НИИЖБ ГОССТРОЯ СССР

РЕКОМЕНДАЦИИ

ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ СОСТАВА И КАЧЕСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3

МОСКВА-1984

gost.e-ecolog.ru

Госстрой СССР

Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
бетона и железобетона
(НИИЖБ)

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ СОСТАВА И КАЧЕСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3

Утверждены
директором НИИЖБ
31 августа 1984 г.

Москва 1984

УДК 666.972.162

Печатается по решению секции коррозии, спецбетонов НТС НИИЖБ Госстроя СССР от 28 августа 1984 г.

Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3, М., НИИЖБ Госстроя СССР, 1984, 56 с.

В Рекомендациях изложены основные физико-химические методы контроля технологического процесса получения суперпластификатора С-3 и аналогичных продуктов, а также методы анализа суперпластификаторов и проверки их потребительских свойств в лабораторных условиях экспресс-методом. Даны указания по оценке качества суперпластификатора по результатам физико-химических исследований.

Предназначены для инженерно-технических работников заводских лабораторий, промышленных предприятий, научно-исследовательских организаций, занимающихся вопросами производства, исследования и применения суперпластификаторов.

Табл.2, илл.8.

© Ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
бетона и железобетона Госстроя СССР, 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящих Рекомендациях приведены новые и дополнены существующие методы анализа и испытаний суперпластификатора С-3 и аналогичных ему продуктов, а также обобщены методики пооперационного контроля процесса получения продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида.

Рекомендации составлены на основании результатов исследований, выполненных НИИЖБ, Московским НПО "НИОП и К" и Новомосковским ПО "Оргсинтез".

Рекомендации имеют своей целью ввести в практику заводских, строительных и научно-исследовательских лабораторий современные физико-химические методы пооперационного контроля процесса получения суперпластификатора, состава и качества продукта, а также осуществить их широкую производственную проверку.

Рекомендации разработаны НИИЖБ Госстроя СССР (канд. хим.наук В.Р.Фаликман, инженеры А.С.Алексеев, А.И.Вовк, В.И.Веселова, Московским НПО "НИОПиК" Минхимпрома (канд.техн.наук Е.И.Досовицкий, канд. хим. наук А.С.Титаренко, инженеры Л.Д.Брисилина, А.Н.Макарова, Н.И.Ролдугина) и Центральной лабораторией Новомосковского ПО "Оргсинтез" Минхимпрома (инженеры Н.А.Досовицкая, Т.В.Зайцева, Г.А.Загородникова, С.Е.Смирнова).

Просим все данные о практическом использовании методик и полученные при этом результаты, а также замечания по содержанию Рекомендаций направлять по адресу: 109389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6, НИИЖБ Госстроя СССР, лаборатория № 13).

Дирекция НИИЖБ

I. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Настоящие Рекомендации предназначены для пооперационного технологического контроля процесса получения суперпластификатора С-3 и всестороннего анализа состава и качества готового продукта.

I.2. Рекомендации распространяются на суперпластификатор С-3 и аналогичные продукты конденсации и содержат методики анализа их состава и свойств в лабораторных и производственных условиях.

I.3. Суперпластификатор С-3 представляет собой добавку на основе натриевых солей продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, лигносульфоната и сульфата натрия. Суперпластификатор должен отвечать требованиям ТУ 6-I4-625-80 "Разжижитель С-3" с Изменением № I (прил. I).

I.4. Разжижитель С-3 поставляется в виде водного раствора 33-39%-ной концентрации в цистернах и металлических бочках. Он может также выпускаться в виде легкорастворимого неслеживающегося порошка коричневого цвета с размером микрогранул 200-300 мкм. Порошкообразный продукт транспортируется в крафт-мешках или резинокордных контейнерах. Его растворы по своим свойствам полностью тождественны растворам жидкого суперпластификатора той же концентрации.

Данные об основных физических свойствах растворов Разжижителя С-3 в зависимости от их концентрации приведены в прил. 2.

I.5. Технология получения суперпластификатора С-3 включает стадии сульфирования нафталина, отдувки непрореагировавшего нафталина, конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, нейтрализации продукта конденсации раствором едкого натра и приготовления комплексной добавки. Принципиальная схема получения суперпластификатора С-3 приведена на рис.I.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ СУЛЬФОМАССЫ НА СТАДИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ НАФТАЛИНА

2.I. Характеристика метода

В основу методики положено титриметрическое определение общей массовой доли 2-нафталинсульфокислоты (2-НСК) и серной кислоты с последующим определением серной кислоты. Общую массовую долю кислот определяют титрованием исследуемого образца раствором гидроокиси бария, при этом сульфат бария выпадает в осадок, а бариевая соль 2-НСК остается в растворе. Массовую долю серной кислоты определяют титро-

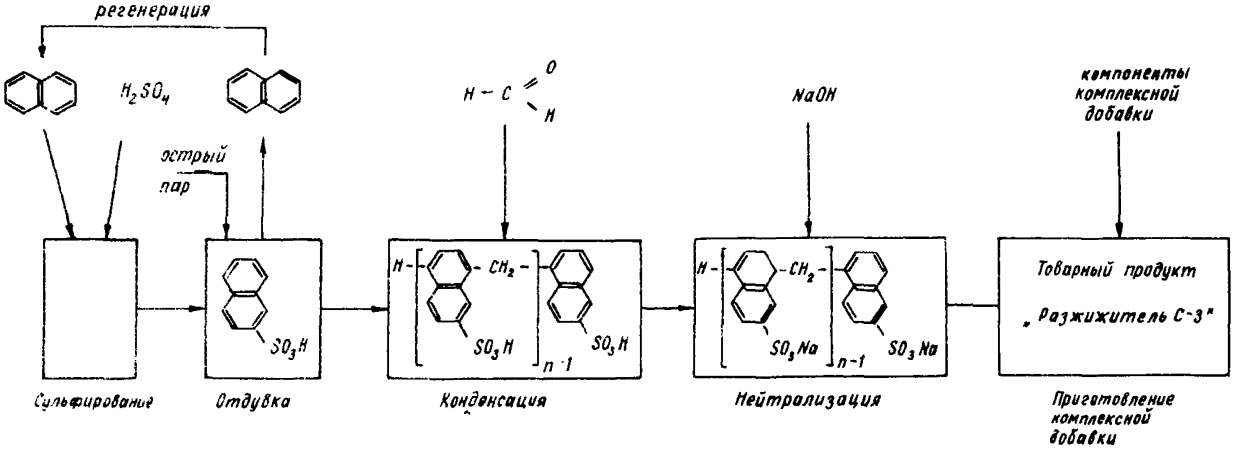


Рис. 1. Принципиальная схема получения суперпластификатора С-3

ванием щелочным раствором натриевой соли этилендиамин – *N, N, N', N'* – – тетрауксусной кислоты (ЭДТА, трилон Б). При образовании комплекса бария с ЭДТА выделяется эквивалентное количество кислоты, которое нейтрализуется щелочью. О конце титрования судят по появлению в титруемом растворе избытка ионов гидроксила.

2.2. Оборудование и реактивы

Весы лабораторные технические по ГОСТ 24104-80Е;

стаканы химические вместимостью 100-150 мл по ГОСТ 25336-82Е;

пипетки вместимостью 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;

бюретки вместимостью 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;

колбы мерные вместимостью 250 и 1000 мл по ГОСТ 1770-74Е;

колбы конические вместимостью 100 мл по ГОСТ 25336-82Е;

барий гидроокись, 8-водная по ГОСТ 4107-78, чда, 0,1 н.раствор;

натр едкий по ГОСТ 4328-77, чда;

динатриевая соль этилендиамин – *N , N , N', N'*, – тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, чда;

барий хлорид, 2-водный по ГОСТ 4108-72, чда, 0,1 н.раствор;

фенолфталеин по ГОСТ 5850-72, 1%-ный раствор в этиловом спирте;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание. Поскольку все анализы проводятся только на дистиллированной воде, то в описаниях методик под термином "вода" следует всегда понимать дистиллированную воду за исключением специально оговоренных случаев.

2.3. Приготовление щелочного раствора ЭДТА

На технических весах взвешивают 18,6 г ЭДТА и 4 г едкого натра. Навески количественно переносят в мерную колбу на 1 л, прибавляют воды до объема 800-850 мл, растворяют щелочь и ЭДТА, доводят объем до метки водой и перемешивают.

Титр приготовленного раствора устанавливают по 0,1 н.раствору хлорида бария. Для этого в колбу для титрования пипеткой отбирают 10 мл 0,1 н.раствора хлорида бария, прибавляют 10-15 мл воды, 2-3 капли фенолфталеина и титруют щелочным раствором ЭДТА до слаборозовой, не исчезающей в течение полминуты окраски. Проводят 2-3 титрования и исходя из среднего значения объема титранта рассчитывают его нормальность по формуле

$$N_{\text{ЭДТА}} = \frac{10 \cdot 0{,}1}{V_{\text{ЭДТА}}} , \qquad (1)$$

где N и V – соответственно нормальность и объем щелочного раствора ЭДТА.

Примечание. 0,I н.раствор $BaCl_2$ рекомендуется готовить из фиксанала.

2.4. Проведение испытания

На технических весах взвешивают 3–5 г сульфомассы с погрешностью 0,0I г. Навеску растворяют в 50–60 мл воды и количественно переносят в мерную колбу на 250 мл. Объем доводят до метки водой и перемешивают. 25 мл полученного раствора пипеткой переносят в колбу для титрования, прибавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют 0,I н.раствором едкого натра до слаборозовой окраски.

В оттитрованный раствор прибавляют I–2 капли 0,I н.раствора соляной кислоты до обесцвечивания. Этот нейтрализованный раствор медленно титруют щелочным раствором ЭДТА также до появления слабо-розовой окраски. В конце титрования раствор ЭДТА следует прибавлять по I–2 капли и выжидать после этого 20–30 с. Расхождения при двух параллельных титрованиях не должны превышать 0,2 мл.

2.5. Обработка результатов

Общую кислотность сульфомассы в пересчете на серную кислоту $X_{общ}$, %, рассчитывают по формуле

$$X_{общ} = \frac{V_{щ} \cdot N_{щ} \cdot 250 \cdot 49}{m \cdot 25 \cdot I000} \cdot I00, \qquad (2)$$

где $V_{щ}$ и $N_{щ}$ – соответственно объем, мл, и нормальность, г-экв/л, раствора гидроокиси бария, пошедшего на титрование; m – навеска сульфомассы, г; 49 – грамм-эквивалент серной кислоты, г.

Концентрацию в сульфомассе серной кислоты $X_{своб}$, %, рассчитывают по формуле

$$X_{своб} = \frac{(V_{щ} \cdot N_{щ} - V_{ЭДТА} \cdot N_{ЭДТА}) \cdot 250 \cdot 49}{m \cdot 25 \cdot I000} \cdot I00, \qquad (3)$$

где $V_{ЭДТА}$ и $N_{ЭДТА}$ – соответственно объем и нормальность щелочного раствора ЭДТА, пошедшего на титрование.

При расчетах используют средние значения объемов титрантов. Полученный результат округляют до 0,I%.

2.6. Пример определения

На технических весах взвесили 3,09 г сульфомассы. Навеску растворили в 50 мл воды, перенесли в мерную колбу на 250 мл, довели объем до метки водой и перемешали (раствор I). Предварительно приготовили щелочной раствор ЭДТА с концентрацией 0,097 н. При проведении анализа использовали 0,08I н.раствор гидроокиси бария, 0,I н.раствор соляной кислоты и I%-ный спиртовой раствор фенолфталеина.

25 мл анализируемого раствора I перенесли в стакан на I00 мл, прибавили 3 капли фенолфталеина и при перемешивании на магнитной мешалке титровали 0,08I н.раствором гидроокиси бария до появления слаборозовой окраски. На титрование пошло I9,4 и I9,2 мл раствора гидроокиси бария. После этого растворы обесцветили 0,I н.соляной кислотой (I капля) и титровали 0,097 н.щелочным раствором ЭДТА также до слабо-розовой окраски. На титрование пошло I4,I и I3,9 мл раствора ЭДТА. Подставив средние значения объемов титрантов в формулы (2) и (3), рассчитали, %, общую и свободную (по серной кислоте) кислотность:

$$X_{общ} = \frac{0,08I \cdot I9,3 \cdot 49 \cdot 250}{3,09 \cdot 25 \cdot I000} \cdot I00 = 24,8\% ;$$

$$X_{своб} = \frac{(0,08I \cdot I9,3 - 0,097 \cdot I4,0) \cdot 49 \cdot 250}{3,09 \cdot 25 \cdot I000} \cdot I00 = 3,3\%$$

3. МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НАФТАЛИНА В СУЛЬФОМАССЕ

3.I. Характеристика метода

Газовая хроматография является методом разделения, в котором анализируемые соединения разделяются между двумя фазами: подвижной и неподвижной. Подвижной фазой всегда служит газ, а неподвижной - чаще всего жидкость, нанесенная на неподвижную инертную подложку, или поверхностно-активный адсорбент. Фазовое равновесие в данных системах описывается изотермой сорбции (адсорбции или растворения). Чем выше энтальпия адсорбции (растворения), тем прочнее удерживается данное вещество на сорбенте и тем выше время его удерживания (время прохождения анализируемого вещества через всю колонку). После прохождения колонки пары вещества попадают в детектор, который регистрирует концентрацию данного компонента в газе-носителе.

Поскольку в случае газохроматографического определения многих

соединений измеряемые на хроматограмме площади пиков не всегда пропорциональны их концентрации, рекомендуется определять поправочные коэффициенты. С этой целью в исследуемый образец добавляют внутренний стандарт. Пик внутреннего стандарта на хроматограмме должен располагаться как можно ближе к пику определяемого соединения и как можно дальше от пиков других присутствующих в образце соединений. Стандарт должен быть к тому же структурно похож на анализируемое соединение.

В случае определения нафталина в качестве внутреннего стандарта рекомендуется использовать дифенил.

3.2. Оборудование и реактивы

Газовый хроматограф серии "Цвет-100" или другой с детектором ДТП;

весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;

колба круглодонная КККШ 250/19 или КККШ 250/29 по ГОСТ 25336-82Е;

холодильник обратный со шлифом керна КШ 19 или КШ 29 по ГОСТ 23932-79Е;

колбонагреватель по ТУ 79 РСФСР 439-74;

пипетки вместимостью 50 мл по ГОСТ 20292-74Е;

бензол по ГОСТ 5955-75, хч;

дифенил по ГОСТ 13487-78, чда;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

3.3. Проведение испытания

10 г сульфомассы, взвешенной с погрешностью 0,01 г, помещают в круглодонную колбу, прибавляют 10 мл воды и 50 мл бензола из пипетки. К колбе присоединяют обратный холодильник с водяным охлаждением и кипятят смесь на колбонагревателе 15 мин. После охлаждения на аналитических весах взвешивают в бюксе 1 г бензольного слоя с погрешностью 0,0002 г и прибавляют 0,01 г дифенила, взвешенного с той же погрешностью, и тщательно перемешивают. Полученный раствор анализируют согласно инструкции к прибору.

Анализ проводят при следующем режиме работы хроматографа:

расход газа-носителя (гелий) ..... 2 л/ч;

скорость движения диаграммной ленты ..... 130 мм/ч;

количество вводимой пробы ..... 1 мкл;

температура испарителя ..... 210°С;

температура колонки в термостате ..... 120°С.

Стеклянную колонку длиной I м и диаметром 2 мм заполняют насадкой "Хроматон- *N-AW-HM-DS*" с добавлением 7% нитрилсиликонового каучука НСКТ-33 и 7% апиезона- *L* (от массы насадки).

Расчет концентраций нафталина в бензольном растворе производят по площадям пиков методом внутреннего стандарта с введением калибровочного коэффициента К, который вычисляют по формуле

$$K = \frac{P_н \cdot S_{ст}}{P_{ст} \cdot S_н} , \qquad (4)$$

где $P_н$ и $P_{ст}$ - навески нафталина и дифенила, г; $S_н$ и $S_{ст}$ - площади пиков нафталина и дифенила, $мм^2$.

Площади пиков рассчитывают с помощью интегратора или как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

Для определения калибровочного коэффициента растворяют 0,0I г нафталина и 0,0I г дифенила в I г бензола и анализируют на хроматографе, как указано выше.

Концентрацию нафталина X_I в бензоле вычисляют по формуле

$$X_I = \frac{P_{ст} \cdot K \cdot S_н}{P_н \cdot S_{ст}} \cdot I00 , \qquad (5)$$

где $P_{ст}$ - навеска дифенила, г; $P_н$ - навеска бензольного слоя, г; $S_н$ - площадь пика нафталина, $мм^2$; $S_{ст}$ - площадь пика дифенила, $мм^2$; К - калибровочный коэффициент.

Массовую долю нафталина в сульфомассе X_2, %, рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{X_I \cdot V_б \cdot \rho_б}{M} , \qquad (6)$$

где X_I - содержание нафталина в бензольном слое, %; $V_б$ - объем бензола, взятого для обработки сульфомассы, мл; $\rho_б$ - плотность бензола (0,879 $г/см^3$); М - навеска сульфомассы, г.

3.4. Пример определения

На технических весах взвесили I0,03 г сульфомассы непосредственно в круглодонной колбе на 250 мл,и прилили I0 мл воды и 50,0 мл бензола. К колбе присоединили шариковый холодильник и кипятили смесь на электроплитке I5 мин. После охлаждения пипеткой с резиновой грушей отобрали некоторое количество органической фазы и на аналитических

весах взвесили I,0I36 г бензольного раствора. Продолжая взвешивание, к бензольному раствору прибавили 0,0098 г дифенила и затем тщательно перемешали, после чего бюкс закрыли крышкой во избежание испарения.

Для определения калибровочного коэффициента в другом бюксе взвесили 0,0I00 г нафталина и 0,0I00 г дифенила, которые затем растворили в I,0I5 г бензола.

Установив все параметры режима работы хроматографа ЛХМ-72 в соответствии с требованиями п.3.3 настоящих Рекомендаций в приемник хроматографа ввели по 0,2 мкл калибровочного и исследуемого образцов и измерили на диаграмме площади пиков нафталина и дифенила.

Калибровочный образец: $S_н$ = 320 мм^2 (45,7x7 мм)
$S_{ст}$ = 220 мм^2 (37x6 мм)

Исследуемый образец: $S_н$ = 36 мм^2 (I2x3 мм)
$S_{ст}$ = 2I6 мм^2 (36x6 мм)

По формуле (4) рассчитали калибровочный коэффициент:

$$K = \frac{0,I00 \cdot 220}{320 \cdot 0,I00} = 0,693.$$

По формуле (5) вычислили концентрацию нафталина в бензольном слое:

$$X_I = \frac{0,0098 \cdot 0,693 \cdot 36}{I,0I36 \cdot 2I6} \cdot I00 = 0,II2\%.$$

Подставив в формулу (6) навеску сульфомассы, найденное значение X_I, плотность и объем бензольного раствора, рассчитали искомую массовую долю нафталина в сульфомассе:

$$X_2 = 0,II2 \cdot \frac{0,879 \cdot 50}{I0,03} = 0,49\%.$$

4. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ I- И 2-НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ В СУЛЬФОМАССЕ

4.I. Характеристика метода тонкослойной хроматографии

В жидкостной хроматографии используют разницу во взаимодействии разделяемых веществ с твердой фазой (или сорбентом) и жидкой фазой. Обычно используют метод, когда неподвижной (стационарной) является твердая фаза, а жидкая фаза движется относительно ее либо сверху

вниз (нисходящая хроматография) или снизу вверх (восходящая). При движении жидкой фазы относительно стационарной для разделяемого вещества (субстрата) в каждой точке существует равновесие между субстратом на твердой фазе, и субстратом, растворенным в жидкой фазе.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) используются стеклянные или тонкие металлические пластины с нанесенным на их поверхность сорбентом. Во всех, приведенных в настоящих Рекомендациях методиках с применением ТСХ, используются пластинки "*Silufol-UV-254*" (алюминиевая фольга, покрытая слоем силикагеля с флуоресцирующей добавкой).

Силикагель относится к полярным сорбентам вследствие наличия на поверхности частиц полярных связей *Si* –O и *Si* –O– *Si* и O–H за счет адсорбированной воды. Чем полярнее исследуемое соединение, тем прочнее оно адсорбируется на силикагеле. С другой стороны, чем полярнее жидкая фаза, тем выше растворимость в ней полярного субстрата. Скорость вымывания субстрата обусловлена соотношением энергии адсорбции субстрата на твердой фазе и энергии его растворения в жидкой фазе. Мерой этой скорости является хроматографическая подвижность

$$R_f = \frac{L_S}{L_{ж.ф}} \quad , \qquad (7)$$

где R_f – хроматографическая подвижность субстрата; $L_{ж.ф}$ – расстояние от старта, пройденного фронтом жидкой фазы, относительно твердой; L_S – расстояние, пройденное при этом центром зоны адсорбированного субстрата.

Величина R_f, определенная в конкретных условиях (неизменный состав и полярность твердой, неподвижной фазы и жидкой, подвижной фазы, является постоянной и характеристической величиной. Индивидуальные соединения дают при ТСХ-анализе при правильно подобранной полярности подвижной фазы одно пятно правильной или слегка удлиненной формы.

4.2. Принцип метода

Методика определения 1- и 2-нафталинсульфокислот (1- и 2-НСК) основана на различной хроматографической подвижности их натриевых солей на силикагеле при элюировании (вымывании) 20-25%-ным раствором ацетата натрия.

4.3. Оборудование и реактивы

Весы технические и аналитические по ГОСТ 24104-80Е;

спектрофотометр СФ-26 или аналогичный;
ультрахемископ или другой УФ-излучатель;
pH-метр любой марки;
хроматографическая камера;
микрошприцы МШ-10;
стаканы вместимостью 50 мл, 100 мл по ГОСТ 25336-82Е;
колбы мерные вместимотсью 25, 50 и 100 мл по ГОСТ 1770-74Е;
пипетки вместимостью 2,5, 10, 15 и 20 мл по ГОСТ 20292-74Е;
воронки стеклянные по ГОСТ 25336-82Е;
фильтры (синяя лента) по ТУ 6-09-1678-77;
натрий ацетат по ГОСТ 199-78, чда, 20%-ный раствор;
натр едкий по ГОСТ 4328-77, чда, 10%-ный раствор;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.4. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят стандартный раствор смеси чистых натриевых солей 1- и 2-НСК. На аналитических весах взвешивают по 2,5 г обоих препаратов с погрешностью 0,0002 г, навески переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют, доводят объем до метки водой и перемешивают.

Далее 2,5, 10, 15 мл приготовленного раствора пипетками переносят в ряд мерных колб на 25 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают. Получают серию калибровочный растворов. По 10 мкл каждого раствора отбирают шприцом и наносят этот объем по 1 мкл в один ряд друг за другом (рис.2) на хроматографическую пластинку, которую затем подсушивают 2 мин в сушильном шкафу при температуре 50-60^{0}С или 40 мин на воздухе и устанавливают наклонно в хроматографическую камеру так, чтобы пятна не были погружены в элюент. Для разделения используют 20-25%-ный раствор ацетата натрия. После того, как фронт растворителя достигнет верхнего края пластинки, последнюю вынимают, подсушивают в течение 40 мин на воздухе и наблюдают свечение в ультрахемископе. При этом на хроматограмме видны фиолетовые пятна. Пятно с R_f = 0,72 соответствует натриевой соли 1-НСК; натриевая соль 2-НСК проявляется в виде широкой полосы, начинающейся со старта (рис.3).

Отмечают карандашом границы пятен, вырезают отмеченные участки пластинки, переносят в стаканчики на 50 мл и приливают из пипетки по 10 мл воды. Стеклянной палочкой с резинкой на конце снимают слой силикагеля и перемешивают в течение 3 мин, переводя, таким образом,

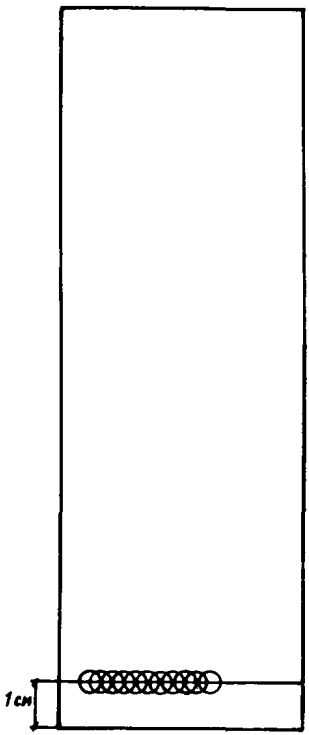


Рис.2. Нанесение образцов на хроматографическую пластинку

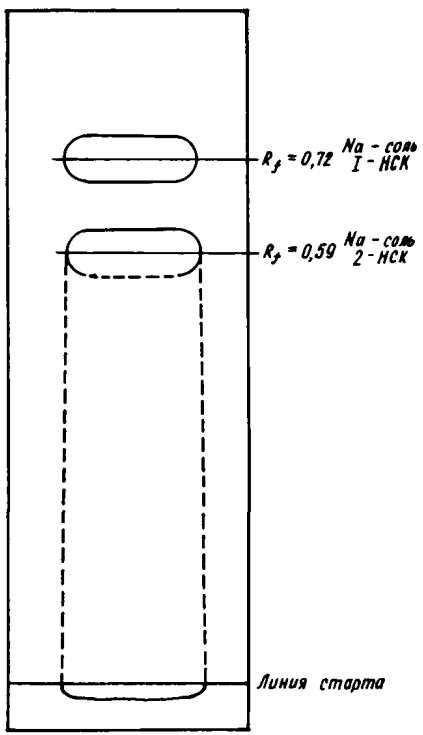


Рис.3. Вид хроматограммы при разделении Na-солей I- и 2-НСК

соли I- и 2-НСК в раствор. Растворы фильтруют через бумажные фильтры непосредственно в кювету спектрофотометра, отбрасывая первые две порции по I-I,5 мл.

Оптическую плотность растворов А измеряют в кюветах с толщиной слоя I см при длине волны λ = 275 нм относительно воды. По полученным результатам строят график зависимости оптической плотности от количества натриевой соли, г, в измеряемом объеме.

4.5. Проведение испытания

I0-I2 г сульфомассы после сульфирования нафталина взвешивают в стакане на 50 мл с погрешностью 0,0I г и нейтрализуют I0%-ным раствором едкого натра до pH 7,5-8,5 по pH-метру или универсальной индикаторной бумаге. Нейтрализованную сульфомассу переносят в мерную колбу на I00 мл, добавляют немного воды, растворяют, доводят объем до метки водой и перемешивают (раствор А). 20 мл полученного раствора пипеткой переносят в другую мерную колбу на I00 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают (раствор Б). Далее I0 мкл раствора Б наносят шприцом на флуоресцентную хроматографическую пластинку по I мкл в один ряд друг за другом. Пластинку сушат, обрабатывают 20-25%-ным раствором ацетата натрия в хроматографической камере и снова подсушивают. Наблюдают расположение пятен в ультрахемископе, отмечают их границы и вырезают. Пятно с $R_f \sim 0{,}72$ - *N*а-соль I-НСК; если концентрация *N*а-соли 2-НСК высока, то она проявляется в виде широкой полосы, начинающейся со старта; при низкой ее концентрации - пятно с $R_f \sim 0{,}59$. Далее вырезанные области пластинки обрабатывают I0 мл воды, снимают слой силикагеля и фильтруют непосредственно в кюветы, отбрасывая первые две порции и измеряют оптическую плотность растворов. Все эти операции проделывают в точности, как указано выше при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят количества натриевых солей I- и 2-НСК в смеси.

4.6. Обработка результатов

Найденные по калибровочному графику количества *N*а-солей сульфокислот подставляют в формулу для расчета массовой доли I- и 2-НСК в сульфомассе, %:

$$НСК = \frac{C \cdot I00 \cdot I00 \cdot 208}{M \cdot 0{,}0I \cdot 230 \cdot 20} \cdot I00, \qquad (8)$$

где НСК - массовая доля I- и 2-нафталинсульфокислоты в сульфомассе, %; С - количество *N*а-соли НСК, найденное по калибровочному

графику, г; М - навеска сульфомассы, г; 208 и 230 - молекулярные массы НСК и их натриевых солей соответственно.

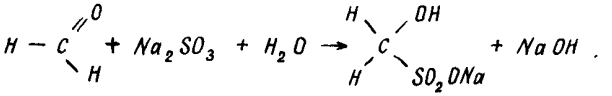
4.7. Пример определения содержания I- и 2-НСК в сульфомассе

Навеску сульфомассы II,05 г, взятую в стакане на 50 мл, при перемешивании нейтрализовали 26,5 мл 2,5 н. (I00 г/л) раствора едкого натра до pH 7,8 по pH-метру (ЭВ-74). Нейтрализованную сульфомассу перенесли в мерную колбу на I00 мл, довели объем до метки водой и перемешали. 20 мл полученного раствора перенесли пипеткой в другую мерную колбу на I00 мл, также довели объем до метки водой и перемешали. I0 мкл этого раствора подвергли хроматографическому разделению на пластинке "*Silufol UV-254*", выполняя все операции, указанные в п.4.4 настоящих Рекомендаций. Пятна *N*a-солей I- и 2-НСК наблюдали в ультрахемископе "Хроматоскоп". Оптическую плотность растворов I- и 2-НСК измеряли на спектрофотометре СФ-26 в кюветах с толщиной слоя I см при λ = 275 мм. По предварительно построенному калибровочному графику* были найдены количества *N*a-соли I-НСК ($2{,}I3 \cdot I0^{-5}$ г) и *N*a-соли 2-НСК ($2{,}04 \cdot I0^{-4}$ г) соответственно. По формуле (8) были рассчитаны массовые доли I- и 2-нафталинсульфокислот в исходной сульфомассе, равные 8,7% и 83,3% соответственно.

5. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОДУКТАХ КОНДЕНСАЦИИ

5.I. Принцип метода

В основу методики положено взаимодействие формальдегида и сульфита натрия, которое протекает с выделением эквивалентного количества щелочи:



Количество формальдегида, вступившего в реакцию, рассчитывают исходя из объема кислоты, пошедшей на нейтрализацию выделившейся щелочи.

*) Зависимость концентрации *N*a-солей I- и 2-НСК в 25 мл от оптической плотности раствора ($C = f(A)$) в нашем случае имела вид $C = 4{,}63 \cdot I0^{-4} A - I{,}4 \cdot I0^{-5}$ для *N*a-соли I-НСК и $C = 4{,}50 \cdot I0^{-4} A - I{,}4 \cdot I0^{-5}$ для *N*a-соли 2-НСК.

5.2. Оборудование и реактивы

Прибор для перегонки с водяным паром *);
весы лабораторные технические по ГОСТ 24104-80Е;
колбы конические вместимостью 250 и 500 мл по ГОСТ 25336-82Е;
колбы мерные вместимостью 250 и 1000 мл по ГОСТ 1770-74Е;
цилиндры мерные вместимостью 50 и 250 мл по ГОСТ 1770-74Е;
пипетки вместимостью 10 и 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;
бюретки вместимостью 10 и 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;
кислота серная по ГОСТ 4204-77, чда, 1 н. и 0,05 н. растворы;
натрий сульфит, 7-водный, по ГОСТ 429-76, чда;
натрий тиосульфат по СТ СЭВ 223-75, 0,1 н. раствор;
иод по ГОСТ 4159-64, чда, 0,1 н. раствор;
крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, чда, 1%-ный раствор;
фенолфталеин по ГОСТ 5850-72, чда, 1%-ный спиртовой раствор;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

5.3. Приготовление раствора сульфита натрия

252 г сульфита натрия кристаллического (126 г безводного) растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу на 1 л, доводят объем до метки водой и перемешивают - раствор А.

10 мл раствора А отбирают пипеткой в мерную колбу на 250 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают - раствор Б.

В коническую колбу на 250 мл пипеткой отбирают 25 мл раствора иода, 15 мл 1 н. раствора серной кислоты, 50 мл воды и пипеткой 10 мл раствора Б. Смесь перемешивают и избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования в качестве индикатора 1 мл раствора крахмала.

Концентрацию раствора А, %, (X_I) рассчитывают по формуле

$$X_I = \frac{(2,5 - V_1 \cdot N_1) \cdot 250 \cdot 126,04}{10 \cdot 10 \cdot 100} \cdot 100 = 31,51 \cdot (2,5 - V_1 \cdot N_1), \qquad (9)$$

где V_1 и N_1 - соответственно объем и нормальность раствора тиосульфата натрия. Концентрация раствора А должна быть 25±1%.

В коническую колбу на 500 мл помещают 200 мл раствора А, прибавляют 3-4 капли фенолфталеина и титруют 1 н. раствором серной кислоты до слаборозовой окраски - раствор В.

*) См. П.И.Воскресенский. Техника лабораторных работ. М., 1969.

5.4. Проведение испытания

10 г продукта конденсации, взвешенного в бюксе с закрытой крышкой с погрешностью 0,01 г, количественно переносят в колбу прибора для перегонки и добавляют воды, так чтобы конец пароотводной трубки был погружен в раствор. В коническую колбу на 250 мл помещают 50 мл раствора В и отгоняют в неё формальдегид, контролируя полноту отгонки качественной реакцией капли отгона с отдельной порцией раствора В. Образовавшуюся по реакции щелочь титруют 0,05 н. раствором серной кислоты до окраски контрольного раствора В.

5.5. Обработка результатов

Массовую долю формальдегида в продукте конденсации (X_2),%, рассчитывают по формуле

$$X_2 = \frac{V_2 \cdot 0{,}0015}{M} \cdot 100 , \qquad (10)$$

где V_2 – объем 0,05 н. раствора серной кислоты, пошедший на титрование, мл; 0,0015 – количество формальдегида, эквивалентное 1 мл 0,05 н. раствора кислоты, г; М – навеска продукта конденсации, г.

5.6. Пример определения

253 г 7-водного сульфита натрия растворили в 500 мл воды, перевели раствор в мерную колбу на 1 л, довели объем до метки водой и перемешали (раствор А). 10 мл раствора А пипеткой перенесли в мерную колбу на 250 мл, довели объем до метки водой и перемешали (раствор Б). В колбу для титрования поместили 25,0 мл 0,1 н. раствора иода, 50 мл воды, 15 мл 1 н. раствора серной кислоты и 10,0 мл раствора Б. Выделившийся иод оттитровали 0,103 н. раствором тиосульфата до слабой желтой окраски раствора. Затем прилили 1 мл 1%-ного раствора крахмала и продолжали титрование до полного обесцвечивания.

Средний результат двух титрований (16,8 и 16,7 мл) подставили в формулу (9) и рассчитали концентрацию раствора сульфита натрия:

$$X_1 = 31{,}51 \cdot (2{,}5 - 16{,}75 \cdot 0{,}103) = 24{,}4\%.$$

200 мл раствора А оттитровали 1 н. раствором серной кислоты до слабощелочной реакции по фенолфталеину (раствор В). В две конические колбы поместили по 50 мл раствора В и отогнали в них формальдегид из двух навесок продукта конденсации (5,1723 и 5,1510 г), периодически контролируя наличие формальдегида в отгоне. Выделившуюся щелочь оттитровали 0,05 н. раствором серной кислоты до слаборозовой окраски раствора В. На титрование пошло соответственно 0,52 и 0,48 мл 0,05н.

раствора серной кислоты. Подставив значения объемов титранта и навесок в формулу (I0) рассчитали содержание формальдегида в продукте конденсации:

$$X_2 = \frac{0,52 \cdot 0,0015}{5,1723} \cdot 100 = 0,015\%;$$

$$X_2 = \frac{0,48 \cdot 0,0015}{5,1570} \cdot 100 = 0,014\% .$$

6. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

6.1. Принцип метода

Методика основана на измерении водородного показателя pH 2,5%-ного раствора суперпластификатора.

6.2. Оборудование и реактивы

pH-метр любой марки;
стаканы химические вместимостью 100-150 мл по ГОСТ 25336-82Е;
набор денсиметров (ареометров) по ТУ 25-11-1363-77;
весы лабораторные технические по ГОСТ 24104-80Е;
цилиндр мерный вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770-74Е;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

6.3. Проведение испытания

В мерный цилиндр наливают суперпластификатор и соответствующим денсиметром измеряют плотность раствора. По таблице (см.прил.2) находят концентрацию суперпластификатора в процентах. На технических весах в стакане на 150 мл взвешивают с погрешностью 0,1 г количество суперпластификатора в граммах, равное $\frac{1,25 \cdot 100}{X}$, где X - концентрация, найденная по таблице, приливают в стакан воды до общего веса 50 г и перемешивают. После этого измеряют pH 2,5%-ного раствора согласно инструкции к прибору.

6.4. Пример определения

В мерный цилиндр на 100 мл налили примерно 70 мл суперпластификатора и денсиметром определили его плотность 1,180 г/см^3, что соответствует концентрации 36%. На технических весах в стакане взвесили 3,5 г суперпластификатора, прилили 46,5 г воды и перемешали. На pH-метре ЭВ-74 измерили pH полученного 2,5%-ного раствора. Значение pH составило 7,6.

7. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЕ

7.1. Принцип метода

В основу методики положено высушивание образца в термостате или сушильном шкафу при температуре 105-110°С до постоянной массы.

7.2. Оборудование и реактивы

Шкаф сушильный электрический общелабораторного назначения по ГОСТ 13474-79;

весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;

стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 23932-79Е;

эксикаторы по ГОСТ 25336-82Е;

кальций хлористый плавленый по ГОСТ 4460-77.

7.3. Проведение испытания

В чистом, доведенном до постоянной массы бюксе, взвешивают 5 г жидкого суперпластификатора с погрешностью 0,0002 г. Бюкс помещают в термостат или сушильный шкаф и выдерживают при температуре 105-110°С в течение 2,5-3 ч. Бюкс охлаждают в эксикаторе, заполненном хлористым кальцием, и взвешивают. Затем бюкс с сухим остатком выдерживают при указанной температуре еще 1-1,5 ч, охлаждают и взвешивают. Высушивание проводят до постоянной массы (разница между результатами последовательных взвешиваний не более 0,0005 г).

7.4. Обработка результатов

Массовую долю воды W в суперпластификаторе, %, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \cdot 100, \qquad (11)$$

где M_0 - масса бюкса, г; M_1 - масса бюкса с навеской образца, г;
M_2 - масса бюкса с сухим остатком, г.

Соответственно массовая доля сухих веществ в суперпластификаторе равна $100 - W$.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение между результатами определений не должно превышать 0,2% абс.

7.5. Пример определения

На аналитических весах взяли две навески суперпластификатора. Бюксы с образцами выдерживали при температуре 105°С сначала 3 ч, а

затем еще I ч. По результатам взвешивания рассчитали массовую долю воды в суперпластификаторе:

$$W_1 = \frac{19{,}2442-17{,}4069}{19{,}2442-16{,}2721} \cdot 100 = 61{,}82\%;$$

$$W_2 = \frac{19{,}1895-17{,}3191}{19{,}1895-16{,}1642} \cdot 100 = 61{,}83\%$$

Среднее значение W = 61,8%, соответственно массовая доля сухих веществ равна 38,2%.

Расхождение между результатами параллельных определений составило 0,01% абс.

8. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬНОСТИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

8.1. Принцип метода

В основу методики положено весовое определение остатка после обработки суперпластификатора концентрированной серной кислотой с последующим прокаливанием. При правильном проведении испытания зола суперпластификатора состоит только из сульфата натрия, и в ней не должно быть темных частиц. Зольность рассчитывают по отношению образовавшегося сульфата натрия к сухому веществу суперпластификатора.

8.2. Оборудование и реактивы

Печь муфельная или камерная по ГОСТ 13474-79;
тигли фарфоровые № 3 и № 4 по ГОСТ 9147-80Е;
эксикаторы по ГОСТ 25336-82Е;
весы аналитические по ГОСТ 24104-80Е;
кислота серная по ГОСТ 4204-77, чда;
кальций хлористый плавленый по ГОСТ 4460-77.

8.3. Проведение испытания

В предварительно прокаленном при 850-900°С до постоянной массы фарфоровом тигле взвешивают 1,5-2 г сухого или 4-5 г жидкого суперпластификатора с погрешностью 0,0002 г (жидкий продукт предварительно высушивают на плитке). Тигель ставят на электрическую плитку, прибавляют 4-5 капель концентрированной серной кислоты и нагревают при температуре 300-350°С до прекращения выделения белых паров SO_3. Обработку серной кислотой при нагревании повторяют еще дважды. Тигель с обработанным таким образом продуктом ставят в печь и выдерживают при температуре 850-900°С в течение 2 ч. Затем тигель охлаждают в

эксикаторе, заполненном хлористым кальцием, и взвешивают с погрешностью 0,0002 г. В случае присутствия в золе темных частиц проводят дополнительную обработку серной кислотой. Проводят повторное прокаливание в течение I ч при 850-900°С, охлаждают и взвешивают тигель с образцом.

8.4. Обработка результатов

Зольность суперпластификатора З в процентах к сухому веществу рассчитывают по формуле

$$З = \frac{(М_2 - М_0) \cdot 100}{(М_I - М_0) \cdot (100 - W)} \cdot 100 , \qquad (12)$$

где $М_0$ - масса тигля, г; $М_I$ - масса тигля с навеской суперпластификатора, г; $М_2$ - масса тигля с прокаленным остатком, г; W - влажность суперпластификатора, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение между определениями не должно превышать 0,2% абс.

8.5. Пример определения

На аналитических весах взвесили в прокаленных при 850°С тиглях сухой суперпластификатор. Продукт исследования последовательно трижды обрабатывали серной кислотой с нагреванием до прекращения выделения белых паров SO_3. Затем образцы прокаливали в муфельной печи при температуре 900°С (2 ч + I ч), охлаждали и взвешивали. Конечные значения масс подставили в формулу (12).

$$З_I = \frac{9,5719 - 9,1243}{10,5243 - 9,1243} \cdot 100 = 31,97\% ;$$

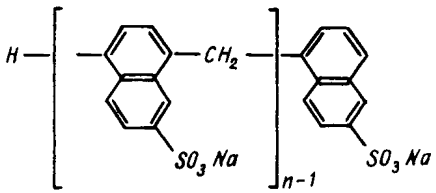
$$З_2 = \frac{10,0784 - 9,6341}{11,0293 - 9,6341} \cdot 100 = 31,84\% .$$

Среднее значение зольности равно 31,9%, расхождение между параллельными определениями составило 0,13% абс.

9. МЕТОДИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЕ

9.1. Принцип метода

Активным веществом суперпластификатора (А.в.) принято называть смесь полиметиленполинафталинсульфонатов общей формулы



где $n \geq 2$

В основу гравиметрического определения активного вещества положено образование нерастворимого соединения при взаимодействии А.в. с дифенилгуанидином. Содержание А.в. в суперпластификаторе рассчитывают по массе нерастворимого продукта реакции.

9.2. Оборудование и реактивы

Шкаф сушильный электрический по ГОСТ 13474-79;
весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;
стаканы химические вместимостью 150 мл по ГОСТ 25336-82Е;
стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 23932-80Е;
колбы мерные вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770-74Е;
пипетки вместимостью 1 и 25 мл по ГОСТ 20929-74Е;
бюретки вместимостью 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;
тигли фильтрующие ТФ ПОР 16 по ГОСТ 23932-80Е;
прибор для вакуумного фильтрования;
эксикаторы по ГОСТ 25336-82Е;
дифенилгуанидин по ТУ 6-09-3680-76, чда;
кислота уксусная по ГОСТ 61-75, хч;
кальций хлористый плавленый по ГОСТ 4460-77;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

9.3. Проведение испытания

3 г дифенилгуанидина, взвешенного с погрешностью 0,01 г, растворяют в 40 мл уксусной кислоты. 5 г суперпластификатора, взвешенного с погрешностью 0,0002 г, помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают. 25 мл полученного раствора пипеткой переносят в стакан на 150 мл, добавляют воды до объема 100 мл и 1 мл уксусной кислоты. При перемешивании из бюретки прибавляют 14 мл раствора дифенилгуанидина. Осадок оставляют для созревания на 7-8 ч. Полученный осадок фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель, предварительно промытый уксусной кислотой, водой и вы-

сушенный до постоянной массы при температуре 105-110°С (чтобы осадок не забивал фильтрующую вставку, на дно тигля помещают прокладку из асбестового волокна). Осадок на фильтре промывают водой до нейтральной реакции (проба с синей лакмусовой бумагой). Тигель с осадком обмывают водой снаружи, ставят на часовое стекло и помещают на 2-3 ч в сушильный шкаф при температуре 105-110°С. Затем тигель охлаждают в эксикаторе, заполненном хлористым кальцием, и взвешивают с погрешностью 0,0002 г. Высушивание повторяют до постоянной массы.

9.4. Обработка результатов

Массовую долю активного вещества суперпластификатора, %, в пересчете на сухой продукт рассчитывают по формуле

$$А.В.=\frac{472{,}4\cdot(m_1-m_0)\cdot 100\cdot 100}{850\cdot 25\cdot М\cdot(100-W)}\cdot 100=\frac{22231\ (m_1-m_0)}{М\cdot(100-W)}, \qquad (13)$$

где А.в. - массовая доля активного вещества, %; 472,4 - условная молекулярная масса активного вещества; m_1 - масса тигля с осадком, г; m_0 - собственная масса тигля, г; 850 - молекулярная масса дифенилгуанидиновой соли активного вещества; М - навеска суперпластификатора, г; W - массовая доля воды в суперпластификаторе, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение результатов двух параллельных определений не должно превышать 0,2% абс.

10. МЕТОДИКА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

10.1. Принцип метода

В основу метода определения активного вещества положено образование нерастворимого осадка при взаимодействии красителя (хризоидина) с активным веществом суперпластификатора. Массовая доля активного вещества рассчитывается по разности концентраций хризоидина (до и после взаимодействия), определяемых колориметрическим методом.

10.2. Оборудование и реактивы

Шкаф сушильный электрический по ГОСТ 13474-70;
весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;
колбы мерные вместимостью 100, 250, 2000 мл по ГОСТ 1770-74Е;
пипетки вместимостью 2, 5 и 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;
тигли фильтрующие ТФ ПОР 40 по ГОСТ 23932-79Е;

прибор для вакуумного фильтрования;
лабораторная центрифуга (3000 об/мин);
фотоэлектроколориметр или спектрофотометр любой марки;
хризоидин по ТУ 6-09-716-71, чда;
кислота соляная по ГОСТ 3118-67, чда, 0,1 н.раствор;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10.3. Приготовление стандартного раствора хризоидина

Предварительно определяют массовую долю хризоидина в реагенте. Массовую долю хризоидина, %, находят по разности: 100 минус массовая доля влаги и нерастворимого остатка.

А. Массовую долю влаги W_1 определяют по ГОСТ 14870-69 высушиванием в термостате, для чего навеску реагента 1 г, взятую с погрешностью 0,0002 г, сушат при температуре 105-110°С до постоянной массы.

Б. Массовую долю веществ, не растворимых в 0,1 н. растворе соляной кислоты, определяют следующим образом.

Фильтрующий тигель промывают 0,1 н.соляной кислотой, водой и сушат до постоянной массы при температуре 105-110°С. 1 г реагента взвешивают с погрешностью 0,0002 г, растворяют в 100 мл горячей (70-80°С) 0,1 н.соляной кислоты и фильтруют через фильтрующий тигель. Осадок промывают горячей 0,1 н.соляной кислотой до обесцвечивания фильтрата и сушат до постоянной массы при температуре 105-110°С. Массовую долю нерастворимых в 0,1 н.соляной кислоте веществ (Н.о.), %, рассчитывают по формуле

$$\text{Н.о.} = \frac{A}{M} \cdot 100 , \qquad (14)$$

где А - масса нерастворимого остатка, г; М - навеска реагента, г.

Массовую долю хризоидина в реагенте (Х), %, рассчитывают по формуле

$$X = 100 - W_1 - \text{Н.о.} \qquad (15)$$

10.4. Построение калибровочного графика

Навеску хризоидина (2,0000 г в пересчете на 100%-ный продукт), взятую с погрешностью 0,0002 г, переносят в мерную колбу вместимостью 2 л горячей 0,1 н.соляной кислотой, растворяют, охлаждают, доводят объем 0,1 н. соляной кислотой до метки и перемешивают. Раствор отфильтровывают под вакуумом через фильтрующий тигель ТФ ПОР 40, отбрасывая две первые порции фильтрата. Фильтрат помещают в сухую, хорошо закрывающуюся склянку. Стандартный раствор содержит $1 \cdot 10^{-3}$ г хризои-

дина в I мл. В темноте раствор может храниться 2-3 мес.

25 мл стандартного раствора хризоидина переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Затем 0,5; I,0; I,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 мл полученного раствора пипеткой переносят в мерные колбы вместимостью I00 мл, доводят объемы водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов относительно воды в кюветах толщиной I см. При работе на фотоколориметре измерения проводят при синем светофильтре (λ = 440-460 нм), при работе на спектрофотометре при $\lambda = \lambda_{макс}$ = = 455 нм. По полученным данным строят калибровочный график, откладывая по оси ординат оптическую плотность, а по оси абсцисс - концентрацию хризоидина, г, ($0\text{-}5.10^{-4}$) в измеряемом объеме.

I0.5. Проведение испытаний

2 г сухого или 5 г жидкого суперпластификатора, взвешенного с погрешностью 0,0002 г, помещают в мерную колбу на I00 мл (сухой продукт сначала растворяют в некотором количестве воды), доводят объем до метки водой и перемешивают. Перед взятием навески сухой продукт тщательно растирают, а жидкий перемешивают (при наличии осадка подогревают на водяной бане до полного растворения).

I мл полученного раствора переносят пипеткой в мерную колбу на I00 мл, прибавляют из пипетки 25 мл стандартного раствора хризоидина, перемешивают, доводят объем водой до метки и снова перемешивают. Полученную суспензию наливают в пробирки для центрифугирования, предварительно ополоснув их дважды суспензией, и центрифугируют I0-I5 мин при 3000 об/мин. 2 мл центрифугата переносят пипеткой в мерную колбу на I00 мл, доводят объем до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора как при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят остаточную концентрацию хризоидина в измеряемом объеме.

I0.6. Обработка результатов

Массовую долю активного вещества, %, в пересчете на сухой продукт вычисляют по формуле

$$\text{А.в.} = \frac{(5\cdot10^{-4} - B)\cdot 472{,}4\cdot100\cdot100\cdot100}{2\cdot248{,}7I\cdot M\cdot 2\cdot(100 - W)}\cdot 100 , \qquad (16)$$

где 472,4 - условная молекулярная масса активного вещества; 248,7I - молекулярная масса хризоидина; $5\cdot10^{-4}$ - количество хризоидина в измеренном объеме, добавленное для осаждения активного вещества.

г; В - количество хризоидина, найденное по калибровочному графику, г; М - навеска суперпластификатора, г; w - массовая доля воды, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение между определениями не должно превышать 0,5% абс.

10.7. Пример определения массовой доли активного вещества в суперпластификаторе С-3 гравиметрическим и фотоколориметрическим методами

5,0102 г жидкого суперпластификатора с концентрацией 36,0% по сухому веществу перенесли в мерную колбу на 100 мл, довели объем до метки водой и перемешали (раствор I). 25 мл раствора I пипеткой перенесли в стакан на 150 мл, прибавили 75 мл воды и 1 мл уксусной кислоты и осадили активное вещество 14 мл раствора дифенилгуанидина в уксусной кислоте. Осадок оставили для созревания.

Параллельно пипеткой перенесли 1 мл раствора I в мерную колбу на 100 мл, прибавили 25 мл стандартного раствора хризоидина с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл, перемешали, довели объем до метки водой и еще раз перемешали. Суспензию подвергли разделению на центрифуге при 3000 об/мин в течение 10 мин 2 мл центрифугата пипеткой перенесли в мерную колбу на 100 мл, довели объем до метки водой, перемешали и измерили оптическую плотность с толщиной слоя 1 см на спектроколориметре "Спекол 10" при λ = 455 нм. По калибровочному графику (уравнение зависимости концентрации хризоидина от оптической плотности $C = 8{,}471 \cdot 10^{-4} A$) рассчитали количество непрореагировавшего хризоидина

$$B = \frac{0{,}276 + 0{,}274}{2} \cdot 8{,}471 \cdot 10^{-4} = 2{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Подставив значения В и М в формулу (16), рассчитали содержание активного вещества

$$\text{А.в.} = \frac{472{,}4 \cdot 10^{8} (5 \cdot 10^{-4} - 2{,}33 \cdot 10^{-4})}{248{,}71 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 5{,}0102 \cdot 36{,}0} = 70{,}2\%$$

Через 6 ч после осаждения осадок дифенилгуанидиновой соли активного вещества отфильтровали на фильтрующем тигле ТФ ПОР 16, промыли водой до нейтральной реакции (примерно 200 мл воды) и высушили до постоянной массы в течение 4 ч. Осадок взвесили, полученное среднее значение массы подставили в формулу (13) и рассчитали массовую долю

активного вещества

$$\text{А.в.} = \frac{2223I}{5,0I02 \cdot 36,0} \cdot \frac{(0,5634+0,5645)}{2} = 69,5\%.$$

Расхождение между результатами параллельных определений составило:

фотоколориметрический метод - 0,4% абс.;

гравиметрический метод - 0,I5% абс.

Примечание. Многочисленными опытами установлено, что результаты, полученные гравиметрическим способом, как правило, превышают результаты фотоколориметрического определения на I-I,5% абс.

II. МЕТОДИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЕ

II.I. Принцип метода

В основу определения положена реакция образования нерастворимого сульфата бария. Массовую долю сульфата натрия рассчитывают исходя из массы осадка $BaSO_4$. В присутствии поверхностно-активных веществ получить кристаллический, хорошо фильтрующийся осадок сульфата бария весьма затруднительно, поэтому предварительно необходимо осадить активное вещество суперпластификатора дифенилгуанидином (см. п.9.3 настоящих Рекомендаций).

II.2. Оборудование и реактивы

Печь муфельная или камерная по ГОСТ I3474-70;

тигли фарфоровые № 2 (3) по ГОСТ 9I47-80Е;

фильтры обеззоленные (синяя лента) по ТУ 6-09-I678-77;

воронки химические по ГОСТ 25336-82Е;

барий хлорид, 2-водный по ГОСТ 4I08-72, чда, I0%-ный раствор;

оборудование и реактивы, перечисленные в п.9.2 настоящих Рекомендаций.

II.3. Проведение испытания

5 г суперпластификатора взвешивают с погрешностью 0,0002 г и поступают далее в точности так же, как при определении активного вещества весовым методом (см. п.9.3). Фильтрат и промывные воды после отделения осадка дифенилгуанидиновой соли активного вещества объединяют, упаривают до объема примерно I00 мл и переносят в стакан вместимостью 250 мл. К горячему раствору медленно по каплям при перемешивании прибавляют из бюретки 5 мл I0%-ного раствора хлорида бария

(перемешивать следует аккуратно, избегая касаний стеклянной палочкой дна и стенок стакана, в котором проводится осаждение). Раствору дают охладиться до комнатной температуры, после чего выдерживают на водяной бане или электроплитке при температуре 80-90°С в течение 1,5-2 ч. Осадок фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента), промывают водой до отсутствия в фильтрате хлоридов (проба с нитратом серебра), фильтр с осадком вынимают из воронки, аккуратно свертывают и помещают в прокаленный при 950-1000°С до постоянной массы фарфоровый тигель. Фильтр с осадком высушивают в сушильном шкафу или на плитке, озоляют фильтр нагреванием в пламени газовой горелки, после чего прокаливают в муфельной печи при температуре 950-1000°С в течение 2-2,5ч. Тигель с прокаленным осадком охлаждают в эксикаторе, заполненном хлористым кальцием и взвешивают с погрешностью 0,0002 г.

Примечание. При прокаливании может происходить восстановление сульфата бария до сульфида частичками невыгоревшего углерода от фильтра. Возможно также не полное сгорание фильтра. Поэтому полезно увлажнить осадок 3-4 каплями 30%-ной перекиси водорода, высушить на плитке и прокалить 30-40 мин при температуре 950-1000°С.

11.4. Обработка результатов

Массовую долю сульфата натрия (С.Н.) в суперпластификаторе,%, пересчитывают по формуле

$$С.Н. = \frac{142,01\ (M_{BaSO_4}) \cdot 100 \cdot 100}{233,39 \cdot 25 \cdot M \cdot (100 - W)} \cdot 100 , \qquad (17)$$

где 142,01 - молекулярная масса сульфата натрия; 233,39 - молекулярная масса сульфата бария; M_{BaSO_4} - масса осадка сульфата бария в тигле. г; М - навеска суперпластификатора, г; W - массовая доля воды в суперпластификаторе, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение между определениями не должно превышать 0,1% абс.

12. МЕТОДИКА ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЕ

12.1. Принцип метода

В основу определения положена реакция образования нерастворимого сульфата бария. Конечную точку титрования фиксируют по образованию окрашенного в малиновый цвет родизоната бария (капельная проба). Дан-

ный метод является прямым и не требует предварительного отделения активного вещества. Массовую долю сульфата натрия определяют, исходя из объема раствора хлорида бария, пошедшего на титрование.

12.2. Оборудование и реактивы

Весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;
колбы конические вместимостью 100 мл по ГОСТ 25336-82Е;
стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 23932-79Е;
колбы мерные вместимостью 100 мл по ГОСТ 1770-74Е;
пипетки вместимостью 25 мл по ГОСТ 20292-74Е;
бюретки с ценой деления 0,05 мл по ГОСТ 20292-74Е;
фильтры бумажные (белая и красная лента) по ТУ 6-09-1678-77;
барий хлорид, 2-водный по ГОСТ 4108-72, чда, 0,05 н.раствор;
кислота соляная по ГОСТ 3118-77, чда, 2 н.раствор;
натрий родизонат по ТУ 6-09-11-948-77, чда, 2%-ный раствор;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Примечание: Раствор родизоната натрия приготовляют непосредственно перед определением из-за его неустойчивости.

12.3. Проведение испытания

Навеску суперпластификатора 5-6 г, взятую с погрешностью 0,0002г, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки водой и перемешивают, 25 мл полученного раствора пипеткой переносят в колбу для титрования, прибавляют 5 мл 2 н.раствора соляной кислоты и титруют 0,05 н.раствором хлорида бария, прибавляя его порциями по 0,5мл. После каждой порции раствора хлорида бария проводят капельную пробу. Стеклянной палочкой с оттянутым концом или капилляром наносят каплю титруемого раствора на фильтровальную бумагу рядом с нанесенной таким же способом каплей раствора родизоната натрия. В случае появления в титруемом растворе ионов бария на границе двух капель появляется розовое окрашивание. Затем проводят повторное (точное) титрование. К анализируемой пробе прибавляют $BaCl_2$, объемом на 1 мл меньше, чем в предыдущем титровании, делают капельную пробу с родизонатом и далее титрант прибавляют маленькими порциями по 2-3 капли, фиксируя точку эквивалентности, как указано выше.

12.4. Обработка результатов

Массовую долю сульфата натрия (С.Н.), %, в суперпластификаторе рассчитывают по формуле

$$С.Н. = \frac{V \cdot N \cdot 71{,}0 \cdot 100 \cdot 100}{M \cdot 25 \cdot 1000 \cdot (100 - W)} \cdot 100 , \qquad (18)$$

где V и N - объем, мл, и нормальность раствора хлорида бария, пошедшего на титрование; М - навеска суперпластификатора, г; 71,0 - грамм-эквивалент сульфата натрия, г; W - массовая доля воды в суперпластификаторе, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%. Расхождение при параллельных титрованиях не должно превышать 0,1 мл.

12.5. Пример определения

На аналитических весах взвесили 5,2540 г (образец I) и 6,1081 г (образец П) суперпластификатора с влажностью 62,5%. Навески перенесли в мерные колбы по 100 мл, довели объем до отметки водой и перемешали. Массовую долю сульфата натрия в образце I определяли гравиметрически, в образце П - титриметрически. 25 мл раствора образца I перенесли пипеткой в стакан на 150 мл, прибавили воды до объема 100 мл, 1 мл уксусной кислоты и осадили активное вещество 14 мл раствора дифенилгуанидина. На следующий день осадок отфильтровали через фильтрующий тигель, промыли 200 мл дистиллированной воды, фильтрат с промывными водами упарили на плитке до объема 80 мл и осадили сульфат бария 5 мл 10%-ного раствора хлорида бария. Раствор с осадком выдержали 2 ч при температуре 90°С и профильтровали через бумажный фильтр (синяя лента). Фильтр с осадком поместили в прокаленный фарфоровый тигель, высушили на плитке и поместили в муфельную печь при температуре около 400°С. По достижении температуры 1000°С тигель с осадком прокаливали 2 ч. Затем тигель охладили в эксикаторе. К осадку прибавили 5 капель 30%-ной перекиси водорода, высушили на плитке и еще раз прокалили в течение 1 ч при 1000°С. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвесили и вычислили массовую долю сульфата натрия по формуле (17) (массы осадков $BaSO_4$ составили 0,0689 и 0,0792г.).

25 мл раствора образца П пипеткой перенесли в стакан на 100 мл, прибавили 5 мл 2 н.раствора соляной кислоты и титровали 0,048 н.раствором хлорида бария, перемешивая раствор на магнитной мешалке. Титрант прибавляли порциями по 0,5 мл, капельные пробы выполняли с помощью капилляра. Ориентировочное титрование показало точку эквивалентности между 14,5-15 мл. Два точных титрования показали результат 14,6 и 14,75 мл. Полученные значения подставили в формулу (18) и вычислили массовую долю сульфата натрия в суперпластификаторе:

$$\text{С.Н.} = \frac{142,01 \cdot 0,7696 \cdot 100 \cdot 100}{233,39 \cdot 25 \cdot 5,2540 \cdot 37,5} \cdot 100 = 8,6\% \text{ (гравиметрический метод)}$$

$$\text{С.Н.} = \frac{71{,}0 \cdot 14{,}7 \cdot 0{,}048 \cdot 100 \cdot 100}{6{,}1081 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 37{,}5} \cdot 100 = 8{,}75\% \text{ (титриметрический метод)}$$

Примечание. В конечные формулы подставлены средние значения масс осадков сульфата бария и объемов раствора хлорида бария, пошедшего на титрование.

13. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО СОСТАВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

13.1. Принцип метода

Суперпластификаторы на основе продуктов конденсации нафталин - сульфокислоты и формальдегида представляют собой смесь олигомеров с различной степенью поликонденсации n . С возрастанием степени поликонденсации возрастает число сульфогрупп в макромолекуле, что приводит к увеличению ее полярности и уменьшению хроматографической подвижности на силикагеле.

При ТСХ образцов суперпластификатора наблюдается разделение компонентов согласно их молекулярной массе или степени поликонденсации. После разделения из пластинки вырезают соответствующие зоны и фотометрически определяют массовую долю неконденсированной Na-соли нафталинсульфокислоты (β -соль) и оптическую плотность легкой (n =2-4) и тяжелой ($n \geq 5$) фракций олигомеров. Для конденсированных ($n \geq 2$) компонентов этот метод не обеспечивает точного соответствия между оптической плотностью и их реальным содержанием, однако позволяет проводить оценку концентрации высококонденсированных соединений в суперпластификаторе экспресс-методом.

13.2. Оборудование и реактивы

Весы лабораторные технические и аналитические по ГОСТ 24104-80Е;
колбы мерные вместимостью 25, 100, 200 мл по ГОСТ 1770-74Е;
стаканы химические вместимостью 50 мл по ГОСТ 25336-82Е;
воронки химические по ГОСТ 25336-82Е;
пипетки вместимостью 5, 10, 15, 20 мл по ГОСТ 20292-74Е;
фильтры бумажные (синяя лента) по ТУ 6-09-1678-77;
ультрахемископ типа "Хроматоскоп" или другой любой УФ-осветитель;
спектрофотометр СФ-26 или аналогичный;
хроматографические пластинки "*Silufol UV-254*";
микрошприцы вместимостью 10 мкл;
кислота уксусная по ГОСТ 61-75, чда;
бутанол - 1 по ГОСТ 6006-79, чда;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

13.3. Построение калибровочного графика

Готовят стандартный раствор Na-соли 2-НСК (β-соль), для чего на аналитических весах с погрешностью 0,0002 г взвешивают 5,000 г β-соли в пересчете на 100%-ный продукт. Навеску количественно переносят в мерную колбу на 200 мл, растворяют в 120-150 мл воды, доводят объем до метки водой и перемешивают. Следует иметь в виду, что β-соль растворяется довольно медленно и ее раствор может быть не идеально прозрачным. Приготовленный раствор содержит 25 мл β-соли в 1 мл. Далее в ряд мерных колб на 25 мл пипеткой переносят 5, 10, 15 и 20 мл раствора с концентрацией 25 мг/мл, доводят объем до метки водой и перемешивают. Получают серию калибровочных растворов.

Затем из каждого раствора микрошприцом отбирают по 10 мкл и наносят по 1 мкл на хроматографическую пластинку, как показано на рис.2. Пластинку высушивают и помещают в хроматографическую камеру. Элюирование проводят смешанным растворителем: уксусная кислота (*AcOH*)–бутанол – вода в соотношении 2:3:2). После того, как фронт растворителя достигнет верхнего края, пластинку экспонируют еще 40 мин, вынимают и высушивают. Результат разделения наблюдают в УФ-свете (ультрахемископ). На пластинке отмечают пятна β-соли с R_f = 0,75, вырезают их и поступают далее, как указано в п.4.4 настоящих Рекомендаций. Строят калибровочный график, откладывая по оси ординат значения оптической плотности, а по оси абсцисс концентрацию β-соли в измеряемом объеме: значения 5, 10, 15, 20 мг/мл, которые будут соответствовать ее процентной концентрации в испытуемом образце.

13.4. Проведение испытания

Готовят раствор суперпластификатора с концентрацией точно 100 мг/мл, для чего на технических весах взвешивают количество суперпластификатора, г, равное $\frac{10 \cdot 100}{100 - W}$ (W - массовая доля воды, %). Навеску переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки и перемешивают. Полученный раствор имеет концентрацию 100,0 мг/мл. Отбирают шприцом 10 мкл этого раствора и наносят на хроматографическую пластинку по 1 мкл в один ряд друг за другом. Затем проводят разделение, как указано в п.13.3 настоящих Рекомендаций. В УФ-свете отмечают пятна β-соли с R_f = 0,75, легкой фракции – с R_f = 0,68–0,51 (n = 2–4) и тяжелой фракции – с R_f = 0,46–0 ($n \geq 5$) (рис.4). Пятна вырезают, помещают в отдельные стаканчики и обрабатывают вырезанные участки, как указано в п.4.4 настоящих Рекомендаций. Оптическую плот-

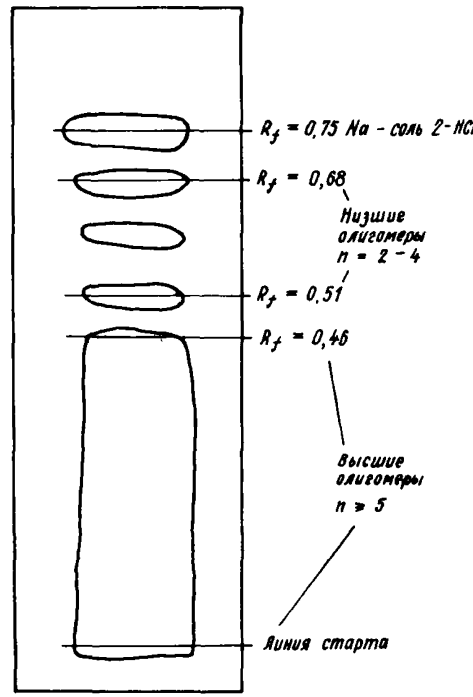


Рис.4. Вид хроматограммы после разделения суперпластификатора на олигомеры

ность растворов β -соли, легкой и тяжелой фракций измеряют в кюветах с толщиной слоя l = I см при длине волны λ = 275 нм.

I3.5. Обработка результатов

По калибровочному графику находят массовую долю β -соли непосредственно в %, поскольку для анализа был взят раствор с концентрацией I00 мг/мл.

Соотношение оптических плотностей легкой и тяжелой фракции представляют как их массовое отношение в активном веществе суперпластификатора.

I3.6. Пример определения

На технических весах взвесили 27,80 г суперпластификатора с концентрацией 36,0% по сухому веществу. Навеску перенесли в мерную колбу на I00 мл, объем довели до метки водой и перемешали. Полученный раствор имел концентрацию I00,0I мг/мл. Шприцом отобрали I0 мкл и нанесли на хроматографическую пластинку "*Silufol UV*-254" (две пробы). Пластинку подсушили и I,5 ч экспонировали в хроматографической камере, применив для разделения 70 мл растворителя состава бутанол-уксусная кислота-вода в соотношении 3:2:2 (по объему). Затем пластинку высушили и при помощи ультрахемископа "Хроматоскоп" отметитли расположение пятен β -соли и легкой фракции и полосы тяжелой фракции. Отмеченные участки вырезали, обработали I0 мл воды, отфильтровали непосредственно в кюветы, отбрасывая первые две порции и измерили оптическую плотность на спектрофотометре СФ-26 в кюветах с толщиной слоя l = I см при длине волны λ = 275 нм.

Были получены следующие значения оптических плотностей:

β -соль - 0,I45; легкая фракция 0,28; тяжелая фракция I,4 (первая проба).

β - соль - 0,I49; легкая фракция 0,29; тяжелая фракция I,4 (вторая проба).

Предварительно в точном соответствии с п.I3.3 построили график зависимости оптической плотности раствора β-соли от концентрации последней. Эта зависимость описывается уравнением C_β = 46,2A (где C_β - концентрация соли, %; A - оптическая плотность раствора). Исходя из приведенного уравнения расчитали массовую долю β - соли в исследуемом суперпластификаторе: 6,72% (первая проба); 6,90% (вторая проба).

По соотношению оптических плотностей легкой и тяжелой фракций определили их соотношение в активном веществе суперпластификатора как I:5.

I4. МЕТОДИКА РАЗДЕЛЕНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

I4.I. Общие положения

Препаративное разделение является в настоящее время единственным доступным методом прямого анализа молекулярно-весового распределения (МВР) суперпластификатора и детального изучения его свойств. Этот метод дает также возможность нарабатывать, а затем исследовать свойства ряда индивидуальных компонентов.

При использовании метода колоночной хроматографии разделение веществ с близкими значениями R_f проводят либо постепенно увеличивая полярность жидкой фазы (метод градиентного элюирования), либо используя одну систему с промежуточной полярностью. При разделении смеси большого количества соединений градиентное элюирование имеет преимущества, так как при этом избегают размывания зон соединений с низкой хроматографической подвижностью.

Для малополярных систем полное разделение двух соединений, возможно, если разница в их хроматографической подвижности $\Delta R_f \geq 0{,}05$. Для полярных систем ΔR_f должна быть больше.

Элюент (т.е. выходящий из колонки раствор хроматографируемого вещества в жидкой фазе - элюенте) разделяют на части определенного объема - фракции. Фракции, дающие при ТСХ - анализе только одно пятно, называют хроматографически однородными.

Идентификацию в элюате веществ с известным строением проводят методом ТСХ-анализа фракций и заведомо известных образцов соединений (свидетелей) на одной хроматографической пластинке.

I4.2. Принцип метода

Методика разделения суперпластификатора на индивидуальные олигомеры основана на различии олигомеров по хроматографической подвижности.

Разделение проводят методом восходящей колоночной хроматографии на силикагеле путем градиентного элюирования тройной системой бутанол-уксусная кислота-вода.

Качественный анализ фракций элюата проводят методом ТСХ (по возможности в присутствии свидетелей), концентрацию олигомеров в элюате определяют колориметрически по реакции с хризоидином. Хроматографически однородные фракции объединяют, количество олигомера определяют

после упаривания взвешиванием.

Методика разработана для оценки олигомерного состава суперпластификаторов, полученных конденсацией α и β -нафталинсульфокислот с формальдегидом в различных условиях. Она применима также для разделения продуктов конденсации сульфированных производных нафталина (т.е. продуктов конденсации с формальдегидом изомерных сульфокислот на основе α и β -метилнафталина, α и β -нафтолов, α - и β -нафтиламинов и нафталиндисульфокислот) при соответствующем изменении полярности элюента.

I4.3. Оборудование и реактивы

Хроматографическая колонка 80х4 см со шлифом муфты КШ 29;
кран одноходовой со шлифом керна КШ 29;
переход ПО 29/I4 по ТУ 25-II-94I-74;
алонж АИО со шлифами керна и муфты КШ I4 по ГОСТ 9425-7I;
колбы конические КНКШ 25/I4 вместимостью 25 мл по ГОСТ 25336-82Е;
насос вакуумный по ГОСТ I4707-77;
весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24I04-80Е;
испаритель пленочный роторный типа ИПР или чашки фарфоровые для выпаривания по ГОСТ 9I47-80Е;
ультрахемископ или другой УФ-излучатель;
хроматографические пластинки "*Silufol UV* 254";
силикагель *L* 40/I00 или *L* I00/I60;
кислота уксусная по ГОСТ 6I-75, хч;
бутанол-I по ГОСТ 6006-78, чда;
хризоидин солянокислый по ТУ 6-09-7I6-7I, чда;
дифенилгуанидин по ТУ 6-09-3680-76, чда;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

I4.4. Проведение испытания

Разделение образца суперпластификатора С-3 на индивидуальные олигомеры включает следующие операции:
качественный и количественный анализ суперпластификатора;
подготовка колонки к работе;
нанесение раствора суперпластификатора;
элюирование олигомеров;
качественный анализ отобранных фракций;
выделение олигомеров;
количественное описание состава суперпластификатора.

Для правильного выбора размеров колонки и подбора оптимального режима элюирования (т.е. выбора исходной полярности системы, скорости и величины ее применения) определяют количественный (массовая доля *Na*-соли 2-нафталинсульфокислоты и активного вещества) и качественный (оптические плотности легкой и тяжелой фракций, т.е. наличие и приблизительную массовую долю низших олигомеров) состав суперпластификатора. Подробное описание этих методик дано выше. Чем больше массовая доля *Na*-соли 2-нафталинсульфокислоты и легкой фракции, тем больше объем используемого элюента с минимальной полярностью.

Подготовка колонки к работе

Для разделения образца суперпластификатора массой 10-12 г (в пересчете на сухое вещество) используют колонку 80х4 см. Для навесок суперпластификатора в 1,5-2 раза больших пропорционально увеличивают длину колонки. Заполнение колонки сорбентом производят сухим способом. В нижнюю часть колонки помещают тампон стекловаты для предотвращения просыпания сорбента. Колонку укрепляют на штативе с помощью лапки и сверху через химическую воронку засыпают слой силикагеля *L* 40/100 или *L* 100/180 высотой 8-10 см. Постукиванием куском вакуумного шланга по стенкам колонки достигают удаления избыточного воздуха и плотного и равномерного заполнения колонки сорбентом. Засыпают следующую порцию силикагеля, повторяют операции, пока слой сорбента не достигнет нижнего среза шлифа колонки. Внутреннее пространство крана плотно набивают стекловатой, смазывают шлиф вакуумной смазкой и вставляют в шлиф-муфту колонки. При правильном заполнении колонки после смачивания жидкой фазой не наблюдается образования пузырей воздуха или разрывов слоя сорбента. Выше колонки укрепляют капельную воронку, носик которой соединяют с отводом колонки гибким силиконовым шлангом. В капельную воронку заливают 165 мл жидкой фазы (состав BuOH:AcOH:H_2O = 3:2:0,5) и смачивают ее твердую фазу (рис.5).

Нанесение раствора суперпластификатора

После того, как практически вся жидкость будет сорбирована (не допускать попадания пузырьков воздуха в колонку), в капельную воронку помещают 50 мл раствора суперпластификатора, содержащего 10-12 г сухого вещества (25-30 мл исходного раствора суперпластификатора разбавляют до 50 мл водой). После поглощения сорбентом почти всего раствора суперпластификатора в капельную воронку наливают (осторожно, не

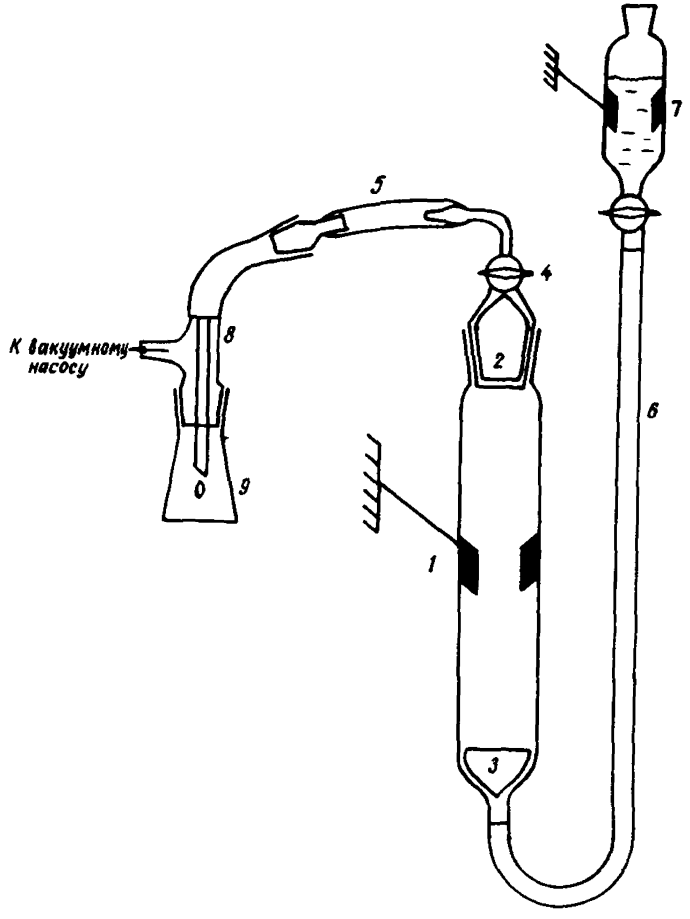


Рис.5. Установка для разделения суперпластификатора на индивидуальные олигомеры

I - хроматографическая колонка на штативе; 2,3 - тампоны из стекловаты; 4 - кран со шлифом КШ 29; 5,6 - соединительные силиконовые шланги; 7 - капельная воронка; 8 - алонж; 9 - приемник

допуская перемешивания остатка раствора суперпластификатора и элюента) элюент минимальной полярности.

Элюирование олигомеров

Как при нанесении раствора суперпластификатора, так и при дальнейшем элюировании для ускорения процесса прохождения жидкой фазы через слой сорбента рекомендуется применять повышенное давление на входе (клапф капельной воронки) или уменьшить давление на выходе из колонки. Элюент помещается в капельную воронку. Разделение *N*а-соли 2-НСК и низших олигомеров (до тетрамера включительно) достигается применением системы BuOH:AcOH:H_2O = 3:3:0,75. Увеличение полярности жидкой фазы достигают путем постепенного увеличения объемной доли воды в следующей последовательности 3:2:I; 3:2:I,25; 3:2:I,5; 3:2:2; 3:2:2,I5; 3:2:2,5 и 3:3:3. Элюат собирают во фракции объемом I0 мл, которые помещают в колбочки с соответствующим порядковым номером.

Качественный анализ фракций

Параллельно с отбором фракций элюата проводят качественный анализ методом ТСХ. Нанесение пробы производят капилляром или микрошприцом непосредственно из элюата, что дает возможность качественно (по интенсивности пятен) судить о концентрации олигомеров в элюате. Количественно концентрацию олигомеров в элюате определяют колориметрически по реакции с хризоидином. После нанесения проб пластинку высушивают над плиткой, повторно наносят исследуемые фракции, высушивают и помещают в хроматографическую камеру. В случае очень разбавленных растворов олигомеров (на хроматограмме не образуется четкого пятна),элюат частично упаривают и повторяют ТСХ-анализ фракций из полученных концентрированных растворов. Для олигомеров со степенью поликонденсации 2-I0 в качестве жидкой фазы при ТСХ используют систему BuOH:AcOH:H_2O = 3:2:2 (R_f = 0,8-0,05, соответственно). Для высших олигомеров, неподвижных в вышеприведенной системе (R_f = 0), используют тройную систему состава 3:2:3, а затем - I,6:3:3. После прохождения фронта системы до края пластинки ее вынимают, высушивают и проявляют в УФ или парами иода. Полярность элюента на колонке увеличивают, если: а) полностью вымылся предыдущий олигомер и начал вымываться следующий; б) концентрация вымываемого олигомера в элюате значительно уменьшилась.

Выделение олигомеров

По данным ТСХ хроматографически однородные фракции объединяют.

Промежуточные фракции, содержащие смесь двух олигомеров, или выбрасывают (если общее количество олигомеров в них незначительно) или подвергают дополнительному разделению на короткой колонке. Выделение олигомеров из объединенных фракций производят или осторожным упариванием или осаждением дифенилгуанидиновой соли с последующей регенерацией *N*a-соли обработкой эквивалентным количеством *N*aOH.

Обработка результатов

Массовую долю олигомера в суперпластификаторе определяют путем взвешивания на аналитических весах сухого остатка после упаривания объединенных фракций или осадка дифенилгуанидиновой соли, в последнем случае пересчет осуществляют по формуле

$$m_o = \frac{m_{oc} \cdot M_o}{M_o - 189n}, \qquad (19)$$

где m_o – искомая масса олигомера в виде *N*a-соли; M_o – молекулярная масса олигомера в виде *N*a-соли; n – степень поликонденсации для данного олигомера; m_{oc} – масса осадка.

Дифференциальную кривую распределения олигомеров строят, откладывая по оси абсцисс степень поликонденсации, а по оси ординат – массовую долю олигомера в суперпластификаторе, %. На основании полученного дифференциального распределения строят кривую интегрального распределения олигомеров, откладывая по оси абсцисс степень поликонденсации, а по оси ординат – сумму процентных концентраций олигомеров со степенью поликонденсации от 2 до n включительно.

Минимальную величину среднечисловой молекулярной массы для олигомеров рассчитывают по формуле

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{M_i}}, \qquad (20)$$

где $\bar{M}_n$ – среднечисловая молекулярная масса; M_i – молекулярная масса i-го олигомера (со степенью поликонденсации i); n_i – число молей (молекул) i-го олигомера; m_i – масса i-го олигомера в смеси при введении для высших олигомеров ($i > 10$) усредненной молекулярной массы.

I4.5. Пример разделения суперпластификатора на индивидуальные олигомеры

Для разделения суперпластификатора на индивидуальные олигомеры взяли 33 г суперпластификатора со следующими характеристиками: массовая доля сухого вещества 38%, массовая доля *Na*-соли нафталинсульфокислоты 4,8%, оптическая плотность легкой фракции 0,47, оптическая плотность тяжелой фракции I,60. Навеску суперпластификатора разбавили I7 мл H_2O и нанесли на колонку 80х4 см, заполненную силикагелем *L* 40/I00 согласно пункту I4.4 и смоченную I65 мл смеси *Bu*OH:AcOH: :H_2O = 3:2:0,5. Далее элюировали олигомеры по п.I4.4 настоящих Рекомендаций, используя 850 мл смеси *Bu*OH:AcOH:H_2O состава 3:2:0,75, I080 мл смеси состава 3:2:I, 800 мл смеси состава 3:2:I,25, 650 мл смеси состава 3:2:I,5, 350 мл смеси состава 3:2:2, 2I5 мл смеси состава 3:2:2,I5, 600 мл смеси состава 3:2:2,5 и 400 мл смеси состава 3:2:3. Полученный элюат согласно данных ТСХ разбили на I7 хроматографически индивидуальных фракций, упариванием которых получили: димера - 0,04 г, тримера - 0,09 г, тетрамера - 0,32 г, пентамера - I,29 г, гексамера - 0,37 г, гептамера - 0,35 г, октамера - 0,4I г, нонамера - 0,50 г, декамера - 0.33 г, франкции № II - 0,82 г, фракции № I2 - 0,69 г, фракции № I3 - 0,8I г, фракции № I4 - I,30 г, фракции № I5 - I,33 г, фракции № I6 - I,7I, фракции № I7 - I,44 г. Общая масса выделенных олигомеров II,74 г, что составило 92,66% от взятого сухого вещества.

I5. МЕТОДИКА РАЗДЕЛЕНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА НА УЗКИЕ ОЛИГОМЕРНЫЕ ФРАКЦИИ

I5.I. Общие положения

Для изучения целого ряда физико-химических свойств полиметиленполинафталинсульфонатов, в особенности их влияния на свойства бетонной смеси и бетона, требуются большие количества индивидуальные соединений. Для получения их непосредственно путем хроматографического разделения необходимо либо использовать очень большие колонки, либо многократно повторять разделение на колонке средней величины, что в любом случае приводит к значительному увеличению времени наработки. В ряде случаев, однако, для изучения физико-химических свойств можно использовать не индивидуальные компоненты, а узкие фракции, что позволяет уменьшить массу разделяемого суперпластификатора и значительно сократить время разделения.

I5.2. Принцип метода

В основу метода положена низкая растворимость высших олигомеров и полимеров в тройных системах растворителей с низкой концентрацией воды. Путем экстрагирования соотвествующими малополярными смесями растворителей исходную смесь полиметиленполинафталинсульфонатов разделяют на 3 части. Дальнейшее фракционирование выделенных полимеров ($n \geqslant 10$) полиметиленполинафталинсульфонатов осуществляют путем дробного осаждения из раствора 83%-ной уксусной кислоты.

Более тонкое разделение полученных фракций производят методом колоночной хроматографии. Поскольку при этом выделяют не индивидуальные компоненты, а узкие фракции, полярность жидкой фазы при элюировании меняют более резко.

I5.3. Оборудование и реактивы

Чаши фарфоровые выпарительные № 6-7 по ГОСТ 9I47-80Е;

стаканы химические вместимостью 250 и 400 мл по ГОСТ 25336-82Е;

ступка фарфоровая по ГОСТ 9I47-80Е;

баня водяная или электроплитка;

оборудование и реактивы, перечисленные в п.I4.3 настоящих Рекомендаций.

I5.4. Проведение испытания

Разделение образца суперпластификатора на узкие фракции состоит из следующих операций:

отделение фракций легких олигомеров;

отделение фракции олигомеров со степенью поликонденсации 5-9;

фракционирование полимеров;

колоночное дополнительное разделение выделенных фракций.

Отделение фракции легких олигомеров

На плитке или кипящей водяной бане упаривают 200-250 мл жидкого суперпластификатора досуха, сухой остаток (90-I00 г) измельчают в ступке, помещают в стакан на 400 мл, приливают 90-I60 мл смешанного растворителя BuOH-AcOH-H_2O (3:2:0,4 по объему) и при непрерывном перемешивании нагревают почти до кипения. Декантируют экстракт и повторяют экстракцию 5-8 раз тем же растворителем. Полученные вытяжки объединяют и упаривают. Получают фракцию легких олигомеров (n = I-4) с незначительной примесью пентамера.

Отделение фракции олигомеров с n = 5-9

Оставшееся в стакане порошкообразное вещество заливают (в том же

соотношении) смесью BuOH-AcOH-H_2O = 3:2:2 и нагревают на плитке при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой.

При первом экстрагировании наблюдается слипание оставшегося вещества и эффективность экстрагирования определяется тщательностью перемешивания; при последующих экстракциях внизу образуется жидкий (хотя и весьма вязкий) слой полимерных компонентов и перемешивание упрощается. Верхний слой декантируют и повторяют экстракцию сначала смесью BuOH-AcOH-H_2O (3:2:2) еще 3-4 раза, а затем смесью BuOH-AcOH-H_2O (3:2:3) - 2 раза. Упариванием полученных экстрактов получают фракцию олигомеров со степенью поликонденсации n = 5-9.

Фракционирование полимеров

Оставшийся в стакане водный раствор полимерных полиметиленполинафталинсульфонатов оставляют на ночь. Если в исходном суперпластификаторе содержалось значительное количество Na_2SO_4, то за это время он выделяется в виде игольчатых кристаллов десятиводного гидрата. В случае выпадения кристаллов их отделяют на воронке Бюхнера (без разбавления водой), промывая в конце минимальным количеством ледяной воды. Фильтрат упаривают досуха.

Если выделения сульфата натрия не наблюдается, раствор полимеров упаривают без фильтрации. Высушенную смесь полимеров измельчают в ступке и при нагревании растворяют в 83%-ной AcOH (соотношение I:3-4 по массе). Остаток (если все вещество не растворяется) представляет собой наиболее высококонденсированные полиметиленполинафталинсульфонаты - фракция У.

К раствору полимеров в 83%-ной AcOH добавляют рассчитанное количество ледяной AcOH, так чтобы соотношение AcOH:H_2O стало равно 8:I. Осадку дают коагулировать (можно слегка подогреть на плитке), тщательно декантируют; раствор оставшихся полимеров, высушивают, получают фракцию IУ.

Фракцию Ш выделяют аналогичным образом, добавляя ледяную AcOH так, чтобы соотношение AcOH-H_2O было равно I0:I.

К полученному раствору добавляют AcOH так, чтобы соотношение AcOH-H_2O стало равным I2:I. Раствор над осадком тщательно декантируют и упаривают, получают фракцию I. Высушиванием осадка получают фракцию П.

При необходимости более тонкого разделения выделенные олигомерные и полимерные фракции могут быть дополнительно очищены методом колоночной хроматографии.

15.5. Пример фракционирования образца суперпластификатора

118 г высушенного и измельченного суперпластификатора (из 280 мл раствора с концентрацией 35,6%) поместили в стакан на 400 мл и экстрагировали при нагревании и перемешивании 100 мл системы ВиОН-АсОН-H_2O = 3:2:0,4 (6 раз). Упариванием полученного экстракта получили 7,18 г легких олигомеров. Оставшееся в стакане вещество последовательно экстрагировали смесями ВиОН-АсОН-H_2O = 3:2:2 (5х100 мл) и 3:2:3 (2х30 мл). Экстракты объединили, упарили, получив 19,79 г олигомеров со степенью поликонденсации 5-9.

На следующий день раствор полимеров отфильтровали от выпавшего осадка сульфата натрия и упарили. Полученную сухую смесь полимеров (83 г) измельчили в ступке и обработали при нагревании 300 мл 83%-ной АсОН. Оставшееся масло высушили, получив 3,83 г фракции У. К раствору добавили 150 мл ледяной АсОН, скоагулировавший осадок отделили, высушили, получив 9,03 г фракции IУ. К оставшемуся раствору добавили 100 мл ледяной АсОН, осадок отделили от раствора и высушили, получив 35,26 г фракции Ш. Добавлением последующих 100 мл ледяной АсОН осадили фракцию П, вес которой составил 14,21 г. Выпариванием раствора оставшеихся полимерных молекул в 92% АсОН получили 20,62 г фракции I.

16. МЕТОДИКА ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

16.1. Принцип метода

Гель-хроматография представляет собой простой метод разделения соединений в соответствии с размерами и формой их молекул. Неподвижную фазу образует гель, представляющий собой химически инертную, сшитую, нерастворимую полимерную матрицу, насыщенную жидкостью, обычно водой. Та же жидкость служит подвижной фазой. В полимерной матрице имеются поры, размер которых зависит от типа использованного геля. Анализируемые соединения можно разделить на три группы соответственно их молекулярным размерам: высокомолекулярные соединения (полимеры), соединения с меньшей молекулярной массой (олигомеры) и низкомолекулярные соединения (мономеры).

Раствор суперпластификатора подают на колонку, заполненную гелем и элюируют чистым растворителем. Полимерные молекулы не могут проникнуть в поры геля, они проходят по колонке вместе с фронтом растворителя. Молекулы мономера (*N*а-соли 2-НСК) диффундируют в поры геля и

равномерно распределяются в жидкой фазе как снаружи, так и внутри геля. Молекулы, находящиеся внутри геля, т.е. внутри неподвижной фазы, элюируются медленно, для их вымывания необходимо пропустить через слой геля объем растворителя, приблизительно равный объему слоя геля. Молекулы олигомеров лишь частично диффундируют внутрь геля, и концентрация их в геле меньше, чем концентрация молекул мономера. Поэтому олигомеры элюируются позднее высокомолекулярных и раньше низкомолекулярного компонентов. Таким образом, соединения выходят из колонки, заполненной гелем, в порядке, соответствующем убыванию их молекулярных масс.

16.2. Оборудование и реактивы

Спектрофотометр СФ-26 или аналогичный;

весы лабораторные аналитические по ГОСТ 24104-80Е;

хроматографическая колонка (бюретка с краном вместимостью 50 мл по ГОСТ 20292-74Е;

пипетки вместимостью 1 и 5 мл по ГОСТ 20292-74Е;

колбы конические вместимостью 10 мл по ГОСТ 25336-82Е;

"Сефадекс *G* -25";

натрий хлорид по ГОСТ 4233-77, хч, 0,1 н.раствор;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

16.3. Подготовительные работы

Приготовление геля

Поставляемые в виде суспензий порошка гели тщательно промывают и затем суспендируют в буферном растворе или в том растворителе, в котором должно проводиться разделение. Если гель поставляется в сухом виде, ему необходимо дать набухнуть. Процесс набухания можно проводить непосредственно в том буферном растворе, который используется для хроматографирования. "Сефадекс *G* -25" при комнатной температуре набухает 3 ч. Если требуется ускорить процесс набухания, то сосуд со взвесью геля выдерживают 1 ч в бане с кипящей водой, затем гель охлаждают. Набухший гель перемешивают и, если при оседании геля жидкость над слоем остается мутной, то удаляют декантацией мельчайшие частицы геля. При необходимости эту операцию следует повторить.

Заполнение колонки

Колонку закрепляют в строго вертикальном положении, помещают вниз фильтр из стекловолокна. Нижнюю часть колонки на высоту 4-6 см заполняют 0,1 н.раствором *N* aCl и затем перекрывают кран.

Приготовленную взвесь геля осторожно перемешивают, чтобы получилась однородная суспензия и аккуратно выливают ее через воронку в колонку. Когда высота слоя осевшего геля достигнет примерно 5 см (через 5-10 мин), открывают кран колонки и пропускают поток растворителя. Скорость вытекания растворителя из колонки должна быть меньше скорости потока при хроматографировании. Допустимая скорость потока при хроматографировании около 10 мл·см$^{-2}$·ч$^{-1}$. Высота слоя геля должна составлять 2/3 высоты всей колонки.

16.4. Проведение испытания

После того как над слоем геля не останется жидкости, в колонку пипеткой вводят пробу непосредственно на слой геля. Затем, как только проба равномерно впитается, наносят несколько капель элюента, которому также дают впитаться в слой геля, а затем осторожно по стенке заполняют элюентом пространство над гелем. Открывают кран колонки, устанавливают постоянную скорость потока элюента, п е р в ы е 8-10 мл элюата (так называемый свободный объем) отбрасывают, затем начинают собирать пробы по 1 мл в приемники (колбы объемом 10 мл). При этом уровень элюента должен быть не менее, чем на 2-3 см выше уровня геля. Периодически доливают элюент (аккуратно по стенке колонки). После элюирования всего образца (обычно 40-50 мл) измеряют оптическую плотность полученных проб на спектрофотометре, в кюветах с толщиной слоя 1 см при λ = 275 нм.

По полученным данным строят графическую зависимость оптической плотности от объема элюата в мл.

16.5. Пример разделения

5%-ный раствор суперпластификатора подвергли разделению на хроматографической колонке. В качестве колонки использовали стандартную бюретку, вместимостью 50 мл с краном. Заполнили бюретку суспензией набухшего геля на 2/3 высоты. Использовали гель - "Сефадекс G -25", предварительно выдержанный в воде в течение 4 ч. В качестве раствора элюирования использовали 0,1 н.раствор хлористого натрия.

После заполнения колонки наносили 0,2 мл 5%-ного раствора суперпластификатора, соблюдая правила заполнения, описанные в п.16.3.

Сводобный объем (10 мл) отбрасывали и отбирали пробы по 1 мл в приемники. После элюирования всего образца (около 45-50 мл), измеряли оптическую плотность полученных проб на спектрофотометре " М-40", в кюветах с толщиной слоя 1 см, при λ = 275 нм.

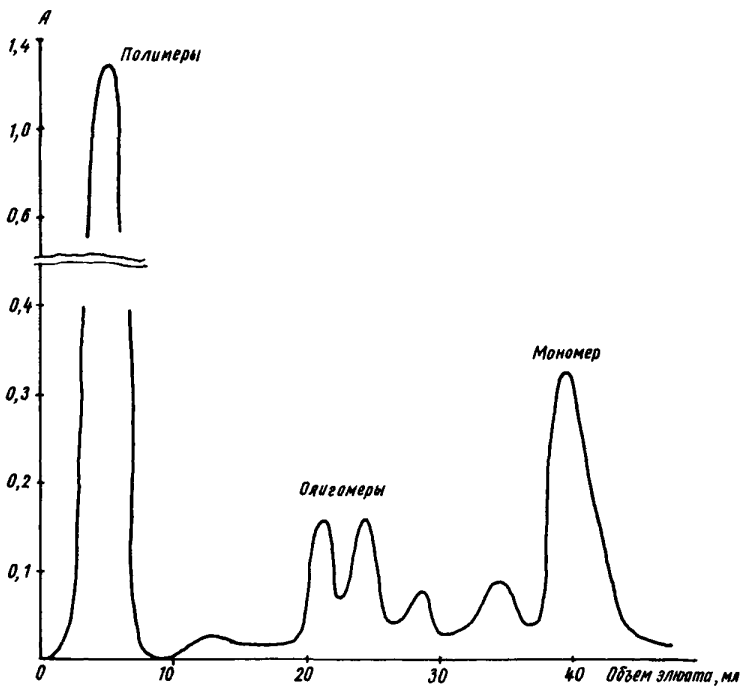


Рис. 6. Результаты гель-хроматографического разделения суперпластификатора С-3

Данные представлены на рис.6 в виде графической зависимости оптической плотности от объема элюата. На рисунке отчетливо видны три пика, которые соответствуют полимерной, олигомерной и мономерной фракции суперпластификатора.

I7. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА

I7.I. Общие положения

Олигомерный состав суперпластификатора определяется, в основном, технологическими параметрами на стадии конденсации и в ряде случаев может характеризоваться наличием заметного количества олигомеров, обладающих свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз жидкость-газ, В состав суперпластификатора могут вводиться также другие ПАВ. Применение такой добавки может привести к дополнительному вовлечению воздуха в бетонную смесь, что приведет к изменению ряда свойств как бетонной смеси, так и затвердевшего бетона. Измерение поверхностного натяжения водных растворов суперпластификатора позволяет косвенно оценить его воздухововлекающие свойства.

I7.2. Принцип метода

В основу методики положено определение максимального давления внутри пузырька воздуха в момент его отрыва от капилляра. Величина внутреннего давления пропорциональна поверхностному натяжению исследуемой жидкости

$$P = K \cdot \sigma \quad , \qquad (2I)$$

где P - внутреннее давление, мм вод.ст.; K - постоянная прибора, дин/см·мм вод.ст.; σ - поверхностное натяжение, дин/см.

I7.3. Оборудование и материалы

Прибор Ребиндера (рис.7);
термостат;
весы лабораторные технические по ГОСТ 24I04-80Е;
стаканы химические вместимостью I00-I50 мл по ГОСТ 25336-82Е;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

I7.4. Приготовление 2,5%-ного раствора суперпластификатора

На технических весах с погрешностью 0,I г в стакане на I50 мл взвешивают суперпластификатор в количестве

$$M = \frac{2{,}5 \cdot I00}{I00 - W} ,$$

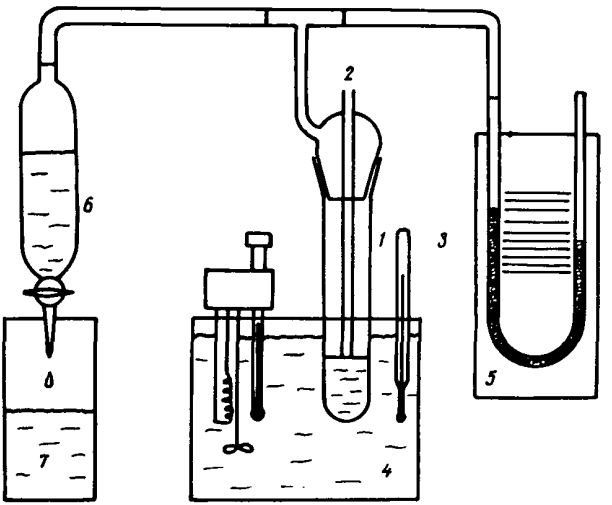


Рис. 7. Установка для измерения поверхностного натяжения
I - измерительный сосуд; 2 - капилляр; 3 - термометр; 4 - термостат; 5 - *U* -образный водяной манометр; 6 - аспиратор (делительная воронка); 7 - сливной сосуд

где W - массовая доля воды в суперпластификаторе, %.

К суперпластификатору добавляют воды до общей массы 100 г и перемешивают. Полученный раствор используют для измерений.

17.5. Проведение испытания

В измерительный сосуд (см.рис.7) наливают испытуемый образец так, чтобы кончик капилляра слегка касался жидкости. Измерительный сосуд помещают в термостат и выдерживают 15–20 мин. Поскольку величина поверхностного натяжения сильно зависит от температуры, все измерения проводят при постоянной и контролируемой температуре.

Укрепляют манометр в наклонном положении и устанавливают нулевое показание шкалы. В качестве манометрической жидкости используют жидкость, хорошо смачивающую стекло, в которую добавляют краситель для повышения точности отсчета.

После окончания термостатирования в системе создают разрежение, сливая воду из аспиратора, регулируя краном скорость истечения воды. Следует избегать частого отрыва пузырьков воздуха от капилляра, так как на поверхности исследуемой жидкости может образоваться пена, что затрудняет проведение эксперимента. Оптимальное время образования пузырька зависит от поверхностно-активных свойств исследуемой жидкости и меняется от 30–45 с (для слабых ПАВ) до 5–7 мин (для сильных ПАВ).

При образовании пузырьков давление возрастает, достигая максимального значения в момент отрыва пузырька от капилляра, затем давление в системе резко падает. В момент, когда устанавливается максимальное давление, записывают показания манометра. По первым 3–4 пузырькам проверяют постоянство величины максимального давления. После проводят не менее 5 измерений, рассчитывают среднее значение максимального давления пузырька, которое подставляют в формулу (21). Предварительно определяют константу прибора по любой жидкости с известным поверхностным натяжением по формуле

$$K = \frac{\sigma_o}{\rho_o} \cdot \qquad (22)$$

При исследовании суперпластификатора константу определяют по дистиллированной воде, величину поверхностного натяжения которой можно рассчитывать по формуле

$$\sigma = 73{,}5 - 0{,}15\,(t^\circ - 15)\,, \qquad (23)$$

где t° - температура опыта, °С.

17.6. Пример определения

На технических весах в стакане на 150 мл взвесили 7,00 г суперпластификатора с концентрацией по сухому веществу 36,0%, затем добавили воды до общей массы 100 г и перемешали. Полученный 2,5%-ный раствор суперпластификатора налили в измерительный сосуд I (см.рис.7) так, чтобы кончик капилляра касался уровня жидкости. Сосуд I с исследуемой жидкостью перед измерениями термостатировали в течение 20 мин при 20°С. Краном аспиратора установили такую скорость истечения воды, при которой пузырьки образовывались с частотой I $мин^{-1}$. Затем провели 10 измерений максимального давления в пузырьке и рассчитали среднее значение P = 556 мм вод.ст.

Предварительно описанным способом определили константу прибора по дистиллированной воде при 20°С. Среднее значение давления (10 измерений) составило 562 мм вод.ст., отсюда константа прибора К [см. формулы (22), (23)].

$$K = \frac{73,5 - 0,15(20-15)}{562} = 0,130 \text{ дин/см·мм вод.ст.}$$

Подставив значение К в формулу (21), рассчитали поверхностное натяжение 5%-ного раствора суперпластификатора

$$\sigma = 0,13 \cdot 556 = 72,0 \text{ дин/см.}$$

18. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С ПОМОЩЬЮ МИНИ-КОНУСА

18.1. Принцип метода

Методика основана на измерении площади расплыва цементной пасты под действием силы тяжести.

18.2. Применяемое оборудование и материалы

Мини-конус (см.рис.8)*;
фарфоровая чашка № 7 по ГОСТ 9147-80Е;
шпатель фарфоровый по ГОСТ 9147-80Е;
палочка стеклянная;
портландцемент по ГОСТ 10178-76;
вода по ГОСТ 23732-79.

---

* См.также Meyer L.M., Perenchio W.F. Concrete International, 36-46, Gennaio 1979-January 1979.

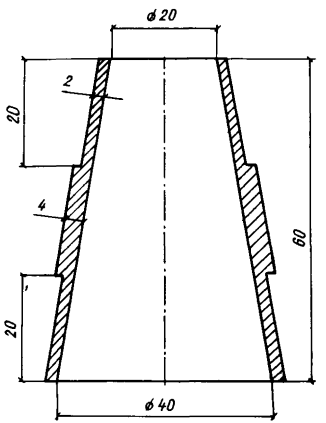


Рис.8. Мини-конус для определения пластифицирующей способности суперпластификатора С-3

Мини-конус изготавливается из нержавеющей стали или прочной пластмассы. Внутренняя сторона конуса должна иметь гладкую поверхность со степенью шероховатости по ГОСТ 2789-73 не более 1,6 мкм.

18.3. Проведение испытания

100 г цемента перемешивают с 35 г воды в течение 1 мин. Мини-конус помещают на стеклянную площадку, заполняют его приготовленной цементной пастой, штыкуют стеклянной палочкой и тщательно убирают излишки пасты с конуса и площадки. Конус плавно снимают с отформованной пасты и после полного ее оседания под собственным весом определяют площадь расплыва.

Приготовляют серию цементных паст с концентрацией суперпластификатора 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9% массы цемента (в расчете на сухое вещество), сохраняя принятое водоцементное отношение и проводят аналогичные определения площади расплыва. По полученным результатам строят график зависимости расплыва от дозировки и определяют минимальную дозировку, при которой достигается максимальный пластифицирующий эффект.

Примечание. В ряде случаев достаточно определить диаметр расплыва с помощью стальной линейки по ГОСТ 427-75. При этом проводят три измерения в разных направлениях и используют среднее арифметическое значение диаметра для определения площади расплыва.

18.4. Пример определения

100 г портландцемента с активностью 550 перемешивали в фарфоровой чашке с 35 г воды в течение 1 мин. С помощью мини-конуса определили расплыв S = 18 см^2 (диаметр d = 47 мм).

100 г того же цемента перемешали с 33,6 г воды и 2,1 г 33%-ного раствора суперпластификатора С-3 (дозировка 0,7% массы цемента в пересчете на сухое вещество). Площадь расплыва S = 384см^2 (диаметр d = 221 мм).

Приложение I

ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА
(ПО ТУ 6-I4-625-80 "РАЗЖИЖИТЕЛЬ С-3"
С ИЗМЕНЕНИЕМ № I)

Наименование показателя	Норма
I. Внешний вид	Жидкость коричневого цвета Допускается осадок
2. Массовая доля активного вещества, в пересчете на сухой продукт, %, не менее	67
3. Массовая доля воды, %, не более	68
4. Массовая доля золы в пересчете на сухой продукт, %, не более	42
5. pH 2,5%-ного водного раствора	7-9

Приложение 2

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА РАЗЖИЖИТЕЛЬ С-3 (ПРИ 20°С)

Концентрация раствора, %	Плотность раствора, г/см^3	Концентрация раствора, г/л	Вязкость х 10^{-2} Н.с/м^2	Удельная электропроводность х 10^3 Ом$^{-1}$.см$^{-1}$	Теплоемкость, дж/кг.град
0	1,000	0	0,105	-	4,20
2	1,008	20,2	0,152	4,44	4,15
5	1,023	51,2	0,244	5,15	4,07
7	1,033	72,3	0,320	6,10	4,02
10	1,049	104,9	0,463	6,57	3,95
12	1,059	127,0	0,582	6,81	3,90
15	1,074	161,1	0,802	7,10	3,82
20	1,099	219,8	1,303	7,48	3,70
25	1,125	281,1	2,099	7,78	3,57
30	1,150	344,9	3,107	8,02	3,44
33	1,165	384,4	3,953	8,15	3,37
35	1,175	411,3	4,630	8,22	3,32
37	1,185	438,5	5,478	8,30	3,27
40	1,200	480,2	7,113	8,40	3,19

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Основные положения	4
2. Методика определения кислотности сульфомассы на стадии сульфирования нафталина	4
3. Методика газохроматографического определения нафталина в сульфомассе	8
4. Методика определения I- и 2-нафталинсульфокислот в сульфомассе	II
5. Методика определения формальдегида в продуктах конденсации	I6
6. Методика определения pH суперпластификатора	I9
7. Методика определения воды в суперпластификаторе	20
8. Методика определения зольности суперпластификатора	2I
9. Методика гравиметрического определения активного вещества суперпластификатора	22
I0. Методика фотоколориметрического определения активного вещества суперпластификатора	24
II. Методика гравиметрического определения сульфата натрия в суперпластификаторе	28
I2. Методика титриметрического определения сульфата натрия в суперпластификаторе	29
I3. Методика определения олигомерного состава суперпластификатора	32
I4. Методика разделения суперпластификатора на индивидуальные олигомеры	36
I5. Методика разделения суперпластификатора на узкие олигомерные фракции	42
I6. Методика гель-хроматографического разделения суперпластификатора	45
I7. Методика определения поверхностного натяжения водных растворов суперпластификатора	48
I8. Методика определения пластифицирующей способности суперпластификатора с помощью мини-конуса	52
Приложение I. Показатели качества суперпластификатора (по ТУ 6-I4-625-80 "Разжижитель С-3" с Изменением № I)..	55
Приложение 2. Свойства водных растворов суперпластификатора „Разжижитель С-3"(при 20°С)	56

Цена 53 коп.

Рекомендации по физико-химическому контролю
состава и качества суперпластификатора С-3

Отдел научно-технической информации НИИЖБ
109389, Москва, 2-я Институтская ул., д.6

Редактор Т.А.Кириллова

Л- 62003 Подписано в печать 11.01.85 г. Заказ № 75
Формат 60х84/16. Ротапринт. Уч.-изд.л. 3,5. Усл.кр.отт. 3,5.
Тираж 500 экз. Цена 53 коп.

Типография ПЭМ ВНИИИС Госстроя СССР
121471, Москва, Можайское шоссе, д.25

gost.e-ecolog.ru