

# GPC 测聚羧酸减水剂吸附量 对水泥助磨剂的抗干扰作用

杜 勇, 郭丽萍\*, 杜小弟, 陈 刚, 雷家珩

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

**摘要:**考察了三乙醇胺、乙酸钠、硬脂酸、木质素磺酸钠等助磨剂对凝胶渗透色谱法(GPC)和紫外-可见分光光度法(UV)测定聚羧酸减水剂(PCE)吸附量的干扰问题。结果表明,用 GPC 法测定 PCE 的吸附量,GPC 色谱柱可有效分离 PCE 和助磨剂,助磨剂对 PCE 浓度及其吸附量的测定结果不产生明显影响,其干扰系数接近于 0。而用 UV 法测定 PCE 的吸附量,助磨剂的紫外吸收会对 PCE 浓度的测定结果产生干扰,从而使吸附量计算结果偏小,甚至出现负值。不同助磨剂对 UV 法的干扰系数分别为:木质素磺酸钠为 8.30,三乙醇胺为 4.84,硬脂酸为 0.81,乙酸钠为 0.63。

**关键词:**水泥助磨剂;聚羧酸减水剂;吸附量;GPC 法;UV 法

**中图分类号:**TU528.042

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)08-0211-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.049

## GPC's anti-interference effect against cement grinding aids when detecting adsorption of polycarboxylate superplasticizer

DU Yong, GUO Li-ping\*, DU Xiao-di, CHEN Gang, LEI Jia-heng

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** When the gel permeation chromatography (GPC) method and ultraviolet and visible spectrophotometer (UV) method are used to detect adsorption capacity of polycarboxylate superplasticizer (PCE), the interference effects generated by grinding aids such as triethanolamine, sodium acetate, stearic acid and sodium lignosulphonate are studied respectively. The result shows that PCE and grinding aids can be separated effectively by GPC chromatographic column when GPC method is used to determine the adsorption capacity of PCE. Moreover, grinding aids have no significant impact on the detection results of PCE concentration and its adsorption capacity, with the interference coefficient close to zero. However, the determination of PCE concentration is influenced by grinding aids' absorption against ultraviolet when the UV method used to determine the adsorption capacity of PCE. Thus, the adsorption capacity calculation results are smaller than normal, or even negative. The interference coefficients of sodium lignosulphonate, triethanolamine, stearic acid and sodium acetate are 8.30, 4.84, 0.81, 0.63, respectively.

**Key words:** cement grinding aids; polycarboxylate superplasticizer; adsorption capacity; gel permeation chromatography; ultraviolet and visible spectrophotometer

近年来,随着凝胶渗透色谱(GPC)技术的发展,GPC 被逐渐应用于聚羧酸减水剂(PCE)分子质量分布的测定及其定量分析<sup>[1]</sup>,也有将其用于 PCE 作用机理研究的报道<sup>[2-3]</sup>。

GPC 对不同分子质量的有机聚合物有很好的分离作用,关于 GPC 测 PCE 的分子质量及其定量分析,本课题组曾开展过较深入研究<sup>[4-6]</sup>。笔者重点探讨了 GPC 测定 PCE 吸附量对水泥助磨剂的抗干扰作用,并与紫外分光光度法(UV)进行对照。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂与仪器设备

**实验试剂:**三乙醇胺(AR)、乙酸钠(AR)、木质素磺酸钠(CP)、硬脂酸(CP);PCE 试样用异戊烯醇

聚氧乙烯醚(分子质量为 2 400)和丙烯酸(摩尔比为 3:1)自由基共聚制得,分子质量  $M_w$  为  $78.5 \times 10^3$ ,  $M_n$  为  $36.3 \times 10^3$ ,单体残留量(摩尔分数) $<2\%$ 。

**仪器设备:**美国 Agilent 1100 色谱仪,色谱柱 Agilent PL aquagel - OH MIXED - M (7.8 mm × 300 mm);UVCRT757 型紫外-可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产。

### 1.2 实验方法

将 PCE 试样用水配制成质量浓度为 0.50 ~ 10.00 g/L 的标准溶液,用 GPC 和 UV 测定其工作曲线。在上述标准溶液中分别加入一定量的三乙醇胺、乙酸钠、木质素磺酸钠和硬脂酸,再次用 GPC 和 UV 测定其浓度,并与空白样进行比较。GPC 色谱条件参照文献[6]。

收稿日期:2017-02-16

**作者简介:**杜勇(1993-),男,硕士生,主要从事建筑材料研究,1247944728@qq.com;郭丽萍(1960-),女,硕士,教授,主要从事材料化学研究,通讯联系人,liping\_guo@whut.edu.cn。

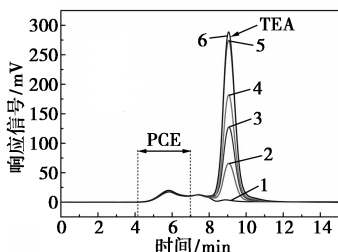
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 GPC 法和 UV 法标准曲线

GPC 法和 UV 法工作曲线:UV 法测定 PCE 的线性范围为 0.50~4.00 g/L,精密密度  $RSD=0.8\%$ ,线性偏离不超过 1%。GPC 法测定 PCE 的线性范围为 0.50~10.00 g/L,线性相关系数大于 0.999 9,重复测定相对标准偏差  $RSD \leq 0.7\%$ 。说明 GPC 测定 PCE 质量浓度的范围较 UV 法广泛且精密密度较好。

### 2.2 对三乙醇胺抗干扰

将 2.00 g/L 的 PCE(混凝土标准掺量)加入三乙醇胺(TEA)助磨剂,配制成不同浓度的 PCE+TEA 混合溶液(水泥助磨剂掺量一般为水泥总质量的 0.01%~0.05%)<sup>[7]</sup>,其 GPC 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,2.00 g/L 的 PCE 中掺入 TEA 后,GPC 色谱柱可有效地将其与 PCE 分离开,从而形成 2 个独立的色谱峰。PCE 的出峰时间在 4.14~6.99 min 之间,TEA 的出峰时间在 7.98~12.21 min 之间。且 TEA 的色谱峰面积远大于 PCE 色谱峰面积,并随其质量浓度的增大而迅速增大,但色谱峰的宽度却没有明显变化。也就是说,水溶液中 TEA 的存在对 GPC 法测定 PCE 的质量浓度没有明显影响。因此,在水泥净浆中用 GPC 法测定 PCE 的吸附量,可以有效避免水泥助磨剂 TEA 的影响。



1—2.00 g/L PCE;2—2.00 g/L PCE+0.33 g/L TEA;  
3—2.00 g/L PCE+0.67 g/L TEA;4—2.00 g/L PCE+1.00 g/L TEA;  
5—2.00 g/L PCE+1.33 g/L TEA;6—2.00 g/L PCE+1.67 g/L TEA

图 1 GPC 法对不同质量浓度三乙醇胺的抗干扰作用

UV 法测定 PCE+TEA 混合溶液吸光度的结果如图 2 所示。由于 UV 法对 PCE 和 TEA 没有分离作用,其吸光度为 PCE 和 TEA 等吸光度的加和。因此,其试样吸光度数值随混合溶液中 TEA 质量浓度的增大而迅速增大(吸光度超过 1 后已无明显规律)。用 UV 法测定 PCE 在水泥颗粒表面的吸附量,助磨剂 TEA 的存在会使 PCE 的残余浓度显著增大,而由此计算出的吸附量会明显减小,甚至有可能出现负值。

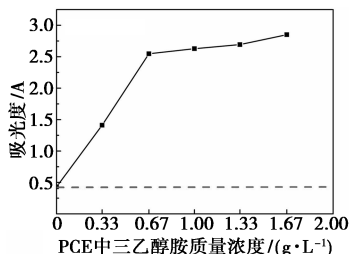


图 2 UV 法对不同浓度三乙醇胺的抗干扰作用

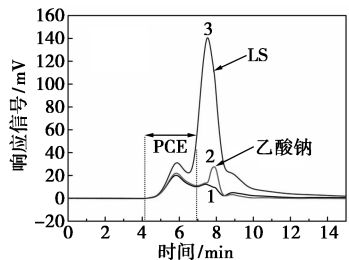
在助磨剂质量浓度为 1.00 g/L 的条件下,用实验样品与对照样品测定均值间的相对平均偏差( $d$ )表示干扰效果,计算公式为:

$$d = (\bar{X}_{\text{test}} - \bar{X}_{\text{contrast}}) / \bar{X}_{\text{contrast}} \quad (1)$$

则 GPC 法测定 PCE 浓度时,TEA 对 PCE 测定结果的干扰系数为 0。而相比之下,UV 法中 TEA 对 PCE 测定结果的干扰系数为 4.84。

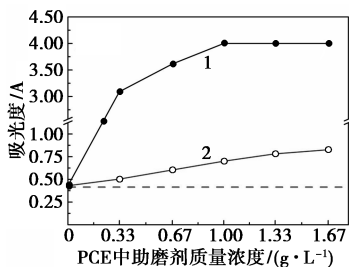
### 2.3 对乙酸钠和木质素磺酸钠抗干扰

PCE+乙酸钠、PCE+木质素磺酸钠(LS)混合溶液中,乙酸钠和 LS 分别对 GPC 法和 UV 法测定 PCE 浓度的影响图 3、图 4 所示。由图 3 可以看出,用 GPC 法测 PCE 浓度,在 PCE+乙酸钠混合溶液中,PCE 的出峰时间为 4.14~6.99 min,而乙酸钠的出峰时间为 7.57~8.51 min,两者完全分开,不存在重叠;而在 PCE+LS 混合溶液中,由于 LS 的分子质量范围在 1 000~30 000,与 PCE 的分子质量接近,从而导致 PCE 出峰时间与 LS 的出峰时间略有交接,但色谱峰已基本分开,通过数据处理可以排除



1—2.00 g/L PCE;2—2.00 g/L PCE+1.00 g/L 乙酸钠;  
3—2.00 g/L PCE+0.33 g/L LS

图 3 GPC 法对乙酸钠和 LS 的抗干扰作用



1—LS;2—乙酸钠

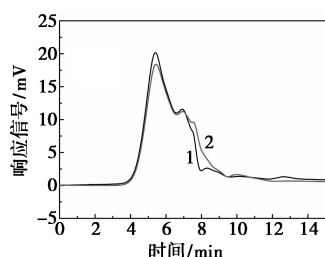
图 4 UV 法对乙酸钠和 LS 的抗干扰作用

LS 的干扰。因此,用 GPC 法测定 PCE 浓度,可以有效排除水泥中助磨剂乙酸钠和 LS 的干扰。

由图 4 可以看出,用 UV 法测定上述混合溶液中 PCE 的浓度时,乙酸钠和 LS 对 PCE 都存在明显干扰。其中,乙酸钠的干扰系数为 0.63,而 LS 的干扰系数为 8.30。

## 2.4 对硬脂酸抗干扰

对于分子质量较大的硬脂酸,因为其难溶于水,但是水泥水化体系的 pH 范围为 12~13,强碱性条件下部分硬脂酸会溶解到溶液中。利用 GPC 测试 pH=12.5 掺有硬脂酸的聚羧酸减水剂溶液的峰形变化,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,掺助磨剂的色谱图和未掺助磨剂的 PCE 色谱图基本重合,说明对于水溶性较差的助磨剂采用 GPC 法亦可有效避免其对 PCE 色谱峰的影响。UV 法测定不同质量浓度硬脂酸的 PCE 溶液的吸光度如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着 PCE 中掺硬脂酸质量浓度的增大,其溶液的吸光度也变大,UV 法不能较好地避免硬脂酸对 PCE 浓度测定结果的干扰。但是当采用 TOC 法测定时,由于该类助磨剂含碳数量较多,势必会增大产物中 CO<sub>2</sub> 的含量,而仪器并不能区分 CO<sub>2</sub> 的来源,进而影响吸附量测定结果。



1—2.00 g/L PCE; 2—2.00 g/L PCE+1.00 g/L 硬脂酸

图 5 GPC 法对硬脂酸的抗干扰作用

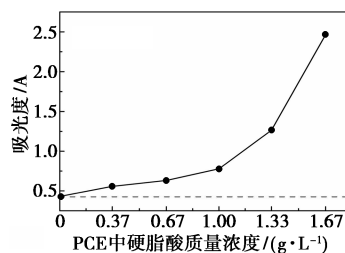


图 6 UV 法对硬脂酸的抗干扰作用

## 2.5 GPC 法和 UV 法测定吸附量偏差对比

将上述各种助磨剂按 0.04% 掺量掺入碳酸钙粉末中,研磨混合均匀后,再按水灰比 1:2 加入 0.2% 的 PCE 溶液,振荡摇匀,对于上清液,用 GPC 法和 UV 法测定碳酸钙对 PCE 的吸附量、偏差和助磨剂对浓度测定的干扰系数分别如表 1 所示。由表

1 可以看出, GPC 法测定吸附量的偏差均小于 0.08%, 助磨剂对 GPC 法的干扰系数接近于 0; 而 UV 法测定吸附量的偏差在 0.269%~0.738% 之间, 助磨剂在 210 nm 处的吸光度的大小对干扰系数有直接影响, 最大可达 3.57。由此得出, 在测定 PCE 吸附量上, GPC 法较 UV 法具有更高的准确性。

表 1 助磨剂对 GPC 法和 UV 法测定 PCE 吸附量的影响

助磨剂	无	三乙醇胺	乙酸钠	硬脂酸	木质素磺酸钠
吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	6.76	6.60	7.29	7.01	7.05
GPC 偏差/%	—	0.013	0.011	0.037	0.078
干扰系数	0	0	0	-0.051	0.84
吸附量/(mg·g <sup>-1</sup> )	7.85	11.19	10.70	10.51	13.64
UV 偏差/%	—	0.426	0.269	0.363	0.738
干扰系数	0	4.84	0.63	0.81	8.30

## 3 结论

利用 GPC 法测定 PCE 的吸附量, GPC 色谱柱可有效分离 PCE 和助磨剂, 助磨剂对 PCE 浓度及其吸附量的测定结果不产生明显影响, 其干扰系数接近于 0。而 UV 法测定 PCE 的吸附量, 助磨剂的吸收会对 PCE 浓度的测定结果产生干扰, 从而使吸附量计算结果偏小, 甚至出现负值。不同助磨剂的干扰系数分别为: 木质素磺酸钠为 8.30, 三乙醇胺为 4.84, 硬脂酸为 0.81, 乙酸钠为 0.63。

## 参考文献

- [1] Yamada K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(7): 793-798.
- [2] Lv Shenghua, Ju Haobo, Qiu Chaochao, et al. Effects of connection mode between carboxyl groups and main chains on polycarboxylate superplasticizer properties [J]. J Applied Polymer Sci, 2012, 128(6): 3925-3932.
- [3] Liu Ming, Lei Jiaheng, Guo Liping, et al. The application of thermal analysis, XRD and SEM to study the hydration behavior of tricalcium silicate in the presence of a polycarboxylate superplasticizer [J]. Thermochimica Acta, 2015, 613: 54-60.
- [4] 杜小弟, 陈莉, 张安富, 等. 以聚乙二醇作为凝胶渗透色谱参比标准测定聚丙烯酸相对分子质量的误差问题 [J]. 理化检验 (化学分册), 2010, 46(10): 1114-1117.
- [5] 杜小弟, 张安富, 雷家珩, 等. 聚丙烯酸的凝胶渗透色谱分离及相对分子质量测定 [J]. 分析测试学报, 2011, 30(2): 167-170.
- [6] 陈常亮, 郭丽萍, 杜小弟, 等. GPC 测试聚羧酸减水剂吸附量的方法研究 [J]. 新型建筑材料, 2016, 43(7): 21-24.
- [7] Sottili L, Padovani D, Bravo A. Mechanism of action of grinding aids in the cement production [J]. Cement Building Mater, 2002, 9: 40-46. ■