

一种有机膦酸水处理剂中氯离子含量的检测方法

刘茂玲, 魏 凤, 刘丽秀, 唐晓婵

(山东省化工研究院 山东省生物化学工程重点实验室, 山东 济南 250014)

摘要: 现有氯离子检测方法都存在亚磷酸与硝酸银发生反应对点位滴定的干扰现象, 影响终点的判断, 笔者创新性的提出了一种有机膦酸类水处理剂中氯离子含量的检测方法, 使用双氧水氧化水处理剂中残余的亚磷酸, 进行双盐桥电位滴定来测定氯离子, 电位突跃明显, 终点易于辨认, 并考察了方法的准确度和精密度, 结果理想。

关键词: 氯离子; 有机磷水处理剂; 亚磷酸; 硝酸银电位滴定

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)10-0169-03

A method for detection of chlorine ion in organophosphorus acid water treatment agent

LIU Mao-ling, WEI Feng, LIU Li-xiu, TANG Xiao-chan

(Chemical Technology Academy of Shandong Province, Jinan 250014, China)

Abstract: The existing methods for detection of chlorine ion are usually interfered by the reaction between phosphorous acid and silver nitrate, greatly affecting the judgment at the end point of titration. A new detection method for determining the chloride ion in organic phosphonic acid water treatment agent is put forward in this study. It involves the oxidation of residual phosphate in water treatment agent by hydrogen peroxide and the subsequent determination of chloride ion through double salt bridge potentiometric titration. The sudden change of potential, easy judgment of titration end point and acceptable accuracy make it very promising in the determination of chlorine ions.

Key words: chloride ion; r organic phosphoric acid water treatment agent; phosphorous acid; potentiometric titration with silver nitrate

有机膦酸水处理剂的化学稳定性好, 不易水解, 耐高温, 阻垢性能比磷酸盐好。可以与多个金属离子螯合, 形成 2 个或多个立体大分子环状络合物, 分散于水中, 破坏碳酸钙晶体的生长, 从而起到阻垢作用。有机膦酸属于无毒或极低毒的药剂, 无环境污染问题。有机膦酸水处理剂主要有乙二胺四亚甲基磷酸钠、羟基亚乙基二磷酸、三乙烯四胺、氨基三亚甲基磷酸等产品。有机膦酸水处理剂现行标准主要有 HG/T 2840—2010《水处理剂 氨基三亚甲基磷酸(固体)》^[1]、HG/T 2841—2005《水处理剂 氨基三亚甲基磷酸(液体)》^[2]、HG/T 3538—2003《水处理剂 乙二胺四亚甲基磷酸钠》^[3], 其中乙二胺四亚甲基磷酸钠 HG/T 3538—2003 标准中规定的氯离子检测方法为目视比浊法, 该方法为限量法, 误差较大, 且无法定量测定氯离子含量; 氨基三亚甲基磷酸 HG/T 2841—2005 标准中规定的方法为硝酸银标准电位滴定法, 该方法在氨基三甲叉磷酸产品中亚磷酸质量分数极低的情况下, 可以按上述方法测出氯

离子含量, 但是 HG/T 2841—2005 中规定亚磷酸质量分数 $\leq 3\%$, 该质量分数对氯离子的测定干扰极大, 以至于在电位滴定过程中, 产品中残存的亚磷酸与硝酸银发生氧化还原反应^[4-6], 影响了银离子与氯离子的络合反应, 以至于滴定没有突跃, 无法测得终点, 所以该方法存在极大缺陷。

针对上述 2 种检测方法存在的缺陷, 笔者提出一种有机膦酸水处理剂中氯离子质量分数的检测方法, 使用双氧水氧化有机膦酸水处理剂中残余的亚磷酸, 将其氧化为磷酸根, 磷酸根与硝酸银发生反应生成磷酸银, 磷酸根不干扰反应。使用银电极为指示电极, 双盐桥饱和甘汞电极为参比电极进行电位滴定, 使用二级微商法计算结果。该方法避免了有机膦酸水处理剂常用的几种检测方法的弊端和局限, 解决了产品中残余亚磷酸影响氯离子测定的问题, 提高了试验方法的准确度, 并消除了杂质干扰, 分析方法准确可靠, 可以准确定量氯离子质量分数。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

银电极;双盐桥饱和甘汞电极;电位测定仪;微量滴定管。

硝酸银,分析纯,质量分数为 99%;双氧水,分析纯,质量分数为 30%;浓硝酸,分析纯,质量分数为 65%。

1.2 实验方法

精确称取有机磷酸水处理剂适量,氨水中和并调节溶液的 pH 至 7~9,加入适量双氧水置于温度为 50~90℃ 的恒温水浴锅内,保温 30 min,并不断搅拌,以除去样品中残余亚磷酸;将溶液缓慢加热并煮沸至多余的双氧水分解完全,使双氧水不干扰反应,再以银电极为指示电极,双盐桥饱和甘汞电极为参比电极,用硝酸银标准滴定溶液电位滴定至终点,按二级微商法之规定确定终点。

1.3 氨基三甲基磷酸电位滴定曲线的绘制

精密称定氨基三甲基磷酸,按上述方法进行测定,以指示电极的电位(mV)为纵坐标,以滴定管的读数(mL)为横坐标绘制滴定的 $E-V$ 曲线,如图 1 所示。以一次微商($\Delta E/\Delta V$)值为纵坐标,以滴定管的读数(mL)为横坐标绘制滴定的 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线,如图 2 所示。以二次微商($\Delta^2 E/\Delta V^2$)值为纵坐

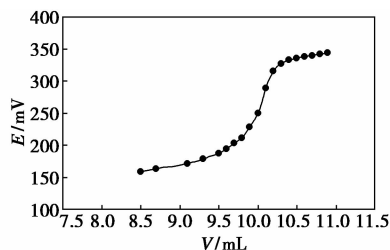


图 1 滴定的 $E-V$ 曲线

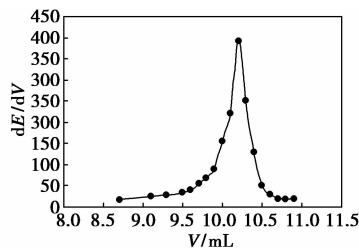


图 2 滴定的 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线

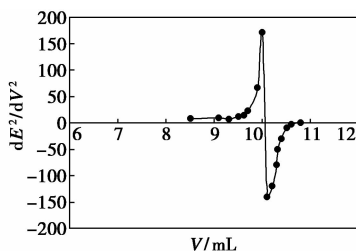


图 3 滴定的 $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线

(上接第 168 页)

时间和峰面积,其保留时间 RSD 为 0.17%,峰面积 RSD 为 1.55%,结果表明,对乙酰氨基酚溶液在配制后 24 h 内比较稳定。

3 结论

建立了高效液相色谱法分离检测药物共晶中茶碱和对乙酰氨基酚双组分体系的最佳条件: C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm, 120 Å);流动相为 0.01 mol/L 磷酸二氢钾溶液(用磷酸溶液调节 pH 至 3.05)(A)-甲醇(B)(体积比为 80:20);检测波长为 254 nm(该波长下可以证实二者分离度较好),但是计算各自线性关系时仍然按照各自的特征吸收波长而定;流速为 1.0 mL/min;柱温为 25℃;进样量为 20 μL。该方法可为茶碱和对乙酰氨基酚药物溶解度测定提供方法支撑,也为后续平衡常数的测定提供间接方法辅助。

参考文献

[1] Zhang G G, Henry R F, Borhardt T B, et al. Efficient co-crystal

screening using solution-mediated phase transformation [J]. J Pharm Sci, 2007, 96(5): 990-995.

[2] Vishweshwar P, McMahon J A, Bis J A, et al. Pharmaceutical co-crystals [J]. J Pharm Sci, 2006, 95(3): 499-516.

[3] Trask A V, Motherwell W D S, Motherwell Jones W. Pharmaceutical co-crystallization; Engineering a remedy for caffeine hydration [J]. Crys Grow Des, 2005, 5: 1013-1021.

[4] Good D J, Rodriguez-Hornedo N. Solubility advantage of pharmaceutical cocrystals [J]. Crys Grow Des, 2009, 9: 2252-2264.

[5] Bethune S J, Huang N, Jayasankar A, et al. Understanding and predicting the effect of cocrystal components and pH on cocrystal solubility [J]. Crys Grow Des, 2009, 9: 3976-3988.

[6] Grant D J W, Higuchi T. Solubility behavior of organic compounds [M]. New York: Wiley, 1990.

[7] 陈珠灵, 张兰, 王敏, 等. 高效液相色谱法同时测定诺诺感冒片中扑尔敏、扑热息痛、盐酸伪麻黄碱的含量 [J]. 色谱, 2001, 19(3): 236-237.

[8] 黄晓兰, 许玫英. 高效液相色谱法同时测定制药废水中的交沙霉素、茶碱及扑热息痛 [J]. 色谱, 2005, 23(3): 296-298.

[9] 张瑞, 张志辉, 等. 高效液相色谱法测定皮革中 20 种溴代阻燃剂 [J]. 分析实验室, 2014, 33(1): 73-77.

[10] 陈宏, 陈友存, 等. HPLC 测定阿莫西林胶囊中的有效成分 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 2733-2736. ■

标,以滴定管的读数(mL)为横坐标绘制滴定的 $\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$ 曲线,如图3所示。

由图1、图2、图3可以看出,电位滴定突跃明显,终点明确,易于辨认。而按HG/T 2841—2005中规定氯离子质量分数测定方法绘制的 $E-V$ 曲线,则没有明显的规律,没有明确的电位突跃。所以无法确定终点,无法计算结果。

2 结果分析与讨论

根据笔者所述方法进行多批次实验,并对分析方法进行了验证,考察了方法的准确度、精密度,并进行加标回收实验。

2.1 准确度考察试验(加标回收试验)

精密称定同一氨基三甲基磷酸样品5份,分别加入分析纯氯化钠对照品82 mg(相当于氯离子50 mg),按含量测定方法进行测定,结果如表1所示。

表1 准确度考察结果

加标量/mg	测定量/mg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
50.12	50.31	100.38		
49.43	49.12	99.37		
50.56	50.14	99.17	99.79	0.60
50.25	50.48	100.48		
50.09	49.86	99.54		

2.2 精密度考察

取3种不同厂家生产的水处理剂三乙烯四胺六叉磷酸,编号分别为1[#]、2[#]、3[#],按上述方法进行测定,根据公式计算样品三乙烯四胺六叉磷酸中的氯离子质量分数。每种样品平行测定5次,计算结果如表2所示。

取3种不同厂家生产的水处理剂氨基三甲基磷酸,编号分别为1[#]、2[#]、3[#],按上述方法进行测定,

表2 三乙烯四胺六叉磷酸样品测定及精密度结果(n=5)

样品	样品质量分数/%					平均值/ %	RSD/ %
	1	2	3	4	5		
1 [#]	1.23	1.30	1.28	1.26	1.30	1.27	0.03
2 [#]	0.96	0.92	0.93	0.90	0.91	0.92	0.02
3 [#]	1.43	1.46	1.50	1.46	1.49	1.47	0.03

根据公式计算氨基三甲基磷酸样品中的氯离子质量分数。每种样品平行测定5次,计算结果如表3。

表3 氨基三甲基磷酸样品测定及精密度结果(n=5)

样品	样品质量分数/%					平均值/ %	RSD/ %
	1	2	3	4	5		
1 [#]	0.61	0.52	0.58	0.54	0.62	0.57	0.04
2 [#]	0.42	0.49	0.51	0.56	0.53	0.50	0.05
3 [#]	0.72	0.79	0.77	0.70	0.75	0.75	0.04

从表2、表3可以看出,该方法精密度良好。

实验证明,笔者所述的检测方法准确可靠,操作简便易行,排除了杂质离子对检测的干扰,结果更加可靠,对于工业生产更有指导意义。

参考文献

- [1] 吴文导,王志清,王忠英. HG/T 2840—2010《水处理剂 氨基三甲基磷酸(固体)》[S]. 北京:化学工业出版社,2010-11-22.
- [2] 王志清,赵荣明,李琳. HG/T 2841—2005《水处理剂 氨基三甲基磷酸(液体)》[S]. 北京:化学工业出版社,2005-07-10.
- [3] 朱传俊,赵荣明,何晓琴. HG/T 3538—2003《水处理剂 乙二胺四亚甲基磷酸钠》[S]. 北京:化学工业出版社,2004-01-09.
- [4] 田秀君,杨鸿,陶若虹. 褪色光度分析法测定水中微量氯离子[J]. 工业水处理,2000,20(1):37-38.
- [5] 申海燕. 水中微量氯离子的微型测定[J]. 长沙铁道学院学报,2003,21(4):87-88.
- [6] 陆克平,刘心烈. 离子色谱法测定双氧水中微量氯离子[J]. 化肥工业,2002,29(6):39-40. ■

阿克苏诺贝尔连续3年荣登全球可持续发展排行榜榜首

阿克苏诺贝尔在道琼斯可持续发展全球指数(Dow Jones Sustainability Indexes)排名中再次斩获首位,这已是该公司连续第3年荣登榜首。在最新公布的排名中,阿克苏诺贝尔在同属材料工业领域的350多家企业中独占鳌头,彰显了阿克苏诺贝尔致力可持续发展的决心。

阿克苏诺贝尔首席执行官唐博纳(Ton Büchner)表示:“我们不会就此止步。阿克苏诺贝尔的发展战略仍将以可持续发展为核心,坚持资源的高效利用以创造价值。道琼

斯可持续发展全球指数是一项重要的评价体系和工具,令我们能够更好的了解全球市场的挑战,并帮助我们持续保持行业内的领导地位。”

道琼斯可持续发展全球指数是备受国际重视的可持续发展指数之一,它根据环境保护、社会责任及经济方面的表现,加上各项前瞻性的指标,对知名企业的可持续发展表现作出评比。该指数对多项指标进行评估,包括:供应链管理、运营生态效率、产品管理、人力资源开发、职业健康和安全。(丁宁)