

文章编号:1674-2869(2015)03-0001-04

# 合成二乙烯三胺五甲叉磷酸的质谱分析及其阻垢性能

周红,冯露,王娅,潘志权,黄齐茂

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430074

**摘要:**采用一锅法以二乙烯三胺、甲醛、亚磷酸为原料在盐酸作催化剂的条件下合成了二乙烯三胺五甲叉磷酸(DETPMP). 对不同反应时间下合成的二乙烯三胺五甲叉磷酸的产物进行了电喷雾质谱分析. 通过质谱峰及实验和理论的同位素分析对产物中 DETPMP 的相对含量进行了分析发现:在二乙烯三胺、甲醛、亚磷酸按照摩尔比 1:10:5, 温度 100~105 °C, 反应时间 4 h 可得到 DETPMP 百分含量较高的混合物. 用 40% 的氢氧化钠溶液对反应混合液进行处理得到钠盐(DETPMPS). 研究了不同浓度的 DETPMP 和 DETPMPS 对硫酸钙的阻垢性能的影响,结果表明:在含 1.51 g/L 的钙离子溶液中加入 10 mg/L DETPMPS, 其阻垢率达到 94.55%.

**关键词:**二乙烯三胺五甲叉磷酸;硫酸钙;阻垢剂

**中图分类号:**TQ420

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.03.001

## 0 引言

二乙烯三胺五甲叉磷酸(DETPMP)是一种有机膦系水质稳定剂,属五元磷酸型有机化合物. 由于分子中有丰富的配位原子,能与金属离子形成多元环螯合物,松散地分散于水中,破坏钙盐结晶生长,因此,它是一种广泛使用的性能优异的阻垢剂. 化学结构如图 1 所示. 另外,DETPMP 能够和活性氧化合物结合形成稳定的加合物,是一种阴极缓蚀剂<sup>[1]</sup>;和葡萄糖酸钠及  $Zn^{2+}$  复合在碳钢表面表现出良好的缓蚀性能<sup>[2]</sup>;和乙二酸复合对铝及铝合金的缓蚀率达到 98% 以上<sup>[3]</sup>;而且与二氧化硅结合在油田挤压加工过程中表现出潜在的优势<sup>[4]</sup>. 由于其

广泛的应用,DETPMP 的合成引起了很大的关注,典型的合成方法可以归纳如下:1)二乙烯三胺、甲醛、亚磷酸在 100~105 °C 下一步反应<sup>[5]</sup>;2)用三氯化磷替代亚磷酸进行和 1)描述的过程类似的反应<sup>[1,6]</sup>. 由于三氯化磷反应剧烈,生产条件要求严格,因此,第一种方法常用于制备 DETPMP. 然而,按照文献方法得到的是不同数量亚磷酸基取代的混合物,难以得到纯的物质. 实验结果显示反应时间对产物以及硫酸钙的阻垢性能有很大的影响. 本研究通过探讨反应时间对合成 DETPMP 的影响,通过电喷雾质谱技术确定了最佳反应条件,通过研究不同浓度的 DETPMPS 对抑制硫酸钙结垢的影响,确定了最佳使用浓度.

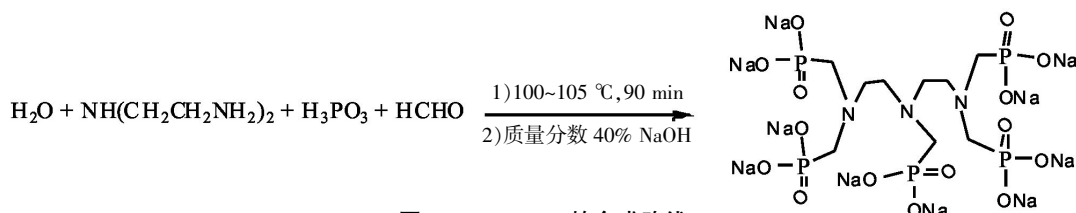


图 1 DETPMPS 的合成路线

Fig.1 The synthesis route of DETPMPS

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

二乙烯三胺、亚磷酸、甲醛溶液(质量分数 37%~40%)、氯化钠、二水氯化钙、硫酸钠、盐酸,均为分析纯. 电动搅拌器、油浴锅、恒温水槽、电子天

平、电喷雾质谱(ZAB-3F-HF).

### 1.2 DETPMP 的合成

在三口烧瓶中加入 41 g 亚磷酸、34 mL 浓盐酸,并在搅拌下缓慢滴入 10.32 g 二乙烯三胺,待温度上升到 92 °C 时,缓慢滴加 80 g 甲醛溶液,半小时内滴完. 为了研究反应时间对产物的影响,在甲

收稿日期:2015-01-06

作者简介:周红(1962-),女,湖南溆浦人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:无机纳米材料.

醛溶液滴完后的 2、3、4、5、6 h 分别从反应液中取少量的产物,所有的样品均加入适量的蒸馏水通过旋转蒸发仪带出多余的盐酸和甲醛,然后加入适量的无水乙醇进行重结晶,得到略显黄色的白色固体(DETPMP),在真空干燥箱中干燥.酸性产物用质量分数 40%的氢氧化钠溶液调 pH=10,并用旋转蒸发仪除水,干燥得到其钠盐(DETPMPS).

### 1.3 硫酸钙阻垢性能的测试

DETPMPS 对硫酸钙的抑制实验在分别含有 1.51 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ 、3.605 g/L  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶液中进行(SY/T 5673-93). 加入不同含量 DETPMPS 的溶液均在 70 °C 水浴下恒温 25 h. 溶液中钙离子含量的测定按照 GB 7476-87. 阻垢率(E)的计算公式如下:

$$E = \frac{M_2 - M_1}{M_0 - M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $M_2$  为加阻垢剂后混合溶液中钙离子质量浓度,mg/L; $M_1$  为未加阻垢剂混合溶液中钙离子质量浓度,mg/L; $M_0$  为测量溶液中钙离子质量浓度,mg/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电喷雾质谱分析

电喷雾质谱技术可用于检测溶液中各组分,确定各组分分子量,并依据其相对丰度半定量确定其组分含量. 取 2、4 h 和 6 h 反应混合液进行电喷雾质谱测定,结果如图 2 所示. 三个电喷雾质谱图均包含三个主要的峰,478.2 的峰归属于  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,可看作是二乙烯三胺分子的氨基上的四个氢被甲叉磷酸取代的产物;492.2 的峰归属于  $\text{C}_9\text{H}_{26}\text{N}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,是产物 DETPMP 失去一个  $-\text{P}(\text{OH})_2\text{O}$  的产物;572.1 的峰归属于  $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{N}_3\text{P}_5\text{O}_{15}$ ,是产物 DETPMP 的分子离子峰. 三个归属峰的实验和理论的同位素分析一致,如图 3 所示. 比较三个电喷雾质谱图,从图中可以看出,2 h 的质谱图中除了以上三个主峰以外还含有比 4 h 和 6 h 产物更多其它的峰,说明 4 h 和 6 h 的反应完成程度高于 2 h. 图中有两个明显的现象,随着反应时间的延长,478.2 的峰的相对峰度从 4 h 的 42% 上升到 6 h 的 57%,而 492.1 的峰的相对峰度从 4 h 的 27% 下降到 6 h 的 22%,478.2 和 492.1 的相对峰度在 4 h 为 69% 而在 6 h 为 79%. 相对峰度的变化说明反应 4 h 得到的 DETPMP 分子含量高于 6 h,表明反应超过 4 h,产物分子会发生断裂,所以,4 h 是合成 DETPMP 的最佳反应时间.

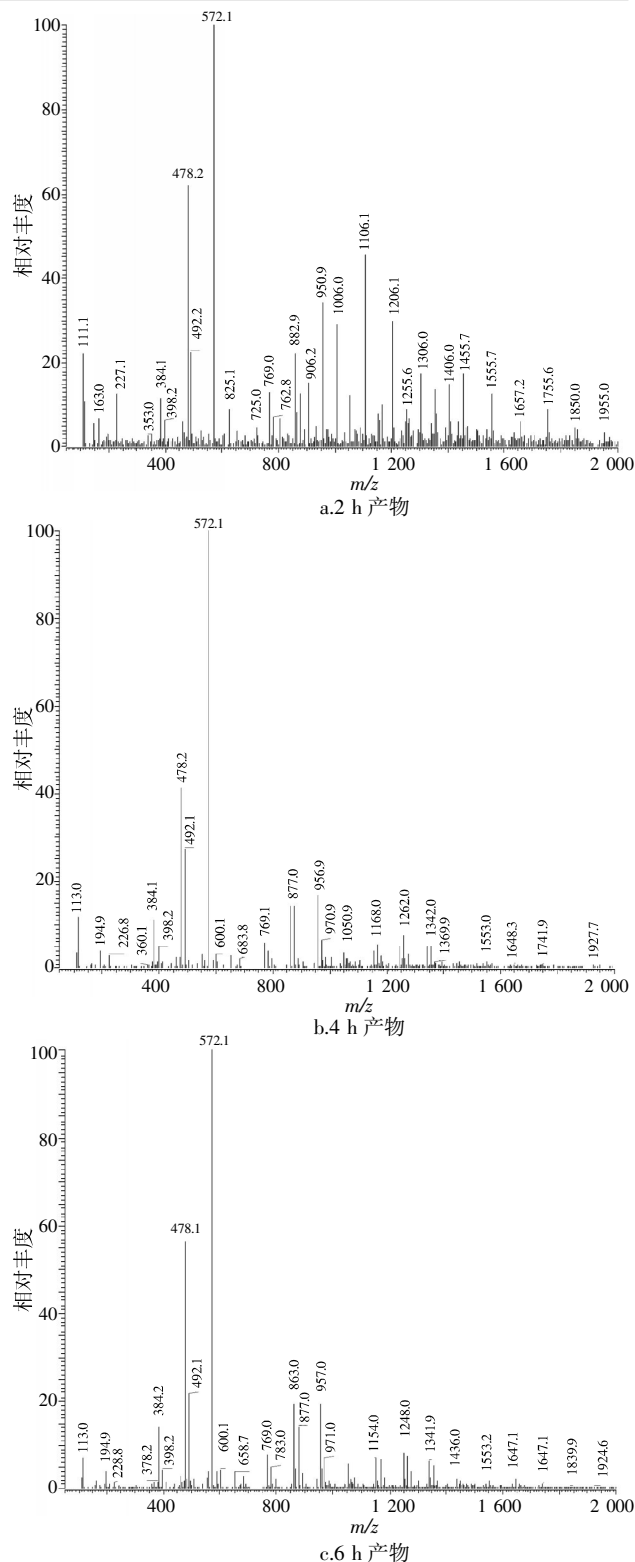


图 2 不同反应时间酸性产物的电喷雾质谱

Fig.2 The ES-MS spectra of the products

### 2.2 pH 的影响

按照 1.3 的方法在相同的实验条件下对 DETPMP 和 DETPMPS 阻垢性能进行了研究. 实验结果显示酸性产物 DETPMP 的阻垢率仅为 50%, 而 DETPMPS 的阻垢率达到 90% 以上, 优于在酸性条件下的阻垢性能, 原因可归结于去质子化的 DETPMP 具有更好的螯合性能.

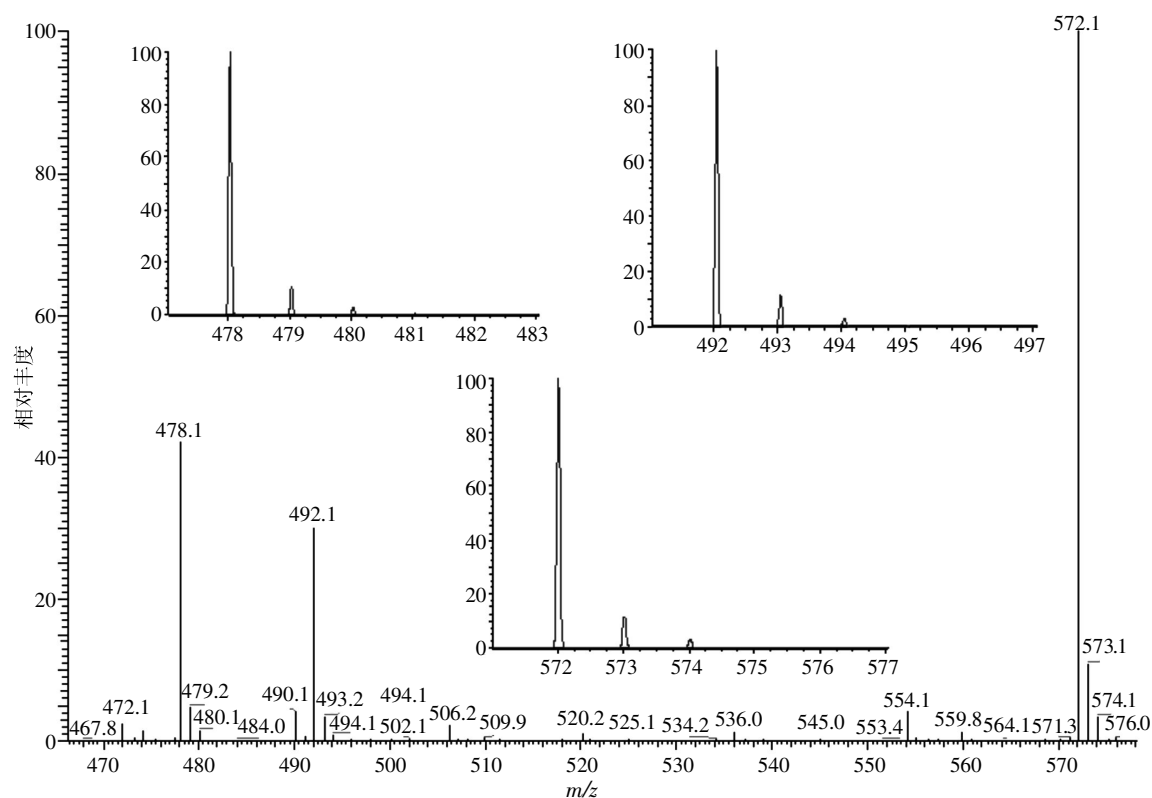


图3 478.2、492.1和572.1主要归属峰的实验和理论同位素分布

Fig.3 The experimental and theoretical (inset) isotope distributions for the assignments of the main peaks at 478.2, 492.1 and 572.1

### 2.3 DETPMPS 质量浓度对硫酸钙阻垢性能的影响

从图4可知,DETPMPS的质量浓度对硫酸钙的阻垢性能有很强影响.加入1 mg/L的DETPMPS,阻垢率为58.2%,随着阻垢剂质量浓度增加,其阻垢率不断升高,质量浓度为10 mg/L时,阻垢率达到最大,超过了94.5%,而质量浓度高于10 mg/L,曲线则表现下降的趋势,表现阻垢剂的阈值效应,和文献报道的结果类似<sup>[7]</sup>.

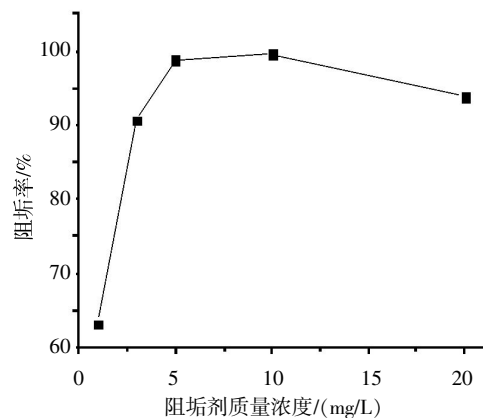


图4 DETPMPS 质量浓度对硫酸钙阻垢性能的影响

Fig.4 The effect of the concentration of DETPMPS on the scale inhibition rate to calcium sulfate

### 2.4 反应时间的影响

按照1.2的方法在原料用量及其它操作条件

相同的情况下,以不同的反应时间进行了反应,取10 mg/L的不同反应时间下所得的DETPMPS混合液,对硫酸钙阻垢性能的影响进行研究,结果如图5所示.从图中可知,4 h的DETPMPS获得最大的阻垢率,达到94.55%,而2 h和6 h的DETPMPS阻垢率分别为89.80%和92.75%.和电喷雾质谱的结果相比,很显然分子中亚磷酸取代基越多,其阻垢率越高.

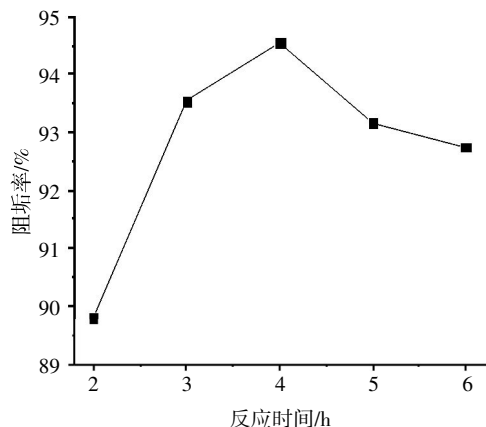


图5 不同反应时间下得到的DETPMPS对硫酸钙阻垢性能的影响

Fig.5 The effect of the DETPMPS products obtained in different reaction time with concentration of 10 mg/L on the scale inhibition rate

### 3 结 语

二乙烯三胺、甲醛、亚磷酸经一步反应会形成不同数量亚磷酸基取代的混合产物. 反应 2、4、6 h 酸性产物的电喷雾质谱结果显示随着反应时间的延长, C-P 键会发生断裂. 二乙烯三胺、甲醛、亚磷酸按照摩尔比 1:10:5, 在 100~105 °C 下反应 4 h 的产物(DETPMPS)加入 10 mg/L 能够获得最佳的阻垢效果.

#### 参考文献:

- [1] 唐坤明, 周君, 张晓容, 等. 二乙烯三胺五甲叉膦酸(钠)的合成[J]. 化学世界, 1993(3): 111 - 114.  
TANG Kun-ming, ZHOU Jun, ZHANG Xiao-rong, et al. The synthesis of diethylenetriamine penta alendronate [J]. Chemistry World, 1993(3): 111 - 114. (in Chinese)
- [2] MANJULA P. Corrosion inhibition by sodium gluconate-Zn<sup>2+</sup>-DTPMP system[J]. EJournal of Chemistry, 2009, 6(3): 887 - 897.
- [3] RAJENDRAN S, THANGAVELU C, VENKATESH T. Study of synergistic effect of diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid) and adipic acid on the inhibition of corrosion of alkaline aluminium[J]. Pelagia Research Library, 2012, 3(6): 1475 - 1485.
- [4] WANG W, ZHANG P, AMY T K, et al. Crystalline - phase calcium phosphonate nanomaterials; enhanced migration and long return profile in laboratory squeeze simulation tests [J]. American Chemical Society, 2011, 56(2): 174 - 175.
- [5] 沈国良, 赵文凯, 傅承碧, 等. 二乙烯三胺五甲叉膦酸合成新工艺及产品应用研究[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(1): 40 - 43.  
SHEN Guo-liang, ZHAO Wen-kai, FU Cheng-bi, et al. The new synthesis processes and products applied research of diethylenetriamine penta phosphonic acid[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2006, 7(1): 40 - 43. (in Chinese)
- [6] 尹小红, 徐家业, 陈华. 甲叉型膦酸钠的合成及阻垢性能的研究[J]. 西安石油学院学报, 1997, 12(2): 50 - 51.  
YIN Xiao-hong, XU Jia-ye, CHEN Hua. Synthesis of sodium methylene phosphonates and investigation of their scale inhibiting properties [J]. Journal of Xian Petroleum Institute, 1997, 12(2): 50-51. (in Chinese)
- [7] Fu C G, ZHOU Y M, LIU G Q, et al. Inhibition of Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and CaSO<sub>4</sub> precipitation for industrial recycling water [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(18): 10393 - 10399.

## ES-MS analysis of synthesis products diethylene triamine pentamethylene phosphonic acid and its scale inhibition of sodium salt

ZHOU Hong, FENG Lu, WANG Ya, PAN Zhi-quan, HUANG Qi-mao

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The synthesis of diethylenetriamine pentamethylene phosphonic acid (DETPMP) was carried out by one-pot reaction of diethylene triamine, formaldehyde and phosphorous acid under the catalysis of hydrochloric acid. The synthesized DETPMP products at different reaction times were analyzed by ES-MS mass spectroscopy and isotope analysis. The relative content of DETPMP in the reaction mixture was obtained by analyzing the mass spectra and comparing experimental and theoretical isotope spectra. The optimum conditions for obtaining the products containing more DETPMP molecules are: 1:10:5 mole ratio of diethylenetriamine, formaldehyde and phosphorous acid, temperature 100-105 °C and reaction time 4 h. And the sodium salt (DETPMPS) of DETPMP was obtained by mixing DETPMP with 40% sodium hydroxide solution. Moreover, the effect of the concentration of the synthesized DETPMPS and DETPMP on the inhibition rate to calcium sulfate was studied. The results show that the inhibition rate of DETPMPS is 94.55% after adding the 10 mg/L DETPMPS in the solution containing calcium 1.51 g/L.

**Keywords:** diethylene triamine pentamethylene phosphonic acid; calcium sulfate; scale inhibitor

本文编辑: 张 瑞