

УДК 691:620.1

К.В. БОНДАРЬ, Н.П. ЯЛОВАЯ

Беларусь, Брест, БрГТУ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРАТОВ В ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВКАХ ДЛЯ БЕТОНА

Согласно действующему стандарту СТБ 1544-2005 [1], к бетону относят материал, получаемый путем смешивания вяжущего, крупного и мелкого заполнителей, воды и, при необходимости, различных химических и минеральных добавок, структура которого формируется вследствие гидратации вяжущего. С точки зрения процесса производства, природы вяжущего, а также количества каждого из сырьевых компонентов выделяют огромное множество типов бетонов [2]. Однако с химической точки зрения процесс формирования искусственного камня остается неизменным и очень хорошо регулируется химическими добавками (модификаторами) для бетонов.

В качестве добавок для бетонов используются как отходы производства, так и специально синтезированные химические вещества [3]. Многие добавки содержат соединения азота: триэтаноламин, сульфированные меламинформальдегидные смолы, аминокислоты, аминокислоты, карбамид (мочевина), амиды карбоновых кислот, нитрат аммония, гидроксид аммония, хлористый аммоний, нитрат кальция, оксалат аммония, лигносульфонат аммония [4].

С целью определения общего содержания азота в аммонийной форме и в форме нитрат-ионов в водных растворах химических добавок (модификаторов) было решено произвести потенциометрическое определение содержания нитрат-ионов. Следует отметить, что подобный анализ по определению содержания ионов аммония был произведен ранее [5]. Сущность определения заключается в измерении электродвижущей силы системы, состоящей из нитрат-селективного электрода и электрода сравнения (хлор-серебряного электрода).

Для проведения химического анализа использовался иономер лабораторный И 160-МП (ТУ РБ 14694395.003-97) производства ОАО «Гомельский завод измерительных приборов». В состав электрохимической ячейки входили: 1) электрод нитрат-селективный мембранный «ЭМ-NO₃-07» (ТУ 05796587.008-97), изготовитель ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»; 2) электрод хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (ТУ 25-05.2181-77), изготовитель ОАО «Гомельский завод измерительных приборов».

Перед выполнением измерений подготовили нитрат-селективный мембранный электрод. Для этого приготовили приэлектродный раствор, заполнили им предварительно промытую дистиллированной водой внутреннюю полость корпуса электрода, герметизировали электрод, вымочили собранный электрод в течении 24 ч в растворе KNO_3 с концентрацией 1×10^{-1} моль/кг H_2O при комнатной температуре. Приэлектродный раствор состоял из 1×10^{-1} моль/кг H_2O по KNO_3 и 1×10^{-1} моль/кг H_2O по KCl .

После сборки потенциометрической ячейки, но перед измерением активности ионов NO_3^- в растворах с неизвестной активностью электроды подлежали градуировке в контрольных растворах этих соединений с известной активностью контролируемого иона в соответствии с действующими утвержденными методиками и эксплуатационным документом на прибор.

Градуировали электроды при температуре, при которой производили измерения неизвестной активности ионов NO_3^- в анализируемых растворах, но в пределах от 5 до 50 °С.

Градуировку электродов производили измерением потенциалов электрода относительно электрода сравнения в контрольных растворах с диапазоном концентраций (KNO_3 , моль/кг H_2O) от 2×10^{-5} до 1,0, причем измерение производили при переходе от низших концентраций к высшим. Электрод сравнения помещали в раствор только на время измерения во избежание попадания в раствор значительного количества хлористого калия.

На основании результатов измерений потенциалов электрода в растворах с различной концентрацией и значений $p\text{NO}_3$ этих растворов построили градуировочный график. Поскольку точки не лежат на одной прямой, провели аппроксимирующую прямую. Допустимое отклонение точек от прямой, характеризующей нитратную функцию, ± 12 мВ. Величина достоверности аппроксимации прямой составила 0,9988.

После градуировки электрода и графического построения градуировочной прямой при температуре $19,15 (\pm 0,15)$ °С приступили к измерениям неизвестной концентрации ионов NO_3^- в растворах добавок. Причем температура анализируемых проб и градуировочных растворов не различалась более чем на 0,6 °С.

Для подготовки проб добавок к анализу из аналитической пробы отбирали навеску массой $(2,00 \pm 0,01)$ г, которую переносили в химический стакан объемом не менее 100 мл. К навеске приливали 50 мл дистиллированной воды и перемешивали стеклянной палочкой. При наличии нерастворимого осадка полученный раствор фильтровали через складчатый фильтр «синяя лента». Полученный раствор переливали в мерную колбу емкостью 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Перед началом анализа подготовленный раствор выдерживали не менее 2 ч.

Для выполнения измерений в химический стакан с помощью мерного цилиндра вносили 50 мл анализируемого раствора пробы добавки и измеряли рН. Производили измерение температуры раствора, при необходимости пробу термостатировали. Перед началом работы мембранный нитрат-селективный электрод тщательно отмывали дистиллированной водой и исследуемым раствором и помещали в исследуемый раствор. Измерение потенциала производили при постоянном перемешивании раствора. Электрод сравнения погружали только на время измерения. Измеряли значение э.д.с. электродной системы с помощью иономера. Измерив (через 2–3 мин) потенциал электрода в растворе неизвестной концентрации и отложив его значение на градуировочной прямой, характеризующей нитратную функцию, опускали перпендикуляр до пересечения с осью концентрации и находили активную концентрацию нитратов.

Обработка результатов происходит следующим образом. Для каждого результата измерений по градуировочному графику находят рС и рассчитывают молярную концентрацию нитрат-ионов С, моль/дм³ по формуле (1):

$$C = 10^{-pC}, \quad (1)$$

За результат измерений принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, если выполняется условие приемлемости по формуле (5):

$$\frac{2 \cdot (C_1 - C_2) \cdot 100}{(C_1 + C_2)} \leq r, \quad (2)$$

где r – значение предела повторяемости, %; для двух измерений при доверительном интервале P = 0,95, r = 8 %.

Массовую концентрацию нитрат-ионов (X) в анализируемой добавке, мг/кг, определяют по формуле (3):

$$X = \frac{C \cdot M(\text{NO}_3^-) \cdot V \cdot 10^3}{m \cdot 10^{-3}} = \frac{C \cdot 12,408 \cdot 10^6}{m}, \quad (3)$$

где M(NO₃⁻) = 62,004 г/моль – молярная масса нитрат-ионов; m – масса навески, взятой для анализа добавки, г; V = 200 мл – объем анализируемой пробы.

Методика потенциометрического определения нитрат-ионов была апробирована на предприятиях строительной отрасли Брестской области: завод КПД КУП «Брестжилстрой», филиал «УПТК» ОАО «Строительный трест № 8», филиал «Брестский завод железобетонных конструкций и строительных деталей» ОАО «Дорстроймонтажтрест» и УП «Плиточник». Были отобраны восемь образцов добавок для бетона различных типов и разных производителей (таблица 1), которые и были проанализированы на содержание нитрат-ионов.

Результаты определения содержания нитрат-ионов в исследованных образцах приведены в таблице 2. Как видно, в ряде добавок вообще не зафик-

сировано наличие нитрат-ионов. В остальных случаях ионы NO_3^- обнаруживаются в достаточно широком диапазоне значений (2–7 масс. %).

Таблица 1 – Характеристика образцов химических добавок

Добавка	Агрегатное состояние	Данные о химическом составе	Вид добавки
Образец 1	Твердое	Соли полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы и неорганические соли натрия	Пластификатор I группы (суперпластификатор) Ускоритель набора прочности
Образец 2	Твердое	Нафталиноформальдегидный пластификатор и фосфатный компонент	Пластификатор I группы (суперпластификатор) Замедлитель схватывания
Образец 3	Твердое	Соли полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы	Пластификатор I группы (суперпластификатор)
Образец 4	Твердое	Комплексная добавка на основе нафталинсульфоната и поверхностно-активных веществ	Пластификатор I группы (суперпластификатор) Ускоритель набора прочности
Образец 5	Твердое	Смесь лигносульфоната, неорганических солей натрия и ингибитора	Пластификатор II группы (сильнопластифицирующий) Ускоритель твердения
Образец 6	Жидкое	Модифицированный поликарбоксилат	Пластификатор I группы (суперпластификатор)
Образец 7	Жидкое	Поликарбоксилаты	Пластификатор I группы (суперпластификатор)
Образец 8	Жидкое	Водный раствор лаурилсульфата натрия с добавлением фталоцианинового красителя	Пластификатор IV группы (слабопластифицирующий) Сообщает скользкие свойства и антиклеевой эффект

Таблица 2 – Результаты определения содержания нитрат-ионов в образцах добавок

Добавка	pH	Температура, °C	Массовая концентрация нитрат-ионов (X), мг/кг
Образец 1	7,18	21,4	Не обнаружено
Образец 2	7,14	21,3	44 720
Образец 3	7,26	21,2	66 730
Образец 4	5,22	21,3	19 170
Образец 5	9,89	21,3	Не обнаружено
Образец 6	6,35	21,2	36,1
Образец 7	4,62	21,3	10 200
Образец 8	7,45	19,3	Не обнаружено

Полученные результаты определения нитрат-ионов в водных растворах химических добавок (модификаторов) позволяют более точно оценивать общее содержание азотсодержащих соединений в добавках как в сырьевых компонентах на стадии проектирования состава бетонной смеси и конечных свойств бетона с учетом гигиенических и экологических требований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетоны конструкционные тяжелые. Технические условия : СТБ 1544-2005. - Введ. 18.05.2005 (с отменой на территории РБ ГОСТ 26633-91). – Минск : Госстандарт, 2005. – 17 с.

2. Конструкции и изделия бетонные и железобетонные. Термины и определения : СТБ 1768-2007. – Введ. 18.07.2007 (введен впервые). – Минск : Госстандарт, 2007. – 12 с.

3. Добавки для бетонов. Общие технические условия : СТБ 1112-98. – Введ. 18.06.1998 (с отменой на территории РБ ГОСТ 24211-91). – Минск : М-во архитектуры и стр-ва Респ. Беларусь, 1998. – 32 с.

4. Types and Causes of Concrete Deterioration. – Skokie, Illinois: Portland Cement Association, 2002. – 16 p.

5. Халецкая, К. В. Цементный бетон как источник аммиака в воздухе жилых помещений / К. В. Халецкая // Менделеевские чтения 2015 : сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 27 февр. 2015 г. / Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; под общ. ред. Н. С. Ступень. – Брест : БрГУ, 2015. – С. 100–105.