

HG/T

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3777—XXXX
代替 HG/T 3777—2005

水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸

Water treatment chemicals-Diethlenetriamine penamethylene phosphonic acid

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替HG/T 3777-2005《水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸》。与HG/T 3777-2005相比，除结构调整和编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 增加全文警告；
- 增加了钙螯合值指标和测定方法；
- 修改了氯化物含量和铁含量指标。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC 63/SC 5）归口。

本文件起草单位。

本文件主要起草人：。

本文件于

水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸

警告：水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸属于 GB 6944—2012 规定的第 8 类腐蚀性物质，本文件所使用的强酸、强碱具有腐蚀性，使用时应避免吸入或接触皮肤。溅到身上应立即用大量水冲洗，严重时应立即就医。

1 范围

本文件规定了水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸（DTPMP）的要求、试验方法、检验规则及标志、包装及安全要求。

本文件适用于二亚乙基三胺五亚甲基磷酸产品的检测。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。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 190 危险货物包装标志
- 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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB 6944—2012 危险货物分类和品名编号
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

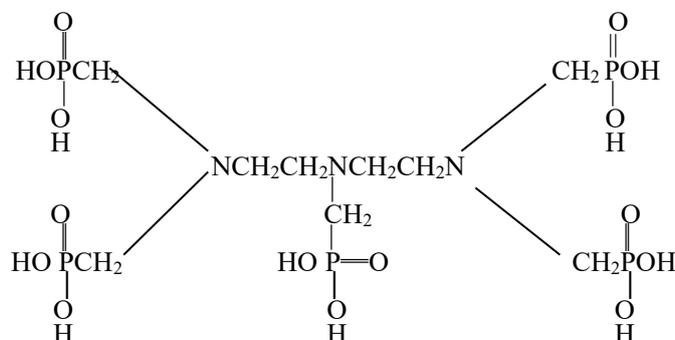
3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和结构式

分子式： $C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$

结构式：



分子量：573.20（按2018年国际相对原子质量）

5 要求

5.1 外观：棕黄色或棕红色粘稠液体。

5.2 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 (DTPMP) 31P 谱中特征化学位移和积分面积百分数应符合表 1 要求。DTPMP 的特征谱图见附录 A 图 A.1。

表 1

归属	化学位移 δ	积分面积百分数, %
DTPMP上的磷原子	~12	≥ 65

5.3 水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基膦酸的理化指标应符合表 2 要求。

表 2

项目		指标
活性组分 (以DTPMP计) 含量, %	\geq	50.0
钙螯合值(CaCO ₃ 计), mg/g	\geq	450
亚磷酸 (以PO ₃ ³⁻ 计) 含量, %	\leq	3.0
氯化物 (以Cl ⁻ 计) 含量, %		14~17
铁 (以Fe ²⁺ 计) 含量, μ g/g	\leq	20
pH值(1%水溶液)	\leq	2.0
密度 (20℃), g/cm ³	\geq	1.35

6 试验方法

本文件所用试剂, 除非另有规定, 应使用分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682—2008三级水的规定。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/T603之规定制备。

6.1 外观的检验

在自然光下, 于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

6.2 结构鉴别

6.2.1 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³¹P谱中具有特定的化学位移, 与其它含磷化合物、异构体中的磷原子出峰位置有所不同, 由此进行产品鉴别

6.2.2 试剂和材料

6.2.2.1 1,4-二氧己环。

6.2.2.2 重水。

6.2.2.3 磷酸。

6.2.3 仪器、设备

6.2.3.1 傅利叶变换核磁共振仪: 频率 300MHZ 以上。

6.2.3.2 样品管: 长度约 20cm 管。

6.2.4 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30cm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。

6.2.5 分析结果的表述

积分面积百分数以 w_0 计, 数值以%表示, 按式 (1) 计算:

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

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B图B1吻合，积分面积应大于65%。

6.3 活性组分含量的测定

6.3.1 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。

6.3.2 试剂和材料

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

6.3.3 仪器和设备

自动电位测定仪或 pH 计带记录仪

6.3.4 分析步骤

称取约0.8g试样，精确至0.2mg，置于250mL烧杯中，加水80mL。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。

6.3.5 结果计算

活性组分含量以质量分数 w_1 计，数值以%表示，按式（2）计算：

$$w_1 = \frac{VcM \times 10^{-3}/5}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V ——两个突跃点间所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，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 ——二亚乙基三胺五亚甲基磷酸的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=573.20$ ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

6.3.6 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%。

6.4 钙螯合值

6.4.1 方法提要

钙螯合值是指每克试样能够螯合的碳酸钙的质量的数值，在试液中加入碳酸钠，滴加氢氧化钠溶液维持的pH值为11，用钙标准溶液滴定至出现的混浊不消失。

6.4.2 试剂和材料

6.4.2.1 碳酸钠溶液：20g/L

6.4.2.2 氢氧化钠溶液：40g/L

6.4.2.3 氢氧化钾溶液：200g/L

6.4.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})$ 约 0.05mol/L。

6.4.2.5 钙-羧酸指示剂：将 1.0g 钙-羧酸与 100g 氯化钠研磨，混匀。

6.4.2.6 钙标准滴定溶液：1mL 约含 10.0mg Ca。

a) 配制：称取 24.7g 无水乙酸钙，用水溶解，稀释到 1000mL；

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滴定溶液滴定，溶液由紫红色变为亮蓝色即为终点。

c) 计算：

钙标准溶液以质量浓度 ρ 计，数值以 mg/mL 表示，按式 (3) 计算

$$\rho = \frac{VcM}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

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的数值，单位为毫升 (mL)；

C ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

M ——钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=40.08$)；

V_1 ——移取钙标准溶液体积的数值，单位为毫升 (mL)。

6.4.3 仪器、设备

6.4.3.1 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。

6.4.3.2 电磁搅拌器：配有搅拌子。

6.4.4 分析步骤

称取约 1.5g 试样 (精确至 0.01g) 置于 250mL 烧杯中，加 100mL 水，将烧杯置于电磁搅拌器上，放入搅拌子，开动搅拌，试样混合均匀后加入 10mL 碳酸钠溶液，将电极插入到溶液液中，滴加氢氧化钠溶液至 PH 为 11，提起电极，加水至 150mL，再插入电极。

用钙标准滴定溶液滴定，边滴定边加入氢氧化钠溶液，维持溶液的 PH 为 11，溶液出现的混浊不消失即为终点。

6.4.5 结果计算

钙整合值 (以 CaCO_3 计) 以 w_2 计，数值以 mg/g 表示，按式 (4) 计算：

$$w_2 = \frac{Vc M_1/M_2}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V ——滴定中消耗的钙标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

c ——钙标准滴定溶液的实际浓度的数值，单位为毫克每毫升 (mg/mL)；

M_1 ——碳酸钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_1=100.09$)；

M_2 ——钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M_2=40.08$)；

m ——试料的质量的数值，单位为克 (g)。

6.4.6 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 5mg/g。

6.5 亚磷酸含量的测定

6.5.1 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，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。

6.5.2 试剂和材料

6.5.2.1 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℃)。

6.5.2.2 乙酸溶液： $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 约 6mol/L。

6.5.2.3 碘标准溶液： $c(1/2I_2)$ 约 0.1mol/L。

6.5.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(Na_2S_2O_3)$ 约 0.1mol/L。

6.5.2.5 淀粉指示液：10g/L。

6.5.3 分析步骤

称取约1.5g试样，精确至0.2mg。置于250mL碘量瓶中，加入50mL五硼酸铵饱和溶液。用移液管加入25mL碘标准溶液，立即盖好瓶塞水封。于暗处在 (25 ± 2) ℃的水浴中放置15min，加入5mL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1mL~2mL淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失即为终点。同时作空白试验。

6.5.4 结果计算

亚磷酸（以 PO_3^{3-} 计）含量以质量分数 w_3 计，数值以%表示，按式（5）计算：

$$w_3 = \frac{(V_0 - V)cM \times 10^{-3}/2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

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

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

6.5.5 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%。

6.6 氯化物含量的测定

6.6.1 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。

6.6.2 试剂和材料

6.6.2.1 氢氧化钠溶液：40g/L。

6.6.2.2 硝酸银标准滴定溶液： $c(AgNO_3)$ 约 0.1mol/L。

6.6.2.3 酚酞指示剂：1g/L 乙醇溶液。

6.6.3 仪器、设备

电位滴定仪：配有双液型饱和甘汞电极和银电极。

6.6.4 分析步骤

移取约0.5g试样，精确至0.2mg。置于150mL烧杯中，加水100mL。将盛有试样的烧杯置于电位滴定仪上，用硝酸银标准滴定溶液滴定至终点电位。同时做空白试验。

6.6.5 结果计算

氯化物（以 Cl^- 计）含量以质量分数 w_5 计，数值以%表示，按式（7）计算：

$$w_5 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V ——试样消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，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 ——氯的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=35.45$ ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

6.6.6 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%。

6.7 铁含量的测定

6.7.1 方法提要

试样中的铁常以三价铁的形式存在。用盐酸羟胺将三价铁离子还原成二价铁离子，在PH 4-6时，二价铁离子和邻菲罗啉形成一种红色的络合物，用分光光度计在最大吸收波长510nm处，测定其吸光度。

6.7.2 试剂和材料

6.7.2.1 盐酸溶液：1+1。

6.7.2.2 氨水溶液：1+1。

6.7.2.3 盐酸羟胺溶液：200g/L。

6.7.2.4 邻菲罗啉溶液：15g/L。称取 5.0g 邻菲罗啉($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)，溶于 250mL (95%)乙醇中，再加入 80mL 水，摇匀。

6.7.2.5 铁标准贮备溶液：1 mL 含有 0.1 mg Fe。称取 0.1000g 高纯铁，精确到 0.2mg，置于 150mL 烧杯中，加 10mL 浓盐酸，缓慢加热直到完全溶解，冷却，全部转移到 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

6.7.2.6 铁标准溶液：1 mL 含有 0.010 mg Fe。准确移取铁标准贮备溶液 50mL 置于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

6.7.3 仪器、设备

6.7.3.1 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。

6.7.3.2 分光光度计：配有光程为 3cm 的吸收池。

6.7.4 分析步骤

6.7.4.1 校准曲线的绘制

6.7.4.1.1 分别移取 0.00mL(空白)、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液 6 个 150mL 烧杯中，各加水 40mL，使用酸度计用盐酸溶液将溶液的 pH 调至 1.5~2.0。

6.7.4.1.2 分别加入 2mL 盐酸羟胺溶液，混匀，再依次加入 2mL 邻菲罗啉溶液，混匀后，使用酸度计用氨水溶液将溶液 pH 调至 5.2-5.8，在可调电炉上将溶液加热至沸，取下冷却至室温，将冷却后的溶液转移到 100mL 容量瓶中，并用水稀释至刻度，摇匀。

6.7.4.1.3 使用分光光度计，用 3cm 吸收池，在 510nm 波长处，以试剂空白为参比测定其吸光度。

6.7.4.1.4 以铁含量(mg)为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线并计算回归方程。

6.7.4.2 测定

称取 2.0g 试样，精确至 0.2mg，置于 100mL 烧杯中，用水稀释至约 40mL，使用酸度计用盐酸溶液或氨水溶液将溶液的 pH 调至 1.5-2.0。按 6.7.4.1.2~6.7.4.1.3 进行测定。

6.7.4.3 结果计算

铁（以Fe计）含量以 w_6 计，数值以 $\mu\text{g/g}$ 表示，按式（8）计算：

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——根据测得的试液吸光度从校准曲线上查得或回归方程计算出的铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

6.7.4.4 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 μg/g。

6.8 pH值的测定

6.8.1 仪器、设备

酸度计：精度为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。

6.8.2 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100mL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。

6.9 密度的测定

6.9.1 方法提要

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。

6.9.2 仪器、设备

6.9.2.1 密度计：分度值为0.001g/cm³。

6.9.2.2 恒温水浴：温度控制在（20±0.1）℃。

6.9.2.3 玻璃量筒：250mL。

6.9.2.4 温度计：（0~50）℃，分度值为0.1℃。

6.9.3 分析步骤

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2cm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。

7 检验规则

7.1 本文件表1和表2规定的全部指标项目为型式检验项目，在正常生产情况下，每六个月至少进行一次型式检验。其中活性组分含量、钙螯合值、亚磷酸含量、磷酸含量、氯化物含量、铁含量、pH值、密度应逐批检验。

7.2 每批产品不超过80t。

7.3 按GB/T 6678规定确定采样单元数。

7.4 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1000mL，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3个月备查。

7.5 按GB/T 8170—2008中修约值比较法进行判定。

7.6 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行核验，核验结果仍有项指标不符合本文件要求时，整批产品为不合格。

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 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、净质量及本文件编号及 GB 190 规定的腐蚀性物品和 GB/T 191 规定的“向上”标志。。

8.2 每批出厂的水处理剂 二亚乙基三胺五亚甲基磷酸应附有质量检验报告及质量合格证。

8.3 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 25Kg；或采用铁塑桶包装，每桶净质量 200Kg。

8.4 运输过程中不得重压和剧烈碰撞。

8.5 运输时要严防曝晒，贮存在通风干燥的库房里。

8.6 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。