.10 抗坏血酸溶液:17.6 g/L。

称取8.8 g抗坏血酸溶于约50 mL水中,加入0.10 g乙二胺四乙酸二钠及4 mL甲酸,用水稀释至500 mL,混匀。贮存于棕色瓶中,保存期15天。

4.3.2.11 磷酸盐标准溶液:1 mL含有0.02 mgPO₄³⁻。

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 校准曲线的绘制

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 5.0 mL 钼酸铵溶液、3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 10min。使用分光光度计,用 1 cm 吸收池,在 710 nm 波长处,以试剂空白调零测其吸光度。以磷酸根含量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

4.3.4.2 试样溶液的制备

称取 1.0 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 1 000 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试液 A。移取 10.00 mL 试液 A 于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试液 B。

4.3.4.3 测定

移取试液 B 10.00 mL 于 100 mL 锥形瓶中。加 1 mL 硫酸溶液、5 mL 过硫酸钾溶液,加水至约 40 mL 加热煮沸 30min~40min 至近干,取下冷却至室温,转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 钼酸铵溶液、3.0 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 10min。使用分光光度计,用 1 cm 吸收池,在 710 nm 波长处,以试剂空白调零测定吸光度。

4.3.5 结果计算

总磷(以 PO_4^{3-} 计)含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (10/1\,000) \times (10/500)} \times 100 \quad (3)$$

式中:

m_1 ——根据测得的试液吸光度从校准曲线上查出的磷酸根的量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

有机磷(以 PO_4^{3-} 计)含量以质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_3 = w_2 - w_4 - 1.203w_5 \quad (4)$$

式中:

w_2 ——总磷的质量分数的数值;

w_4 ——磷酸盐的质量分数的数值;

w_5 ——亚磷酸盐的质量分数的数值。

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 0.5 %。

4.4 磷酸盐含量的测定

4.4.1 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,用 1 cm 吸收池,在 710 nm 波长处,以试剂空白调零测定吸光度。

4.4.2 试剂和材料

4.4.2.1 甲酸。

4.4.2.2 钼酸铵。

4.4.2.3 抗坏血酸。

4.4.2.4 磷酸二氢钾。

4.4.2.5 酒石酸锑钾。

4.4.2.6 乙二胺四乙酸二钠。

4.4.2.7 钼酸铵溶液:6 g/L。

同“4.3.2.9”。

4.4.2.8 抗坏血酸溶液:17.6 g/L。

同“4.3.2.10”。

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

同“4.3.2.11”。

4.4.3 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。

4.4.4 分析步骤

移取试液 A 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,以下按“4.3.4.3”中“加入 5.0 mL 钼酸铵溶液……”操作。

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(5)计算:

$$w_4 = \frac{m_2 \times 10^{-3}}{m \times (5/1\ 000)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_2 ——根据测得的试液 A 的吸光度从校准曲线上查出的磷酸根的量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.4.6 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 0.1 %。

4.5 亚磷酸盐含量的测定

4.5.1 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。

4.5.2 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(25℃)。

4.5.2.2 硫酸溶液:1+3。

4.5.2.3 氢氧化钠溶液:40 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 淀粉指示液:10 g/L。

4.5.3 分析步骤

移取 25.00 mL 试液 A 于 250 mL 碘量瓶中。用氢氧化钠溶液调至 pH 6~7,加入 12 mL 五硼酸铵饱和溶液,用移液管加入 25.00 mL 碘标准溶液,盖好瓶塞,水封,于暗处放置 15 min,加入 15 mL 硫酸溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色时,加入 3 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。

4.5.4 结果计算

亚磷酸(以 PO_3^{3-} 计)含量以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{(V_0 - V)c \times \frac{M}{2} \times 10^{-3}}{m \times 25/500} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

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 ——滴定中试样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浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——亚磷酸根的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔质量(g/mol)($M=79.0$)。

4.5.5 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 %。

4.6 密度的测定

4.6.1 方法提要

由密度计没没在试样中达到平衡状态时所没没的深度读出该试样的密度。

4.6.2 仪器和设备

4.6.2.1 密度计:分度值为 0.001 g/cm^3 。

4.6.2.2 玻璃量筒:250 mL。

4.6.2.3 恒温水浴:温度控制在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。

4.6.3 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,待试样温度恒定在 20°C 后,将清洁、干燥的密度计缓缓放入试样中,其下端应离筒底 2 cm 以上,不得与筒壁接触。密度计的上端露出在液面外的部分所沾液体不得超出 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。

4.7 pH 值的测定

4.7.1 仪器、设备

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

4.7.2 分析步骤

称取 $(1.00 \pm 0.01)\text{ g}$ 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。

5 检验规则

5.1 本标准表 1 规定的全部指标项目为型式检验项目,在正常生产情况下,生产厂应参照附录 A 提供的 ^{31}P 核磁共振谱图,每六个月至少进行一次型式检验。其中固体含量、有机磷含量、磷酸含量、亚磷酸含量、密度、pH 值应逐批检验。

5.2 水处理剂 2-羟基膦酰基乙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。

5.3 每批产品不超过 20 t。

5.4 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。

5.5 按 GB/T 6678 第 7.6 条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。

5.7 检验结果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。

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

6 标志、标签和包装

6.1 水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸的包装桶上应涂刷牢固、清晰的标志,内容包括:生产厂名、产品名称、商标、批号或生产日期、净质量、本标准编号、厂址及 GB/T 191 规定的标志 3 “向上”。

6.2 每批出厂的水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸都应附有质量合格证。内容包括:生产厂名、厂址、产品

名称、商标、净质量、批号或生产日期和本标准编号。

6.3 水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸采用聚乙烯塑料桶包装,每桶净质量 25 kg 或 250 kg 或依顾客要求而定。

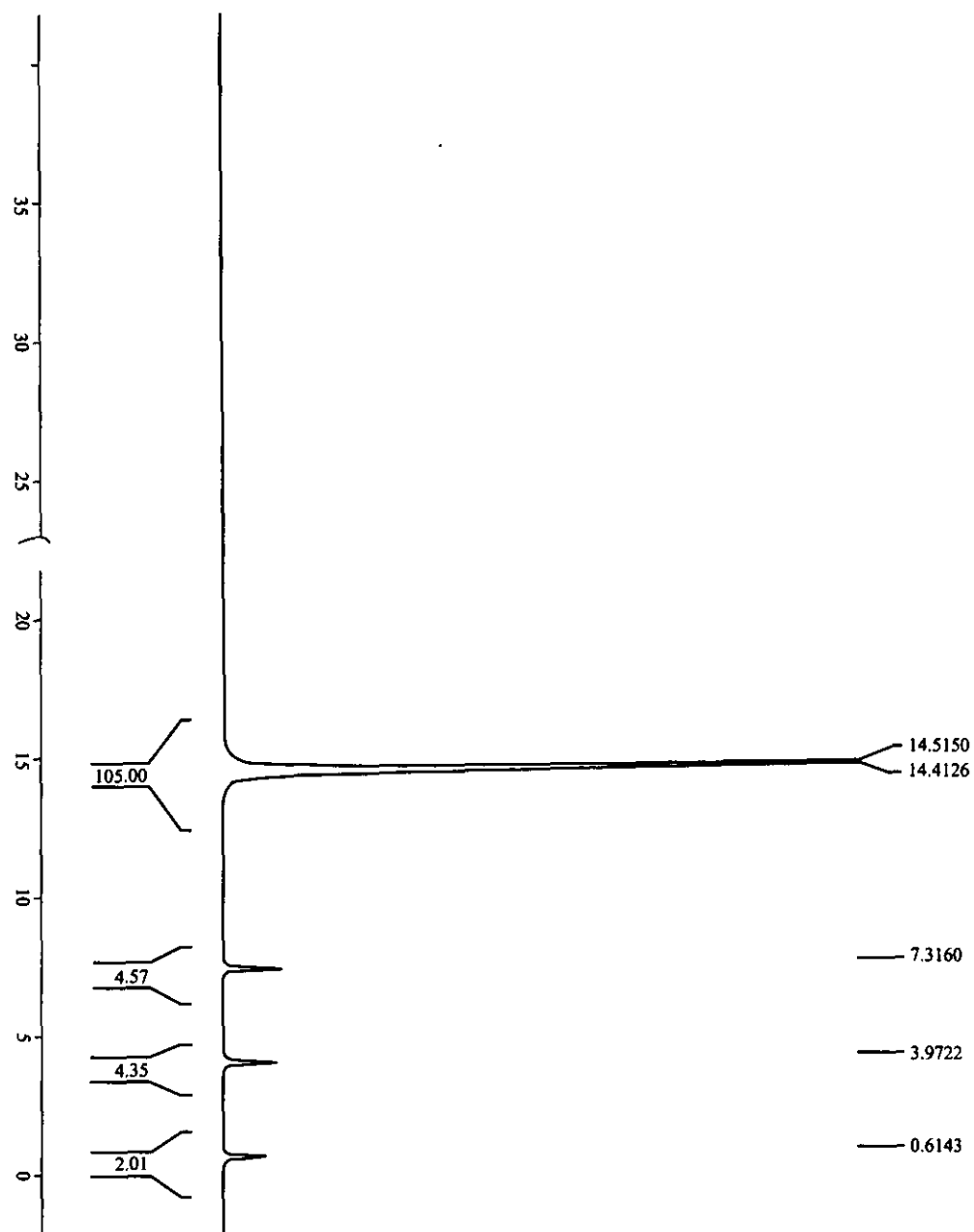
6.4 运输时要严防曝晒,贮存在阴凉干燥的库房里。

6.5 水处理剂 2-羟基膦酰基乙酸的贮存期为十二个月。

7 安全要求

水处理剂 2-羟基膦酰基乙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
(资料性附录)
2-羟基膦酰基乙酸³¹P 核磁共振谱图



HPAA 050922 020 31PNNR BRUKER ORX-500

图 A. 1