



中华人民共和国国家标准

GB/T 38139—2019

水泥助磨剂生产用液体原材料成分 测定方法 气相色谱法

Test methods for liquid raw materials of cement grinding aids—
Gas chromatography

2019-10-18 发布

2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本标准起草单位：中国建筑材料科学研究总院有限公司、湖南希杰斯建材科技有限公司、华润水泥技术研发(广西)有限公司、四川鑫统领混凝土有限公司、郑州市王楼水泥工业有限公司、湖南大学、深圳市弘朝科技有限公司、北京金隅水泥节能科技有限公司、江苏永泰建设工程有限公司、重庆市辰河建筑工程有限公司、唐山冀东水泥外加剂有限责任公司、重庆建工第八建设有限责任公司、湖北建科国际工程有限公司、洛阳奥百思特水泥技术有限公司。

本标准主要起草人：江丽珍、史才军、杜勇、龙兰、朱文尚、王海波、曾荣、张大康、景东皓、曾君、朱水勇、滕灼光、林勋煌、刘庆鹤、赵虎奎、计涛、郭自刚、宋肖贤、罗方吉、黄普、居平国、刘建永、邹剑。

水泥助磨剂生产用液体原材料成分 测定方法 气相色谱法

1 范围

本标准规定了水泥助磨剂生产用液体原材料成分定量测定的气相色谱法,包括原理、试验条件、试剂和材料、仪器和设备、试验步骤、试验数据处理、精密度。

本标准适用于水泥助磨剂生产用三乙醇胺、三异丙醇胺(含同分异构体)、乙二醇、乙二醇单异丙醇胺(含同分异构体),不含无机物且质量分数小于85%的单一的或混合的液体原材料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 3723 工业用化工产品采样安全通则
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 27564 工业用三异丙醇胺

3 原理

采用气相色谱法,在选定的工作条件下,使试样中各组分分离,以氢火焰离子化测试器检测。依据绘制的标准曲线,并用外标法进行定量测试。

4 试验条件



实验室温度应控制在20℃~25℃范围内。

5 试剂和材料

- 5.1 无水乙醇:分析纯。
- 5.2 高纯氢气:体积分数不小于99.999%。
- 5.3 高纯氮气:体积分数不小于99.999%。
- 5.4 常规压缩空气。
- 5.5 外标试剂:三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二醇、乙二醇单异丙醇胺试剂,应选择具有分析证书的色谱纯或分析纯,其中三乙醇胺、三异丙醇胺、乙二醇质量分数不低于99%,乙二醇单异丙醇胺质量分数不低于93%。典型外标试剂为质量分数99.595%的三乙醇胺(色谱纯)、质量分数99.7%的三异丙醇胺(分析纯,可含同分异构体)、质量分数99.349%的乙二醇(色谱纯)、质量分数93.9%的乙二醇单异丙醇胺。

醇胺(分析纯,可含同分异构体)。试剂密封并置于内有变色硅胶的玻璃干燥器中保存。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪

6.1.1 仪器要求

配有氢火焰离子化测试器,能进行毛细管柱分析的气相色谱仪。整机稳定性和灵敏度应符合 GB/T 9722 的规定。

6.1.2 仪器维护

气相色谱仪器需定期进行检查维护。主要包括:

- 更换进样口隔垫;衬管、石英棉变色,更换石英棉,清洗衬管;
- 进样口端毛细管柱颜色变深,截断变色端;
- 测试基线出现明显噪音,将色谱柱进行老化,老化方法为:在正常测试状态下,固定进样口和检测器温度,设置柱温程序从 60 ℃ 升高至所选用的毛细管柱最高耐受温度,再降温至 60 ℃,循环 4 个~6 个周期,观察测试基线,至基线平直。

6.2 微量进样器

采用全自动进样器或手动进样针,其中手动进样针最小刻度 1 μL 。

6.3 容量瓶

采用容积为 100.00 mL、25.00 mL 的干燥洁净容量瓶。

6.4 移液枪

采用 2 mL~10 mL 的移液枪。

6.5 分析天平

天平分度值不大于 0.000 1 g。

6.6 色谱柱及典型色谱操作条件

推荐的毛细色谱柱及典型色谱操作条件见表 1,典型色谱图及各化合物对应保留时间见附录 A。其他能达到相同分离效果的色谱柱及色谱柱操作条件均可使用。

表 1 推荐的毛细管色谱柱及典型色谱操作条件

色谱柱	固定相为甲基苯基聚硅氧烷石英毛细管柱
柱长×柱内径×涂层厚度	30 m×0.25 mm×2.5 μm
柱温	120 ℃(1 min), 20 ℃/min, 180 ℃(5 min), 20 ℃/min, 220 ℃
进样口温度/℃	300
测试器温度/℃	320
载气(N_2)流量/(mL/min)	1

表 1 (续)

色谱柱	固定相为甲基苯基聚硅氧烷石英毛细管柱
空气流量/(mL/min)	400
氢气流量/(mL/min)	30
分流比	50 : 1
进样量/ μ L	2

7 试验步骤

7.1 样品

采样按照 GB/T 3723、GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定进行。所采样品总量不应少于 500 mL,待测样品按照 GB/T 27564 中规定的方法测定,且外观应处于无沉淀和悬浮物状态。将样品充分混匀后,分装于两个清洁、干燥、带磨口的玻璃瓶中,贴上标签,注明产品名称、生产厂名称、批号、采样日期和采样者姓名,一瓶供分析检验用,另一瓶保存六个月备查。

7.2 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺含量的测定

7.2.1 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺外标试剂溶液的配制

称取 4 种外标试剂放入 100.00 mL 容量瓶中,精确至 0.000 1 g,用无水乙醇定容,混匀。配制出外标浓溶液。采用移液枪分别吸取 5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL、25.00 mL 混合液于 25.00 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容,混匀,得到 $c_1^1, c_2^1, c_3^1, c_4^1, c_5^1$ 5 个梯度浓度三乙醇胺外标溶液, $c_1^2, c_2^2, c_3^2, c_4^2, c_5^2$ 5 个梯度浓度三异丙醇胺外标溶液, $c_1^3, c_2^3, c_3^3, c_4^3, c_5^3$ 5 个梯度浓度二乙二醇外标溶液, $c_1^4, c_2^4, c_3^4, c_4^4, c_5^4$ 5 个梯度浓度二乙醇单异丙醇胺外标溶液。

7.2.2 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺外标曲线的绘制

启动气相色谱仪,按照表 2 所列气相色谱操作条件调试仪器,稳定后分别进样测试,进行数据处理,积分各外标溶液的峰面积。三乙醇胺外标溶液 $c_1^1, c_2^1, c_3^1, c_4^1, c_5^1$, 对应峰面积 $A_1^1, A_2^1, A_3^1, A_4^1, A_5^1$, 浓度与对应峰面积成正比,拟合外标曲线 $y_1 = A \times x_1 + B$ 。三异丙醇胺外标溶液 $c_1^2, c_2^2, c_3^2, c_4^2, c_5^2$, 对应峰面积 $A_1^2, A_2^2, A_3^2, A_4^2, A_5^2$, 浓度与对应峰面积成正比,拟合外标曲线 $y_2 = C \times x_2 + D$ 。二乙二醇外标溶液 $c_1^3, c_2^3, c_3^3, c_4^3, c_5^3$, 对应峰面积 $A_1^3, A_2^3, A_3^3, A_4^3, A_5^3$, 浓度与对应峰面积成正比,拟合外标曲线 $y_3 = E \times x_3 + F$ 。二乙醇单异丙醇胺外标试剂溶液 $c_1^4, c_2^4, c_3^4, c_4^4, c_5^4$ 对应峰面积 $A_1^4, A_2^4, A_3^4, A_4^4, A_5^4$, 浓度与对应峰面积成正比,拟合外标曲线 $y_4 = G \times x_4 + H$ 。化合物对应峰面积包含同分异构体峰面积;外标试剂浓度均换算为 100% 纯度计算;要求外标曲线相关系数 R 应大于 0.999。三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺含量测定的典型色谱图及各化合物相对保留时间见附录 A, 典型外标曲线绘制见附录 B。

7.2.3 助磨剂液体原材料样品溶液的稀释

取 25.00 mL 容量瓶,根据原材料有效组分对应外标溶液浓度范围称量试样,无水乙醇定容,稀释成浓度为 c 的试样溶液,在与外标试剂相同的气相色谱条件下进样检测。根据样品化合物的积分面积需在对应该化合物外标曲线积分面积范围内,尽量靠近中值的原则,稀释至合适样品浓度。

7.2.4 助磨剂液体原材料样品中三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺测定

将稀释后的助磨剂液体原材料试样溶液,在与外标试剂相同的气相色谱条件下进样检测,根据外标试剂的保留时间定性有效组分。测定三乙醇胺对应峰面积 A_i ,三异丙醇胺对应峰面积 A_p ,二乙二醇对应峰面积 A_d ,二乙醇单异丙醇胺对应峰面积 A_e 。

7.2.5 外标曲线更新要求

标准曲线随每次测试更新。

8 试验数据处理

8.1 三乙醇胺含量的测定

三乙醇胺的含量以质量分数 w_i 计,按式(1)计算:

$$w_i = \frac{A_i - B}{A \times c} \times 100 \quad \text{.....(1)}$$

式中:

w_i ——三乙醇胺的质量分数, %;

A_i ——助磨剂液体原材料样品中三乙醇胺组分对应的峰面积;

B ——三乙醇胺外标曲线方程的截距;

A ——三乙醇胺外标曲线方程的斜率;

c ——助磨剂液体原材料样品稀释浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

8.2 三异丙醇胺含量的测定

三异丙醇胺的含量以质量分数 w_p 计,按式(2)计算:

$$w_p = \frac{A_p - D}{C \times c} \times 100 \quad \text{.....(2)}$$

式中:

w_p ——三异丙醇胺的质量分数, %;

A_p ——助磨剂液体原材料样品中三异丙醇胺组分对应的峰面积;

D ——三异丙醇胺外标曲线方程的截距;

C ——三异丙醇胺外标曲线方程的斜率;

c ——助磨剂液体原材料样品稀释浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

8.3 二乙二醇含量的测定

二乙二醇的含量以质量分数 w_d 计,按式(3)计算:

$$w_d = \frac{A_d - F}{E \times c} \times 100 \quad \text{.....(3)}$$

式中:

w_d ——二乙二醇的质量分数, %;

A_d ——助磨剂液体原材料样品中二乙二醇组分对应的峰面积;

F ——二乙二醇外标曲线方程的截距;

E ——二乙二醇外标曲线方程的斜率;

c ——助磨剂液体原材料样品稀释浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

8.4 二乙醇单异丙醇胺含量的测定

二乙醇单异丙醇胺的含量以质量分数 w_e 计,按式(4)计算:

$$w_e = \frac{A_e - H}{G \times c} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

w_e ——二乙醇单异丙醇胺的质量分数, %;

A_e ——助磨剂液体原材料样品中,二乙醇单异丙醇胺组分对应的峰面积;

H ——二乙醇单异丙醇胺外标曲线方程中的截距;

G ——二乙醇单异丙醇胺外标曲线方程中的斜率;

c ——助磨剂液体原材料样品稀释浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL)。

8.5 结果的表述

三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺的质量分数表示至小数点后一位。数值修约按照 GB/T 8170 进行。

9 精密度

9.1 重复性

在重复性条件下,采用本标准所列方法分析同一试样时,两次分析结果之差应在表 2 规定的重复性限内,重复性限为绝对偏差,以质量分数(%)表示。如超出重复性限,应在短时间内进行第三次测定,测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合重复性限的规定时,则取其平均值;否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

9.2 再现性

在再现性条件下,采用本标准所列方法对同一试样各自进行分析时,所得分析结果的平均值之差应在表 2 规定的再现性限内,再现性限为绝对偏差,以质量分数(%)表示。

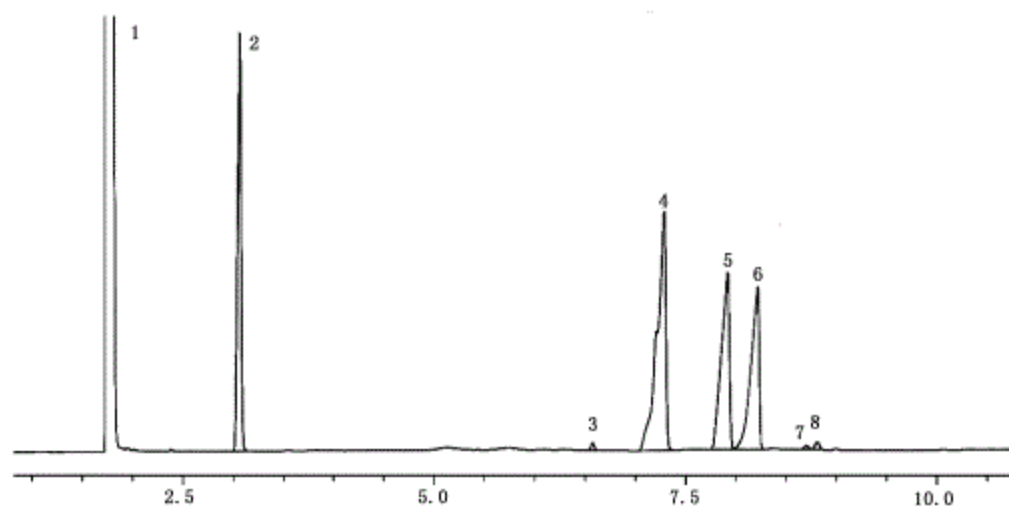
表 2 测定结果重复性限和再现性限

测定项目	重复性限/%	再现性限/%
三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、 二乙醇单异丙醇胺	1.0	2.0

附录 A (规范性附录)

三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺含量测定的典型色谱图及各化合物相对保留时间

A.1 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺含量测定的典型色谱图,见图 A.1。



说明:

- 1 ——乙醇(溶剂);
- 2 ——二乙二醇;
- 3、5 ——二乙醇单异丙醇胺(含同分异构体);
- 4、7、8 ——三异丙醇胺(含同分异构体);
- 6 ——三乙醇胺。

图 A.1 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺典型色谱图

A.2 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺相对保留时间,见表 A.1。

表 A.1 三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺相对保留时间

序号	化合物名称	相对保留时间/min
1	乙醇	1.852
2	二乙二醇	3.065
3	二乙醇单异丙醇胺同分异构体	6.576
4	三异丙醇胺	7.288
5	二乙醇单异丙醇胺	7.920
6	三乙醇胺	8.219
7	三异丙醇胺同分异构体	8.701
8	三异丙醇胺同分异构体	8.810

附 录 B
(规范性附录)

三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙二醇、二乙醇单异丙醇胺含量测定的典型标准曲线绘制

B.1 三乙醇胺标准曲线绘制

三乙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积见表 B.1, 外标曲线见图 B.1。

表 B.1 三乙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积

三乙醇胺标准物浓度 $c_i^{1-5}/(\text{mg/mL})$	0.446 2	0.892 4	1.338 6	1.784 8	2.231
对应峰面积 A_i^{1-5}	98 353	209 672	309 959	436 295	540 772

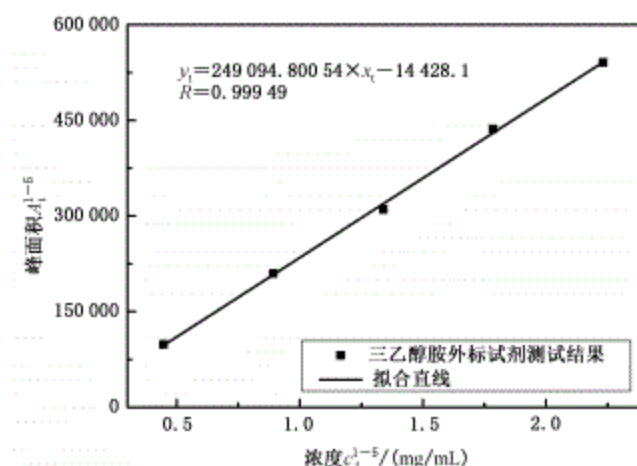


图 B.1 三乙醇胺外标曲线

B.2 三异丙醇胺标准曲线绘制

三异丙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积见表 B.2, 外标曲线见图 B.2。

表 B.2 三异丙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积

三异丙醇胺标准物浓度 $c_p^{1-5}/(\text{mg/mL})$	0.411	0.822	1.233	1.644	2.055
对应峰面积 A_p^{1-5}	153 256	321 632	489 544	644 204	809 007

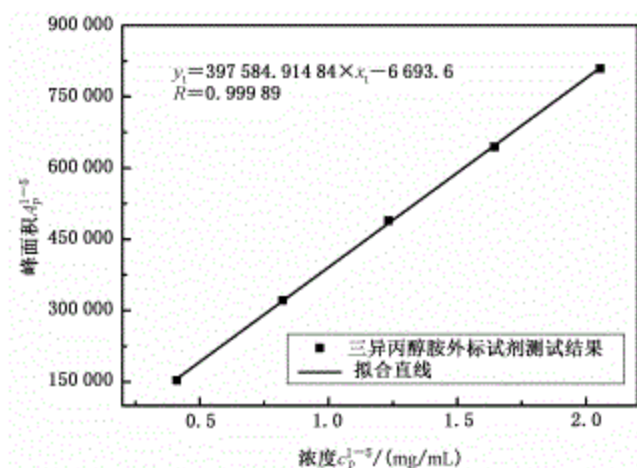


图 B.2 三异丙醇胺外标曲线

B.3 二乙二醇标准曲线绘制

二乙二醇外标试剂浓度与对应峰面积见表 B.3, 外标曲线见图 B.3。

表 B.3 二乙二醇外标试剂浓度与对应峰面积

二乙二醇标准物浓度 c_d / (mg/mL)	0.427 8	0.855 6	1.283 4	1.711 2	2.139
对应峰面积 A_d	109 066	217 006	332 050	448 008	545 974

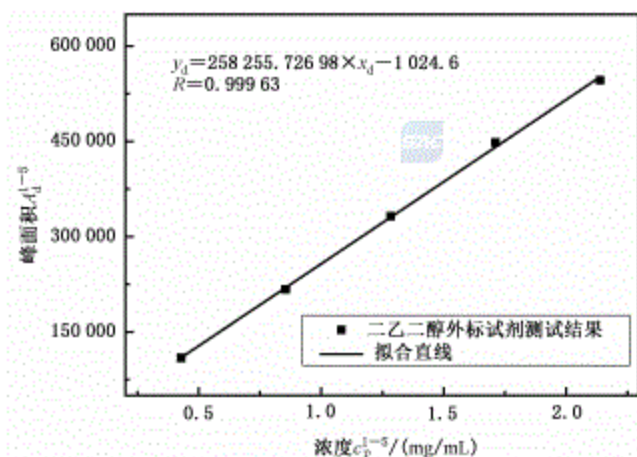


图 B.3 二乙二醇外标曲线

B.4 二乙醇单异丙醇胺标准曲线绘制

二乙醇单异丙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积见表 B.4, 外标曲线见图 B.4。

表 B.4 二乙醇单异丙醇胺外标试剂浓度与对应峰面积

二乙醇单异丙醇胺标准物浓度 $c_e^{1-5}/(\text{mg/mL})$	0.387	0.774	1.161	1.548	1.935
对应峰面积 A_e^{1-5}	106 626	227 343	351 182	458 846	571 221

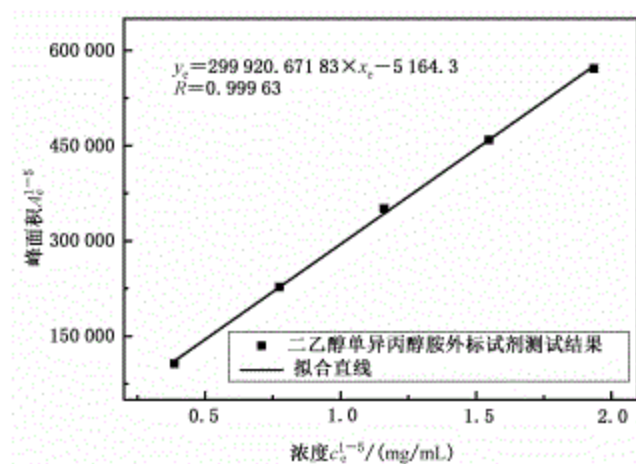


图 B.4 二乙醇单异丙醇胺外标曲线