

## 分析测试

# 聚羧酸系减水剂的分光光度测定法研究

段建平, 吕生华, 高瑞军, 李 第, 曹 强

(陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 采用 KI-I<sub>2</sub> 显色法, 研究了含聚乙二醇支链型聚羧酸系减水剂(PC)的分光光度测定法, 讨论了不同条件对测定的影响。结果表明, 以 KI-I<sub>2</sub> 溶液为显色剂的分光光度法测定波长为 537.5 nm, 显色时间为 120 min, PC 工作曲线相关系数为 0.9969; 检测范围分别为 0.001 ~ 0.035 g/L; 操作简单, 适合于酸性条件下测定, 水泥中常见盐类和离子对测定的干扰小。方法直接用于测定 PC 在水泥上的吸附等温线, 获得了满意的效果。

**关键词:** 分光光度计; 聚羧酸系减水剂; 聚乙二醇; 吸附

中图分类号: TU528.042.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0089-03

## Spectrophotometric determination of polycarboxylate superplasticizer and its application

DUAN Jian-ping, LV Sheng-hua, GAO Rui-jun, LI Di, CAO Qiang

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The spectrophotometric determination of polycarboxylate superplasticizer(PC) containing terminated poly(ethylene glycol) side chains is studied via color development reaction method of KI and I<sub>2</sub>. The effect of conditions on the determination is carried out. The results show that the wave length for determination of PC and the reactive time with KI-I<sub>2</sub> developer are 537.5 nm and 120 min, respectively. The calibration curves of PC are highly linear (correlation coefficient is 0.9969) and the linear range is 0.001 - 0.035 g · L<sup>-1</sup>. Furthermore, the spectrophotometric method is easy to operate, suitable for the determination in acid condition and free from the interference by ions commonly existing in cement pore solution. The method is successfully applied in the determination of isotherm adsorption of PC on cement particles.

**Key words:** spectrophotometer; PC; poly ethylene glycol; adsorption

聚羧酸系减水剂(PC)因掺量小、流动度高、流动经时变化小、对水泥和混凝土的后期性能提升明显,在**高强混凝土、自密实性混凝土**中有广泛应用。但在不同水泥间的适应性波动大,在不同水泥制备的混凝土中的应用效果差别也较大,因此研究 PC 与水泥间的相互作用显得尤为必要。PC 只有吸附于水泥颗粒表面后才能起到分散作用,吸附的影响因素一直是研究热点,目前应用得较多的检测吸附量的方法有凝胶渗透色谱(GPC)、总有机碳分析法(TOC)和紫外可见分光光度计法(UV)。GPC 由于仪器原因,对检测样品纯度要求较高,对于水泥这种复杂体系而言,应用较为困难;TOC 法快速简便,但成本较高,加之样品处理复杂,在国内应用较少;UV 法快速准确,较之前面 2 种有较大优势,值得推广。但传统的 UV 法主要是通过测定聚羧酸减水剂中羧基上羰基的碳氧双键进行测定的,如果没有共轭效

应,这种吸收在紫外区较弱,而且在试验中发现这种方法容易受到水泥颗粒中游离无机离子的影响,特别在摩尔浓度较低时不容易测定其含量。

有人认为利用碘的显色效应,用紫外分光光度计直接扫描聚氧乙烯侧链的最大紫外吸收波长可检测其浓度<sup>[1-3]</sup>,碘作为一种电子受体能与聚氧乙烯型非离子表面活性剂反应形成络合物。Ross 等<sup>[4]</sup>和 Becher 等<sup>[5]</sup>利用碘的这一性质测定了聚氧乙烯型非离子表面活性剂的临界胶束浓度。而 PC 主要由羧基、聚氧乙烯长侧链和线性主链组成,基于以上原理,本实验以碘-碘化钾(KI-I<sub>2</sub>)溶液为显色剂,扫描显色溶液体系的可见光光谱,确定其特征吸收波长,于特征吸收波长下测定 PC 的浓度。研究表明,此测定方法准确度比较高、检测范围大、试剂易得、操作简单且干扰因素少,适合 PC 在复杂水泥浆体体系中的浓度测定。

收稿日期:2011-07-05;修回日期:2011-08-31

基金项目:国家自然科学基金项目(21076121)

作者简介:段建平(1985-),男,硕士,duanjp583@163.com;吕生华(1963-),男,教授,博士生导师,主要研究方向为高分子精细化学品,通讯联系人,029-86168010, lsh630603@yahoo.com.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂和仪器

准确称取 1 g  $I_2$  和 2 g KI, 加蒸馏水溶解, 定容至 100 mL, 作为 KI- $I_2$  显色剂, 因形成的  $I_3$  不太稳定, 显色剂应避光低温保存。

实验所用 PC 为自制减水剂产品, 实验中采用上海佑科仪器仪表有限公司 UV-1900 型紫外分光光度计测定吸收波长( $\lambda$ )和吸光度(A)。

### 1.2 UV 测定

在试管中加入 10 mL 不同质量浓度(0.002 ~ 0.010 g/L)的 PC 溶液, 并做试剂空白。再向 PC 溶液和试剂空白中加入 0.25 mL 的 KI- $I_2$  显色剂, 摇匀, 静置反应 120 min。分光光度计于 440 ~ 540 nm 波长内扫描, 扫描中始终以无 PC 样品为参比。

### 1.3 在水泥颗粒上的等温吸附实验

在 50 mL 的磨口带塞三角瓶中分别加入 1.0 g 水泥, 10 mL 一系列质量浓度的 PC 溶液, 塞紧瓶塞, 于 25°C 下恒温振荡 15 min, 混合液倒入 5 mL 离心管中, 16 000 r/min 离心 15 min; 移取上层清液稀释至 0.001 ~ 0.035 g/L, 取 10 mL 于比色管中, 加显色剂显色一段时间后, 测定 PC 浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 测定条件的选择

#### 2.1.1 测定波长

图 1 为不同浓度的 PC 在 410 ~ 700 nm 的吸附曲线, 在小于 480 nm 各曲线吸收出现不同程度的波动, 表明小于 480 nm 不适合选作定量测量的波长, 由于所测样品浓度是等梯度减小, 由朗格缪尔可知, 其吸光度也应该是呈等梯度减小, 观察图 1 中扫描波长与吸光度的关系, 可知在 530.0 ~ 552.5 nm 处较适合此规律。图 2 为在不同波长下, 不同浓度 PC

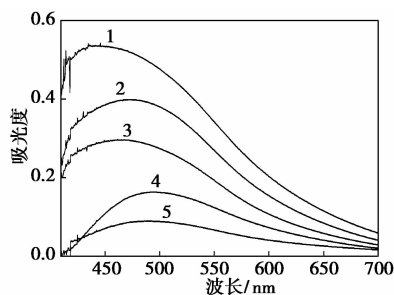
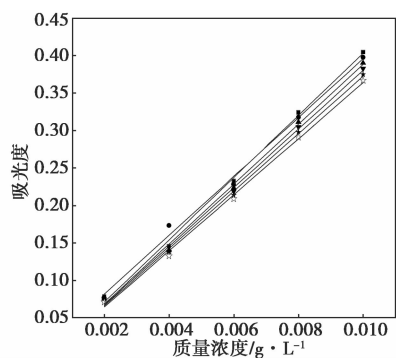


图 1 不同质量浓度 PC 与扫描波长的关系  
PC 质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$ : 1—0.010; 2—0.008; 3—0.006;  
4—0.004; 5—0.002

图 1 不同质量浓度 PC 与扫描波长的关系



■—530.0 nm; ●—532.5 nm; ▲—535.0 nm;  
▼—537.5 nm; ★—540.0 nm; ☆—542.5 nm

图 2 不同波长下不同质量浓度 PC 与吸光度的关系

表 1 PC 吸收波长与拟合方程和方差的关系

$\lambda/nm$	拟合方程	方差	线性范围/ $g \cdot L^{-1}$
530.0	$Y = 41.500X - 0.0121$	0.99683	0.001 ~ 0.035
532.5	$Y = 39.215X - 0.00326$	0.99343	
535.0	$Y = 39.946X - 0.0115$	0.99692	
537.5	$Y = 39.1125X - 0.0111$	0.99692	
540.5	$Y = 38.284X - 0.01083$	0.9969	
542.5	$Y = 37.425X - 0.0105$	0.99687	

与吸光度的关系, 在 530 ~ 552.5 nm 范围内线性关系良好, 但从表 1 PC 吸收波长与拟合方程可以看出, 在 530.0 ~ 535.0 nm, 方差一直增大, 在 537.5 ~ 552.5 nm 方差一直减小, 表明 535.0 nm 和 537.5 nm 较适合作为定量测量的波长, 但比较两者的截距可以发现, 535.0 nm 时拟合方程的截距稍大于 537.5 nm 拟合方程的截距, 故选择测定波长 537.5 nm 为减水剂的特征吸附峰。

#### 2.1.2 显色时间

按实验方法, 以蒸馏水为参比固定待测溶液浓度和入射光波长, 改变静置反应时间。0.01 g/L PC 溶液的 A 与显色时间的相互关系见图 3。由图 3 可知, 随着时间的增加, A 逐渐增加, 在 100 min 后基本达到平衡。为了使体系能充分反应, 实验显色

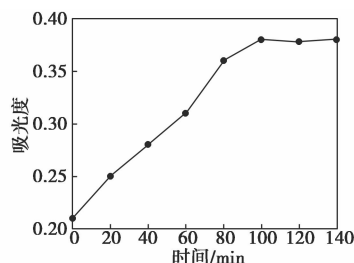


图 3 显色时间与吸光度的关系( $\lambda = 537.5 nm$ )

反应时间定为 120 min。

图 4 为 25、45℃ 条件下 0.01 g/L PC 的显色时间与吸光值的相互关系,由图 4 可知,可根据实验需要提高温度,缩短显色反应达到平衡时间,但温度提高后吸值略有下降。

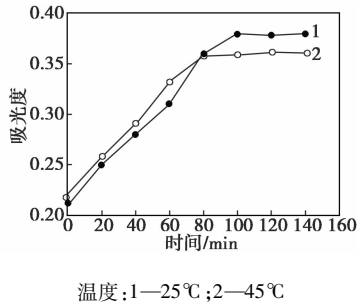


图 4 不同温度下吸光度随时间的变化  
( $\lambda = 537.5 \text{ nm}$ )

## 2.2 工作曲线

按实验方法,以空白样为参比,绘制 PC 的工作曲线。以 A 为 0.01 时对应的浓度值为最低检出限,以校准曲线直线部分的最高点(弯曲点)相对应的浓度值为检测上限,校准曲线直线部分即为 PC 溶液的工作曲线<sup>[6]</sup>。可得 PC 工作曲线的回归方程、表观摩尔吸光系数及检测范围(见图 2 和表 1)。由表 1 可知聚羧酸减水剂工作曲线的相关系数好,检测范围大。

## 2.3 干扰实验

### 2.3.1 pH 对测定的影响

以空白样为参比测得不同 pH 条件下 0.01 g/L PC 的 A,结果见图 5。从图 5 可知,在酸性环境下 PC 的 A 变化不大,但是溶液体系具有很强的碱不稳定性。当溶液体系的 pH 大于 8 时, A 开始降低,到 9 时溶液的 A 几乎为零。其原因可能是 pH 大于 9 时 PC 中聚氧乙烯基长侧链与显色剂形成的络合物被破坏,在实验中也发现 pH 升高时溶液体系颜色会变浅,说明溶液具有一定的碱不稳定性,在测定时 pH 应调到 8 以下。实际应用中,需要把离心液

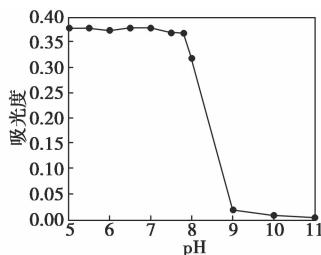


图 5 不同 pH 下 PC 的吸光度  
( $\lambda = 537.5 \text{ nm}$ , PC 质量浓度为 0.01 g/L)

进行稀释,使得 PC 质量浓度大约在 0.001 ~ 0.035 g/L 范围内,故 pH 对测定影响可以通过调节 pH 来避免。

### 2.3.2 共存物对测定的影响

水泥水化过程中会产生无机盐离子, Lucia 等<sup>[7]</sup>用 1 g/L 各种离子研究了对减水剂吸附的影响,实验中也观察了不同质量浓度 NaCl、CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对 10 mg/L PC 浓度的测定的影响(表 2)。结果表明,离子种类和浓度对测试无明显干扰,相对误差在 ± 5% 范围内。

表 2 PC 在不同干扰物下质量浓度

干扰物质量 浓度/g·L <sup>-1</sup>	干扰物			
	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0.5	10.32	10.15	10.11	9.84
1.0	10.18	10.26	10.32	9.61
1.5	9.75	9.59	9.55	9.62

注:PC 质量浓度为 10 mg/L。

## 2.4 KI-I<sub>2</sub> 分光光度法测定 PC 在水泥上的等温吸附曲线

通过表面活性剂在土壤上的振荡吸附实验,利用 KI-I<sub>2</sub> 分光光度法测得了聚氧乙烯型 PC 在水泥颗粒上等温吸附曲线(图 6)。用 Langmuir 等温方程对实验数据进行计算,得到各表面活性剂的吸附等温方程及相关系数,结果见表 3。Langmuir 等温方程式如式(1):

$$C_e/Q = (Q_m b)^{-1} + C_e/Q_m \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量(mg/g); C<sub>e</sub> 为平衡时溶液中表面活性剂质量浓度(g/L); Q<sub>m</sub> 为表面活性剂在水泥上的饱和吸附量。以 C<sub>e</sub> 对 C<sub>e</sub>/Q 作图可以得出式中各相关参数。

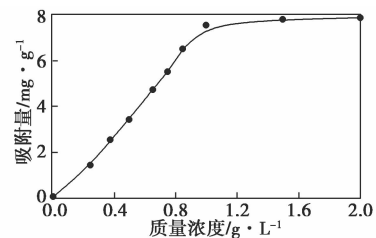


图 6 PC 在水泥颗粒上的吸附等温线

表 3 PC 在水泥颗粒上的等温吸附方程

Langmuir 方程	Q <sub>m</sub>	b	相关系数
C <sub>e</sub> /Q = 0.126C <sub>e</sub> + 0.0646	7.88	1.95	0.9781

从相关系数来看,此法准确度较高,分析所得结果与 Plank 等<sup>[8]</sup>相似。

(下转第 93 页)

便,结果准确。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 仪器与试剂

Labtech UV9100 紫外分光光度计,北京莱伯泰科仪器有限公司;二甲基亚砜,分析纯,天津大茂化学试剂厂;葡萄糖,分析纯,天津大茂化学试剂厂;5-羟甲基糠醛,美国 sigma 公司;固体催化剂作用后的葡萄糖水解液,实验室自制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 5-HMF 标准溶液的配制

配制 6 个已知摩尔浓度的 5-HMF 水溶液。其中 5-HMF 的摩尔浓度范围为 0 ~ 0.10 mmol/L。

#### 1.2.2 5-HMF 溶液的紫外光谱扫描曲线绘制

以蒸馏水为空白,取 0 ~ 0.10 mmol/L 的 5-HMF 标准溶液置于石英比色皿中,在 250 ~ 400 nm 波长段扫描,根据扫描曲线确定最大吸收峰对应的波长。

#### 1.2.3 5-HMF 溶液的标准曲线绘制

取 0 ~ 0.10 mmol/L 的 5-HMF 系列标准溶液,以蒸馏水为空白,在最大吸收峰对应波长下测定其吸光度,绘制标准曲线,建立回归方程。

#### 1.2.4 固体催化剂作用后的葡萄糖水解液中 5-HMF 摩尔浓度的测定

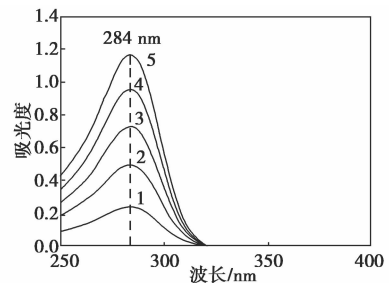
用微量移液器从反应体系中移取一定体积的反应液,用蒸馏水稀释至一定倍数,置于石英比色皿中

进行测定,在 250 ~ 400 nm 波长范围内扫描,记录全部吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 5-HMF 的吸光度值与其摩尔浓度的关系

不同摩尔浓度的 5-HMF 水溶液的紫外吸收光谱图如图 1 所示。



5-HMF 水溶液浓度/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ : 1—0.02; 2—0.04; 3—0.06; 4—0.08; 5—0.10

图 1 不同浓度的 5-HMF 标准溶液紫外吸收光谱图

由图 1 可知,5-HMF 在 284 nm 处有最大吸收峰,因此,确定 284 nm 为其特征吸收波长。将 1 mmol/L 的 5-HMF 标准溶液稀释,配制成摩尔浓度分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mmol/L 的系列标准溶液,以蒸馏水为空白,在 284 nm 下分别测定该标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,如图 2。由图 2 可知,样品在 0 ~ 0.10 mmol/L 范围内线性

(上接第 91 页)

## 3 结论

PC 中聚乙二醇长侧链与  $\text{KI}-\text{I}_2$  的显色反应可以应用于 PC 浓度测量和吸附的研究,结果表明,以  $\text{KI}-\text{I}_2$  溶液为显色剂的分光光度法测定波长为 537.5 nm,显色时间为 120 min,PC 工作曲线相关系数为 0.9969;检测范围分别为 0.001 ~ 0.035 g/L,此法适合于酸性条件下测定,水泥中常见盐类和离子对测定的干扰较小,直接用于测定 PC 在水泥上的吸附等温线获得了满意的效果。

### 参考文献

[1] Zhu L Z, Yang K, Lou B F, et al. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils [J]. Water Research, 2003, 37(19): 4792 - 4800.

[2] 戴树桂,董亮,王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. 中国环境科学, 1999, 19(5): 392 - 396.

[3] 朱利中,陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土界面间吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 1 - 5.

[4] Ross S, Oliver J P. New Method for the Determination of Critical Micelle Concentrations of Un-ionized Associations Colloids in Aqueous or in Non-aqueous Solution [J]. Journal of Physic Chemistry, 1959, 63(10): 1671 - 1676.

[5] Becher P. Non-ionic Surface-Active Compounds. I. Critical Micelle Concentrations of Water-Soluble Ether Alcohols [J]. Journal of Physic Chemistry, 1959, 63(10): 1675 - 1680.

[6] 奚旦立,孙裕生,刘秀英. 环境监测 [M]. 修订版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 322 - 329.

[7] Lucia Ferrari, Josef Kaufmann, Frank Winnefeld, et al. Interaction of Cement Model Systems with Superplasticizers Investigated by Atomic Force Microscopy, Zeta Potential, and Adsorption Measurements [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 347(1): 15 - 24.

[8] Plank J, Sachsenhauser B, Reese J. Experimental Determination of the Thermo-dynamic Parameters Affecting the Absorption Behavior and Dispersion Effectiveness of PCE Superplasticizers [J]. Cement and Concrete Research, 2010, 40(5): 699 - 709. ■