

УДК 691:620.1

**АММИАК И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ИЗДЕЛИЯХ:
ОБЗОР АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДИК И РЕЗУЛЬТАТЫ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ****К.В. ХАЛЕЦКАЯ; канд. техн. наук, доц. Н.П. ЯЛОВАЯ; Ю.С. ЯЛОВАЯ
(Брестский государственный технический университет)**

Анализируется проблема миграции аммиака в воздух жилых и общественных помещений из железобетонных изделий в процессе эксплуатации. Рассматриваются различные методы определения ионов аммония в водных растворах. Представлены данные потенциометрического и спектрофотометрического определения ионов аммония в добавках в бетоны, а также в самих образцах бетона. Предложена методика подготовки проб к химическому анализу. Показано, что потенциометрический метод может служить основой экспресс-методики для определения содержания аммония. Предполагается, что добавки-модификаторы могут выступать в качестве потенциальных источников эмиссии аммиака из бетона как конечного продукта.

Введение. Строительная промышленность является одним из быстро развивающихся сегментов национальной экономики Республики Беларусь. Только за первый квартал 2015 года в нашей стране было введено в строй 1 568,0 тыс. м² жилья [1].

Широко используемым продуктом строительной промышленности являются бетонные смеси, для улучшения технических характеристик которых вводят различные добавки, в том числе аммонийсодержащие пластифицирующие добавки. Однако в ходе эксплуатации помещений, построенных с использованием бетонных смесей, содержащих в значительных количествах эти добавки, возникают проблемы, связанные с их конверсией в форму аммиака. В результате в воздухе жилых и рабочих помещений наблюдаются повышенные концентрации аммиака, которые делают их непригодными для использования по назначению. Учитывая серьезность проблемы, в Беларуси и других странах существует потребность контроля содержания соединений аммония в бетонных смесях [2; 3].

Актуальность исследований наличия аммиака в бетоне, а также сырьевых материалах его производства, применяемых на территории Республики Беларусь, обуславливается токсическим действием аммиака на организм человека при хроническом отравлении вследствие пребывания в помещениях с эмиссией аммиака в воздух.

Последствия хронического отравления человека аммиаком серьезны. Круглосуточное вдыхание 2 и 5 мг/м³ сопровождается нейтропией, моноцитозом и лимфоцитозом; увеличивается выделение мочевины и аммиака с выдыхаемым воздухом, нарушается кислотно-щелочное равновесие; отмечены явные признаки активации симпатoadренальной системы – увеличение содержания в крови адреналина и оксикортикостероидов [4].

В водных растворах аммиак находится в виде гидратированных молекул (NH₃·aq) или в виде ионов аммония (NH₄⁺). Твёрдые соли, образованные аммиаком, также содержат в своём составе ионы аммония. В связи с этим становится очевидной необходимость исследования содержания ионов аммония не только в бетонных образцах, но и в химических добавках, регулирующих различные стадии создания материалов: конструирование состава бетонной смеси, замес и транспортировку бетонной смеси, её уплотнение и формование, а также сроки схватывания и твердения.

1 Обзор аналитических методик определения иона аммония NH₄⁺ в водных растворах

В настоящее время существуют различные методики определения ионов аммония в водных растворах [5, с. 166–172; 6, 7]. Данные методики можно условно разделить на три основные группы.

1.1 Титриметрические методы

Определение массы аммиака в солях аммония обратным титрованием. К анализируемому раствору соли аммония, например NH₄Cl, добавляют точно известный избыток стандартного раствора натрия гидроксида (титрант 1):



Избыток щелочи оттитровывают стандартным раствором хлороводородной кислоты (титрант 2) в присутствии индикатора метилового оранжевого:



Определение массы аммиака в растворе соли аммония формальдегидным методом (косвенное титрование). При взаимодействии солей аммония с избытком формальдегида в водном растворе образуется гексаметилентетрамин (уротропин) и выделяется эквивалентное количество сильной кислоты:

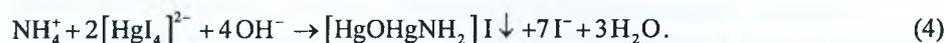


Выделившуюся кислоту (заместитель) титруют стандартным раствором натрия гидроксида с индикатором фенолфталеином в щелочной среде. Объем щелочи, который пошел на титрование кислоты, эквивалентен содержанию аммиака в соли аммония.

Титриметрические методы – одни из методов экспрессного анализа, относительно просты в выполнении, не требуют сложного аппаратного оформления, имеют низкую себестоимость определения. Однако они чувствительны к значению водородного показателя исследуемого раствора. Чувствительность данной группы методов невысока.

1.2 Спектрофотометрические методы

Спектрофотометрическое определение аммиака, основанное на взаимодействии солей аммония с реактивом Несслера (несслеризация). Фотометрическое определение аммиака основано на взаимодействии солей аммония с реактивом Несслера (щелочной раствор соли $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) с образованием оранжево-коричневого соединения в виде коллоидного раствора. Химическая реакция взаимодействия иона аммония со щелочным раствором йодистого меркураммония протекает по уравнению:



При стоянии раствор коагулирует, поэтому сравнение окраски необходимо производить до коагуляции. В то же время нельзя приступать к колориметрическому определению сразу же после добавления реактива Несслера, так как реакция идет не мгновенно. Если содержание аммиака превышает 5 мг/л, выпадает красно-коричневый осадок, определение аммиака не проводится. При меньшей концентрации аммиака получается раствор, окрашенный в различные оттенки – от желтого до светло-коричневого. При содержании аммиака менее 0,05 мг/л окрашивание раствора не происходит.

Ионы магния, кальция и железа, содержащиеся в воде, осаждаются реактивом Несслера и мешают анализу, поэтому перед добавлением реактива Несслера прибавляют раствор сегнетовой соли, которая удерживает в растворе эти ионы. Данная реакция является единственной реакцией на ионы аммония, которая не реагирует на наличие ионов первой группы (калия и натрия).

Метод спектроскопии, основанный на оптическом поглощении (аппаратный, используется в датчиках). Применяется в наиболее чувствительных и селективных датчиках для определения аммония в окружающей среде. Для реализации данного метода используют оптический когерентный генератор и спектрограф. Метод дорогостоящий.

Метод спектроскопии, основанный на дифференциальном оптическом поглощении (аппаратный). Служит для определения концентраций следовых количеств газов (аммиака) путем измерения их узкой полосы частот поглощения в ультрафиолетовом и видимом спектре.

Метод спектроскопии, основанный на оптическом поглощении регулируемым полупроводниковым лазером (аппаратный). Базируется на том, что при сканировании очень узкого диапазона частот в инфракрасной области, где нет мешающей интерференции, поглощение инфракрасного излучения искомым газом (аммиаком) пропорционально его концентрации.

Спектрофотометрические методы позволяют определять содержание в воде не только аммиака, но и других азотсодержащих соединений, например карбамида [8]. Такие методы отличаются точностью определения, они наименее чувствительны к присутствию посторонних ионов. Однако проведение анализа требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, а также накладывает требование на квалификацию персонала.

1.3 Потенциометрические методы

Методы, основанные на использовании ионоселективного электрода на аммонии. Аммоний-селективный электрод использует гидрофобную газопроницаемую мембрану для отделения раствора образца от раствора, заполняющего электрод. В любом образце парциальное давление аммиака пропорционально его концентрации. Растворённый аммиак проходит через гидрофобную мембрану ионоселективного электрода. Изменение pH раствора электролита с другой стороны мембраны, вызванное прошедшим газом, улавливается внутренним pH-электродом ионоселективного электрода. Изменение pH пропорционально количеству растворенного аммиака, может быть измерено pH-метром или иономером и приведено к концентрации аммиака. Аппаратура для данного метода должна калиброваться, не дает достаточной точности.

Потенциометрический метод отличается относительной простотой и возможностью определения низких концентраций ионов; стоимость оборудования и реактивов невысока. Более того, при определении ионов можно использовать лабораторные иономеры производства Республики Беларусь (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»). Недостаток метода обусловлен влиянием на результаты определения мешающих ионов. Кроме того, для определения ионов аммония в воде в отдельных случаях можно использовать и другие методы, например метод капельного электрофореза [9, с. 14].

Однако определение ионов аммония как в железобетонных изделиях, так и в добавках в бетоны имеет свою специфику. Во-первых, при анализе образцов бетонов необходимо разработать методику подготовки пробы, предусматривающую извлечение соединений аммония из образца. Во-вторых, и водные вытяжки из бетонов, и добавки представляют собой сложные многокомпонентные системы. Причём состав добавок в бетоны зачастую является коммерческой тайной изготовителя. Это затрудняет оценку влияния посторонних ионов при проведении анализа.

Анализ рассмотренных методов показал целесообразность применения для исследований потенциометрического и спектрофотометрического методов определения иона аммония NH_4^+ в водных растворах.

2 Результаты потенциометрического и фотометрического определения ионов аммония в железобетонных изделиях

2.1 Методика потенциометрического определения иона аммония

Для проведения исследований использовали иономер лабораторный И160-МП (ТУ РБ 14694395.003-97), производства ОАО «Гомельский завод измерительных приборов». В состав электрохимической ячейки (рис. 1) входили:

- электрод ионоселективный «Экон- NH_4 » (ТУ 4215-002-41541647-2006), изготовитель Научно-производственное предприятие «Эконикс» (г. Москва, Российская Федерация);
- электрод хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (ТУ 25-05.2181-77), изготовитель ОАО «Гомельский завод измерительных приборов».

Определение водородного показателя (рН) осуществлялось с помощью рН-метра Hanna HI 211, изготовитель Hanna Instruments (Венгрия) с диапазоном измерений от 0,00 до 14,00 рН, с разрешением 0,01 рН и с автоматической термокомпенсацией.

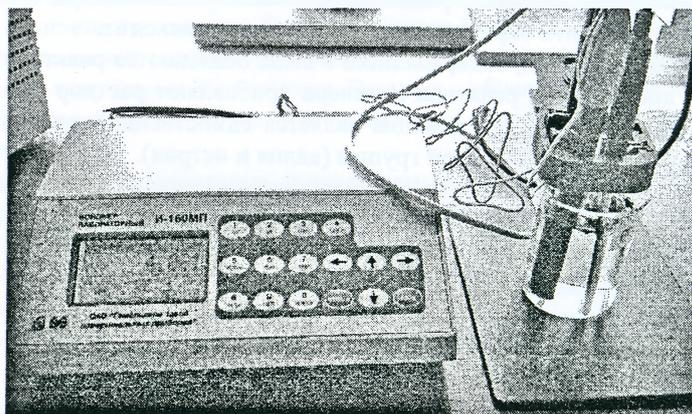


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для потенциометрического определения ионов аммония

Градуировку иономера проводили непосредственно перед выполнением измерений в анализируемых растворах. Последовательно измеряли электродвижущую силу (ЭДС) электродной системы (Е, мВ) в градуировочных растворах с известной молярной концентрацией ионов аммония NH_4^+ (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика градуировочных растворов

| Раствор | рСм | См, моль/дм ³ | См, мг/мл | рН | Температура, °С |
|---------|-----|--------------------------|-----------|------|-----------------|
| РГ5 | 4,3 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,00268 | 5,70 | 19,1 |
| РГ4 | 4,0 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,00535 | 5,59 | 19,2 |
| РГ3 | 3,0 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,0535 | 5,64 | 19,2 |
| РГ2 | 2,0 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,535 | 5,61 | 19,1 |
| РГ0 | 1,0 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 5,35 | 5,11 | 19,2 |

В стакан вместимостью 100 см³ вносили 45 см³ градуировочного раствора и пипеткой 5 см³ фоновго раствора (раствор нитрата натрия с молярной концентрацией 1 моль/дм³), перемешивали, измеряли температуру, погружали в раствор ионоселективный электрод и электрод сравнения, затем измеряли ЭДС электродной системы с помощью иономера. По полученным данным строили калибровочный график зависимости ЭДС электродной системы от отрицательного логарифма молярной концентрации ионов аммония в градуировочных растворах (рис. 2).

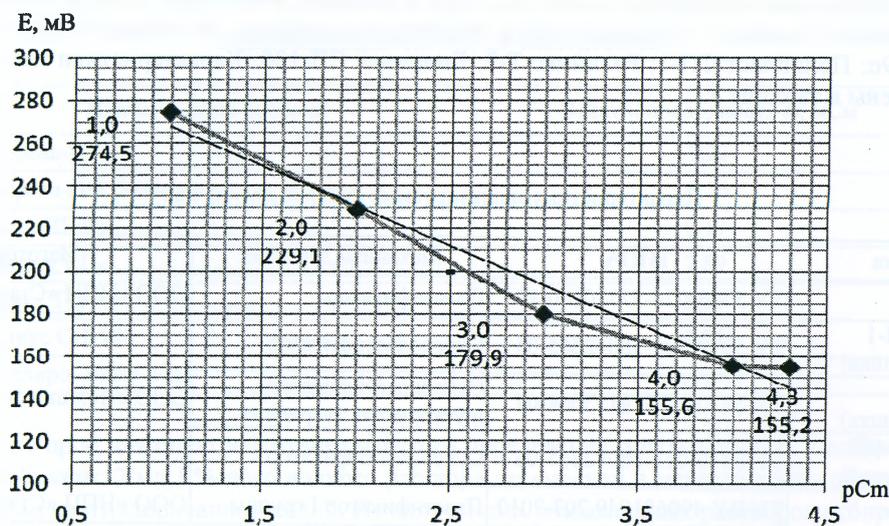


Рис. 2. Калибровочный график для потенциометрического определения

Диапазон выполнения измерений для ионоселективного электрода на ионы аммония составляет: рН = 3...8,5; $p\text{NH}_4^+ = 1...4,3$, что и обуславливает подбор концентраций градуировочных растворов.

2.2 Методика спектрофотометрического определения иона аммония

Для спектрофотометрического определения использовали спектрофотометр ПЭ-5300ВИ (ТУ 9443-001-5627822-2009), изготовитель ООО «Экохим» (г. Санкт-Петербург, Российская Федерация), с однолучевой оптической схемой и спектральным диапазоном 325...1000 нм.

При проведении спектрофотометрических исследований анализируемые растворы и растворы сравнения готовились непосредственно перед определением в затемненной посуде с использованием искусственного освещения. Исследование проводилось при длине волны 410 нм при толщине пропускающего свет слоя 30 мм.

Спектрофотометрическое определение ионов аммония в градуировочных растворах проводили для того же диапазона концентраций, что и для потенциометрического определения. Величины оптической плотности (А) и пропускания (Т) приведены в таблице 2.

Таблица 2

Исходные данные для построения калибровочного графика по градуировочным растворам при спектрофотометрическом определении

| Раствор | pCm | рН | Температура, °С | А | Т, % |
|---------|-----|------|-----------------|-------|------|
| РГ5 | 4,3 | 9,31 | 20,8 | 0,430 | 37,2 |
| РГ4 | 4,0 | 9,27 | 20,8 | 0,766 | 17,1 |
| РГ3 | 3,0 | 9,16 | 20,2 | 0,0* | 0,0* |
| РГ2 | 2,0 | 9,26 | 20,0 | — | — |
| РГ0 | 1,0 | 9,13 | 19,8 | — | — |

* значения А = 0,920 и Т = 12,0 % фиксируются лишь при длине волны 560 нм, но рабочий диапазон длин волн метода 400...425 нм. Для растворов РГ2 и РГ0 при данном разбавлении значения величин А и Т не фиксируются.

2.3 Результаты потенциометрического и спектрофотометрического определения иона аммония в исследуемых добавках-модификаторах

Химические примеси широко применяются в индустрии бетона для повышения его эффективности. Добавки-модификаторы представляют собой пластификаторы I...IV категории или комплексные добавки, включающие в свой состав пластификаторы. Суперпластификаторы нового поколения позво-

ляют создавать новые типы цементных смесей и обеспечивают дополнительные преимущества. Производитель вправе не указывать химическую природу добавки, обозначив лишь торговое название и основной эффект действия, что значительно усложняет анализ. Добавки используют в жидком (вязкие непрозрачные жидкости) или порошкообразном виде (от светло-серого до темно-коричневого цветов). Зная категорию пластификатора, можно предположить его химическую природу и, таким образом, подобрать методику для определения ионов аммония.

Для определения содержания ионов аммония в добавках к бетонам были исследованы пять образцов химических добавок, используемых в Республике Беларусь на заводах КПД: Универсал-П-4; Хидетал-ПГ-9а; Полипласт СП-1; Реламикс Т-2; Линамикс СП-180. Характеристики анализируемых добавок приведены в таблице 3.

Таблица 3

Характеристики анализируемых добавок для бетона

| Добавка | ТНПА | Механизм действия | Изготовитель |
|--------------------------------------|--------------------------|--|------------------------------|
| Универсал-П4 | ТУ 5745-020-57330160-13 | Пластификатор | ООО «НПП «Стандарт – Э.С.Т.» |
| Полипласт СП-1 (в форме порошка) | ТУ 5870-005-58042865-05 | Суперпластификатор | ООО «Полипласт Северо-Запад» |
| Реламикс Т-2 (в форме порошка) | ТУ 5870-002-14153664-04 | Суперпластификатор и ускоритель твердения | |
| Линамикс СП-180 (в форме порошка) | ТУ 5870-016-58042865-06 | Суперпластификатор | |
| Хидетал-ПГ-9а | ТУ ВУ 490681049.707-2010 | Пластификатор I группы | ООО «НПП «Стандарт – Э.С.Т.» |

Результаты потенциометрического определения по данным калибровочного графика содержания ионов аммония в добавках к бетонам приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты потенциометрических исследований добавок в бетоны*

| Добавка | Код | pH вытяжек | Потенциал E, mV | Температура (режим ta), °C | Концентрация Cm**, моль/дм ³ | pCm |
|--------------------------|-------|------------|------------------------------|----------------------------|--|-------|
| Универсал-П-4 | П4 | 7,22*** | 162,7 | 20,2 | $1,462 \cdot 10^{-4}$ | 3,835 |
| Универсал-П-4 (Минск) | П4М | 10,16 | 141,6 | 21,0 | Не обнаружено ($3,944 \cdot 10^{-5}$) | – |
| Хидетал-ПГ-9а | ПГ9а | 6,64 | не пригодна для работы с ИСЭ | | | |
| Полипласт СП-1 | СП1 | 6,77 | 144,8 | 19,8 | Не обнаружено ($4,811 \cdot 10^{-5}$) | – |
| Реламикс Т-2 | Т2 | 6,97 | 139,0 | 19,9 | Не обнаружено ($3,356 \cdot 10^{-5}$) | – |
| Линамикс СП-180 | СП180 | 7,13 | 141,6 | 19,8 | Не обнаружено ($3,944 \cdot 10^{-5}$) | – |

* 1 %-ный исходный раствор без дополнительного разведения; проба = 45 м³ анализируемого раствора + V раствора для регулирования pH + (5 – V) см³ фонового раствора; Δt < 1,5 °C;
 ** расчет проводили по данным калибровочного графика;
 *** доводили РР2 (3 мл) до рабочего диапазона ИСЭ (подкислением).

В добавках Полипласт СП-1, Реламикс Т-2 и Линамикс СП-180 содержание ионов аммония оказалось за пределами обнаружения. В добавке Универсал-П4 содержание ионов аммония в 1 %-ном водном растворе составило $1,462 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, что соответствует 263,16 мг ионов NH₄⁺/кг добавки. В добавке Хидетал-ПГ-9а согласно паспортным данным содержатся органические соединения. Данные соединения способны вывести материал мембраны электрода из строя, поэтому потенциометрическое определение для данной добавки не проводилось.

Дополнительно для определения общей концентрации электролитов в растворах добавок была определена удельная электропроводность водных вытяжек. Определение проводилось на портативном кондуктометре Hanna HI 9033, изготовитель Hanna Instruments (Румыния) с диапазоном измерений от 0 до 199,9 мСм с автоматической термокомпенсацией. Для измерений готовились водные растворы добавок с содержанием 1 масс. %. Объем пробы 100 см³.

Целесообразность определения электропроводности раствора обусловлена необходимостью оценки суммарного количества ионов электролитов, некоторые из них (Na^+ , K^+ , Fe^{3+}) могут мешать потенциометрическому определению ионов аммония. Измерения показали, что наибольшая концентрация электролитов соответствует добавке «Универсал-П-4», в других исследуемых добавках содержание электролитов ниже и находится на приблизительно одинаковом уровне (табл. 5).

Таблица 5

Электропроводность исследуемых добавок

| Наименование добавки | Электропроводность κ , мСм |
|-----------------------|-----------------------------------|
| Универсал-П-4 | 7,22 |
| Универсал-П-4 (Минск) | 8,16 |
| Хидетал-ПГ-9а | 0,17 |
| Полипласт СП-1 | 2,89 |
| Реламикс Т-2 | 3,55 |
| Динамикс СП-180 | 3,26 |
| Дистиллированная вода | 0,0056 |

Подготовку проб для спектрофотометрического определения ионов аммония в добавках проводили следующим образом: 2 мл 1 %-ного водного раствора переносили в мерную колбу объемом 200 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Из полученных разбавленных растворов отбирали аликвоту в качестве раствора сравнения и аликвоту для анализа, в которую прибавляли сегнетову соль и реактив Несслера. Помимо этого, в качестве раствора сравнения также выступал холостой раствор, приготавливаемый из дистиллированной воды, сегнетовой соли и реактива Несслера. Однако результаты прямого фотометрического определения неоднозначны, поскольку даже разбавленные растворы добавок имеют желтоватую окраску, близкую к окраске аналитического сигнала – коллоидного раствора комплексного йодомеркурата $[\text{Hg I}_4^-]$.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что потенциометрический метод может быть использован для прямого определения ионов аммония в добавках, применяемых в производстве бетонов. Добавка-суперпластификатор Универсал-П-4 (IV категория) содержит свободные ионы аммония, что делает её потенциальным источником аммиака.

2.4 Результаты потенциометрического и спектрофотометрического определения иона аммония в водных вытяжках из бетона

При изготовлении бетонных стеновых панелей и перекрытий практикуется как их предварительное изготовление в заводских пропарочных камерах в условиях тепловлажностной обработки (ТВО), так и непосредственно локализованная монолитная заливка в условиях естественного твердения (ЕТ). На базе заводской лаборатории КПД КУП «Брестжилстрой» и химической лаборатории БрГТУ была воссоздана технология производства бетона для исследования влияния условий обработки и добавок на наличие аммонийных соединений. Для этого заводом-изготовителем железобетонных конструкций и изделий были подготовлены в промышленной лаборатории 18 образцов бетона с введением и без введения добавок разных категорий, схватывание, твердение и набор прочности которых протекали в условиях ТВО или ЕТ. Из них было отобрано 12 образцов – исследовались на 14-е сутки и 28-е сутки твердения; 6 остальных образцов – контрольные. В данной работе представлены данные, полученные при исследовании образцов на 28-е сутки.

После 7-ми суток твердения в условиях ТВО и ЕТ образцы герметично упаковывались в полиэтиленовую пленку для предотвращения попадания загрязнений и иных воздействий (механических сколов краев граней), а также для предотвращения миграции аммиака из них, затем транспортировались в химическую лабораторию. Образцы бетона подвергались механическому измельчению с извлечением образцов высокодисперсной бетонной пыли с разных глубин относительно поверхности для отбора средней пробы. Бетонная пыль сразу упаковывалась в герметичные полиэтиленовые пакеты для хранения более 2-х часов перед проведением анализа.

Из каждого образца бетонной пыли отбирались различные навески (1; 2; 5; 10 г) и готовились водные вытяжки (4 образца). После чего проводилось исследование отфильтрованных растворов методом спектрофотометрии (эталонный) и потенциометрии (альтернативный).

В качестве анализируемого использовался раствор, состоящий из аликвоты пробы (50 мл), раствора сегнетовой соли (2 мл) и раствора реактива Несслера (2 мл); в качестве растворов сравнения – 1) дистиллированная вода (ДВ) (50 мл), 2) дистиллированная вода (50 мл) с добавлением раствора сегнетовой соли (2 мл) и раствора реактива Несслера (ГР) (2 мл).

Сравнение анализируемого раствора с аликвотой пробы производилось для устранения погрешности в случае возникновения окрашивания. Сравнение анализируемого раствора с дистиллированной водой с введением раствора сегнетовой соли и реактива Несслера проводилось для устранения погрешности, вызванной окрашиванием в желтый цвет реактива Несслера под воздействием естественного дневного света. На практике окрашивание не наблюдалось, поскольку имеющийся реактив Несслера готовился непосредственно перед использованием, и не допускалось попадание прямых солнечных лучей на анализируемый раствор и растворы сравнения.

Данные, полученные при спектрофотометрическом анализе, представлены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты спектрофотометрического определения ионов аммония в пробах бетона

| № образца | Наличие добавки | Условия твердения | Масса БП в 200 мл водной вытяжки | pH | T, °C | T, % ГР | T, % ДВ | Концентрация, моль/дм ³ ГР | Концентрация, моль/дм ³ ДВ | РС ГР | РС ДВ | Концентрация, мг NH ₄ ⁺ /кг |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-------|-------|---------|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|---|
| Образец 1 | б/д | ЕТ | 1,0001 | 11,78 | 19,1 | 94,0 | 81,7 | – | – | – | – | – |
| | | | 2,0000 | 12,07 | 19,1 | 87,3 | 76,9 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0007 | 12,29 | 19,2 | 76,2 | 65,8 | – | – | – | – | – |
| | | | 10,0010 | 12,41 | 19,1 | 72,1 | 61,5 | – | – | – | – | – |
| Образец 2 | б/д | ТВО | 1,0003 | 11,76 | 18,8 | 84,4 | 74,2 | – | – | – | – | – |
| | | | 2,0002 | 12,00 | 18,9 | 83,8 | 77,0 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0003 | 12,21 | 18,6 | 83,0 | 69,8 | – | – | – | – | – |
| | | | 10,0004 | 12,37 | 19,3 | 78,4 | 64,2 | – | – | – | – | – |
| Образец 3 | Универсал-П-4 0,5 % по массе; СП | ЕТ | 0,9976 | 11,76 | 19,1 | 92,1 | 83,9 | – | – | – | – | – |
| | | | 1,9970 | 11,97 | 18,9 | 91,6 | 83,8 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0004 | 12,27 | 18,7 | 83,1 | 73,8 | – | – | – | – | – |
| | | | 9,9990 | 12,48 | 20,4 | 42,8 | 37,0 | 3,29·10 ⁻⁵ | 3,30·10 ⁻⁵ | 4,483 | 4,482 | 11,9 |
| Образец 4 | Универсал-П-4 0,5 % по массе; СП | ТВО | 0,9999 | 11,66 | 19,3 | 95,9 | 83,6 | – | – | – | – | – |
| | | | 2,0001 | 11,80 | 19,4 | 90,8 | 78,9 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0001 | 12,04 | 18,9 | 90,0 | 78,5 | – | – | – | – | – |
| | | | 10,0006 | 12,31 | 19,2 | 86,3 | 75,8 | – | – | – | – | – |
| Образец 5 | Хидетал-ПГ-9а 0,7 % по массе; КД | ЕТ | 1,0000 | 11,87 | 18,9 | 94,6 | 77,7 | – | – | – | – | – |
| | | | 1,9996 | 11,94 | 18,8 | 87,7 | 77,0 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0002 | 12,13 | 19,0 | 85,9 | 76,2 | – | – | – | – | – |
| | | | 10,0000 | 12,38 | 18,7 | 84,1 | 74,8 | – | – | – | – | – |
| Образец 6 | Хидетал-ПГ-9а 0,7 % по массе; КД | ТВО | 1,0009 | 11,53 | 20,0 | 85,1 | 77,8 | – | – | – | – | – |
| | | | 2,0006 | 11,83 | 19,1 | 79,3 | 73,3 | – | – | – | – | – |
| | | | 5,0004 | 12,11 | 19,0 | 75,2 | 69,0 | – | – | – | – | – |
| | | | 10,0003 | 12,26 | 18,7 | 71,0 | 64,6 | – | – | – | – | – |

Образцы 1 и 2 изготовлены без химических добавок, согласно полученным экспериментальным данным в водных вытяжках образцов, выдержанных как в условиях ТВО (в случае изготовления ЖБК на заводе), так и в условиях ЕТ (в случае локальной монолитной заливки), ионы аммония в них отсутствуют. Можно также констатировать отсутствие ионов аммония в активной минеральной добавке, которую вводят в портландцемент в целях экономии.

Спектрофотометрическими исследованиями установлено наличие свободных ионов аммония в образце 3 с добавкой суперпластификатора Универсал-П-4 (IV категория) в условиях естественного твердения (монолитная заливка) при навеске пробы бетонной пыли 10 г.

Результаты потенциометрического определения представлены в таблице 7. Потенциометрическим следованием установлено наличие свободных ионов аммония в образцах с добавкой суперпластификатора Универсал-П-4 (IV категория) в условиях естественного твердения (монолитная заливка), а также и в условиях тепловлажностной обработки, осуществленной на заводе.

Таблица 7

Результаты потенциметрического определения ионов аммония в пробах бетона

| № образца | Наличие добавки | Условия твердения | Масса БП в 200 мл водной вытяжки | pH ¹ | pH ² | T, °C | Концентрация, моль/дм ³ | РС | Концентрация, мг NH ₄ ⁺ /кг |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-------|------------------------------------|-------|---|
| Образец 1 | б/д | ЕТ | 1,0001 | 11,78 | 7,15 | 19,1 | – | – | |
| | | | 2,0000 | 12,07 | 7,16 | 19,1 | – | – | |
| | | | 5,0007 | 12,29 | 6,95 | 19,2 | – | – | |
| | | | 10,0010 | 12,41 | 7,26 | 19,1 | – | – | |
| Образец 2 | б/д | ТВО | 1,0003 | 11,76 | 6,89 | 18,8 | – | – | |
| | | | 2,0002 | 12,00 | 7,26 | 18,9 | – | – | |
| | | | 5,0003 | 12,21 | 6,92 | 18,6 | – | – | |
| | | | 10,0004 | 12,37 | 7,12 | 19,3 | – | – | |
| Образец 3 | Универсал-П-4 0,5 % по массе; СП | ЕТ | 0,9976 | 11,76 | 6,97 | 19,1 | – | – | |
| | | | 1,9970 | 11,97 | 7,16 | 18,9 | – | – | |
| | | | 5,0004 | 12,27 | 6,94 | 18,7 | – | – | |
| | | | 9,9990 | 12,48 | 6,83 | 20,4 | 6,52·10 ⁻⁵ | 4,186 | 23,5 |
| Образец 4 | | ТВО | 0,9999 | 11,66 | 6,91 | 19,3 | – | – | |
| | | | 2,0001 | 11,80 | 7,21 | 19,4 | – | – | |
| | | | 5,0001 | 12,04 | 7,27 | 18,9 | – | – | |
| | | | 10,0006 | 12,31 | 7,17 | 19,2 | 4,96·10 ⁻⁵ | 4,304 | 17,9 |
| Образец 5 | Хидетал-П-9а 0,7 % по массе; КД | ЕТ | 1,0000 | 11,87 | 7,26 | 18,9 | – | – | |
| | | | 1,9996 | 11,94 | 7,17 | 18,8 | – | – | |
| | | | 5,0002 | 12,13 | 7,08 | 19,0 | – | – | |
| | | | 10,0000 | 12,38 | 7,18 | 18,7 | – | – | |
| Образец 6 | | ТВО | 1,0009 | 11,53 | 7,11 | 20,0 | – | – | |
| | | | 2,0006 | 11,83 | 7,08 | 19,1 | – | – | |
| | | | 5,0004 | 12,11 | 7,00 | 19,0 | – | – | |
| | | | 10,0003 | 12,26 | 7,11 | 18,7 | – | – | |

Следует отметить высокую корреляцию между собой данных потенциметрического и спектрофотометрического анализа. Несколько завышенные результаты для потенциметрии могут быть объяснены возможным мешающим действием ионов щелочных металлов в системе. Меньшее количество ионов аммония в образце, полученном в условиях ТВО, вероятно, обусловлено потерями аммиака в результате обработки.

Заключение. Проведенные исследования по определению иона аммония в добавках и водных вытяжках из бетона показали следующее:

1) потенциметрический метод может служить основой экспресс-методики для определения содержания аммония в железобетонных изделиях. Для разработки методики требуется дополнительное изучение влияния мешающих ионов калия и натрия на точность определения ионов аммония. Требуется также проведение исследования составов с искусственно введенным фиксированным количеством соединений аммония;

2) метод спектрофотометрии для определения ионов аммония можно считать эталонным, поскольку он базируется на реакции с реактивом Несслера, стабилизированным сегнетовой солью. Данная реакция является единственной реакцией на ионы аммония, протеканию которой не мешают присутствующие в растворе ионы калия и натрия (мешающие ионы). Однако при использовании спектрофотометрии невозможно определить малые концентрации иона аммония в растворах (при содержании аммиака менее 0,5 мг/л окрашивание раствора не наблюдается). Кроме того, метод неприменим для прямого определения ионов аммония в добавках, имеющих желтую окраску, поскольку цвет добавки близок к цвету аналитического сигнала;

3) добавки-модификаторы могут выступать в качестве потенциальных источников эмиссии аммиака из бетона как конечного продукта. Определяющим фактором здесь является категория и химический состав добавки.

Проанализированные добавки-пластификаторы I...III категории или комплексные добавки, сочетающие в себе пластификатор I...III категории с иными компонентами, регулирующими различные стадии образования искусственного камня, не содержат в своем составе соединений азота, которые могли

бы стать источником аммиака, и поэтому не являются источником эмиссии аммиака из бетонных строительных конструкций.

Добавка-суперпластификатор Универсал-П-4 (IV категория) содержит в водном растворе свободные ионы аммония, что делает её потенциальным источником эмиссии аммиака из бетонных строительных конструкций.

В бетонных образцах, не содержащих химических добавок-модификаторов, изготовленных как в условиях ТВО, так и в условиях ЕТ (в случае локальной монолитной заливки), ионы аммония отсутствуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основные социально-экономические показатели Республики Беларусь в I квартале 2015 г.: экспресс-информация [Электронный ресурс] / Нац. стат. комитет Респ. Беларусь. – Режим доступа: <http://belstat.gov.by/novosti/osnovnye-sotsialno-ekonomicheskie-pokazateli-respubliki-belarus/>. – Дата доступа: 06.05.2015.
2. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. Bai [et al.] // Environmental International. – 2006. – Vol. 32. – P. 303–311.
3. Tidy, G. Ammonia concentrations in houses and public buildings / G. Tidy // Atmospheric Environment. – Part A: General Topics. – 1993. – Vol. 27. – Issue 14, Oct. – P. 2235–2237.
4. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп: справ. изд. / А.Л. Бандман, [и др.]; под ред. В.А. Филова [и др.]. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
5. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
6. Water quality. Determination of ammonium. Distillation and titration method: ISO 5664:1984(en). – Введ. 01.05.1984. – 3 с.
7. Water quality. Determination of ammonium. Potentiometric method: ISO 6778:1984(en). – Введ. 01.05.1984. – 5 с.
8. Фотометрическое определение карбамидов в бетонных смесях / А.В. Булатов [и др.] // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, № 3. – С. 281–284.
9. Реестр методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении измерений в области охраны окружающей среды: в 3 ч. – Минск: РУП «БелНИЦ «Экология», 2009. – Ч. II: Поверхностные воды, сточные воды, подземные воды; Кн. 3: Подземные воды. – 192 с.

Поступила 22.05.2015

AMMONIA AND ITS COMPOUNDS IN CONCRETE: REVIEW OF ANALYTICAL METHODS AND THE RESULTS OF POTENTIOMETRIC AND PHOTOMETRIC DETERMINATION

K. KHALETSKAYA, N. YALAVAYA, Y. YALAVAYA

The problem of migration of ammonia in the air of residential and public buildings from reinforced concrete products during exploitation is discussed in the article. The different methods of determining the ammonium ions in aqueous solutions are reviewed by the authors. The data of potentiometric and spectrophotometric determination of ammonium ions in concrete admixtures, as well as within the concrete samples are presented in the article. A method for the preparation of concrete samples for chemical analysis is proposed. It is shown that the potentiometric method can be the basis of express-method for the determination of ammonia. It is assumed that the concrete modifiers can be probable sources of emission of ammonia from concrete as a final product.