

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ДОБАВКАХ ДЛЯ БЕТОНОВ

Калыска А.О., Дрозд А.А.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с выявлением случаев выделения аммиака из бетона в готовые помещения стали разрабатываться способы их предотвращения. Источником выделений аммиака, очевидно, могут быть составляющие бетона, в частности, химические добавки. Так, с изменением №1 в СТБ 1112-98 [1] появились требования, ограничивающие содержание азотсодержащих соединений в добавках для бетонов. Вместе с требованиями в стандарт была введена методика определения содержания азотсодержащих соединений потенциометрическим методом (далее – методика СТБ) с использованием аммоний-селективного электрода. В работе ставились задачи выявления возможных трудностей при использовании предложенной методики, а также получения данных по типовым добавкам для бетонов, активно применяемым в строительстве с последующим анализом.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Сущность метода заключается в измерении электродвижущей силы (э.д.с.), равной разности электрических потенциалов электродной системы, состоящей из аммоний-селективного электрода и электрода сравнения (хлорсеребряного электрода) [1]. Градуировка используемого прибора (иономера) проводится по растворам NH_4Cl с заданной концентрацией ионов аммония: 0,00005; 0,0001; 0,001 и 0,01 моль/дм³. По полученным значениям э.д.с. электродной системы в данных растворах строится график, по которому в дальнейшем определяется концентрация в исследуемых пробах. При подготовке и апробации методики был выявлен ряд особенностей, которые описаны далее. Параллельно проводился сравнительный анализ методики СТБ и методики определения азотсодержащих соединений в воде и водных растворах, прилагаемой к электроду ЭКОМ-NH₄.

В целом можно сказать, что рассматриваемая методика СТБ больше приспособлена для работы с пробами, представленными в сухом виде. По ней подготовка пробы к анализу проводится растворением навески 2 г добавки для бетонов в дистиллированной воде с доведением до объема 200 мл. И далее, с полученным таким образом раствором, проводятся измерения так же, как и по методике, прилагаемой к электроду. После получения объемной концентрации в методике СТБ проводится пересчет объемной концентрации в массовую, в мг ионов аммония на 1 кг добавки. В таких же единицах представлены и требования СТБ по содержанию азотсодержащих веществ в добавках (не более 100).

Однако добавки для бетонов могут поставляться как в сухом виде, так и в виде растворов. При этом рабочие растворы некоторых добавок можно готовить, растворяя сухую добавку в воде или разбавляя раствор товарной концентрации. А некоторые поставляются только в виде раствора рабочей концентрации. Когда добавка поставляется в виде сухого вещества, никаких вопросов на этапе подготовки к измерениям не возникает. В случае же жидких добавок нет определенности: нужно ли пересчитывать конечный результат на сухое вещество или нет. При получения граничных значений по данному показателю без пересчета на сухое вещество производитель может снизить товарную концентрацию, а необходимую дозировку соответственно увеличить. В бетоне при этом расход добавки останется прежним, а рассматриваемый показатель будет приведен в норму.

Электрод ЭКОМ-NH₄ предназначен для измерения активности (концентрации) ионов аммония в водных растворах, не образующих нерастворимых пленки или осадки на поверхности мембраны [2]. Основная часть применяемых сегодня добавок для бетонов являются водорастворимыми. Однако в современных добавках применяются и полимеры, которые могут подпадать под это ограничение из-за возможности повреждения электрода. Например, в работе [3] авторы исключили одну из добавок при измерениях электродом ЭКОМ-NH₄ в связи с тем, что в ней содержатся органические соединения (полимеры), которые могут вывести его из строя. Более того, далеко не всегда есть возможность узнать состав добавки в достаточной степени, чтобы не повредить электрод при работе с ней.

В методике СТБ ничего не сказано о мешающих ионах при работе с аммоний-селективным электродом. Однако и в паспорте [2] к данному электроду, и в методике к нему [4] перечислены мешающие его работе ионы и соотношение их количества с количеством

определяемых ионов в исследуемой пробе. И указано, что сначала следует определить количество мешающих ионов любым общеизвестным методом (например, спектрофотометрическим) [4]. При этом общеизвестные методы, которыми предлагается определять количество мешающих ионов, дают абсолютное их количество, а не соотношение с искомыми в пробе ионами. Получается «замкнутый круг», когда для определения возможности работы с электродом необходимо знать и концентрацию искомых ионов, и концентрацию мешающих, чтобы узнать количество искомых – надо иметь возможность пользоваться электродом. Поэтому должен быть дан алгоритм действий, направленных на исключение ошибки, обусловленной наличием мешающих ионов.

Мешающими в [2] указаны ионы натрия, водорода, лития, кальция и калия. Они могут присутствовать в значительных количествах в добавках, определение их в интенсивно окрашенных растворах добавок может вызвать сложности. Поэтому вопрос о мешающих ионах так же остается актуальным.

Далее, итоговая формула в методике для определения массовой концентрации ионов аммония X в мг/кг:

$$X = \frac{C \cdot 3,608 \cdot 10^4}{m}$$

где C – молярная концентрация ионов аммония в анализируемой пробе (подготовленной согласно этой же методике), моль/л;

m – масса навески, взятой для анализа добавки, г (2 г).

Подставив сюда установленную норму $X=100$ мг/кг (согласно Изменению №1 СТБ 1112-98) и массу навески 2 г [1], найдем C :

$$C = \frac{X \cdot m}{3,608 \cdot 10^4} = \frac{100 \cdot 2}{3,608 \cdot 10^4} = 5,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или } \text{pNH}_4=4,26.$$

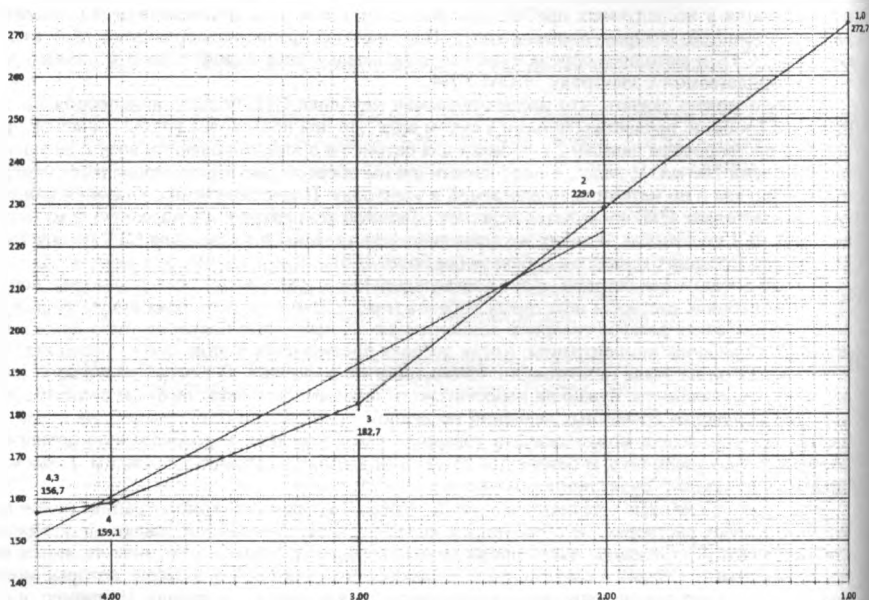


Рисунок 1 – Калибровочный график для электрода «ЭКОМ-НН4» (точка, соответствующая стандартному раствору $\text{pNH}_4=1 - 272,7$ мВ в при построении результирующего линейного графика не учитывалась, согласно методике СТБ)

А это есть практически нижний предел диапазона измерения электрода «ЭКОМ-НН4» (рабочий диапазон по паспорту 4,3-1 pNH_4). При таких обстоятельствах повышается риск

ошибки. Это означает, что небольшие колебания в получаемых показаниях могут приводить к противоположным выводам – то отбраковывая годную (относительно предлагаемой нормы) добавку, то пропуская негодную. К слову, в методике, прилагаемой к электроду, заявленные границы относительной погрешности результатов 10 %. Более того, сравнивать уложившиеся в норму добавки между собой при этом нельзя, потому что результаты необходимо будет констатировать как «ниже предела измерения электрода». В данном случае можно попытаться применить электрод с меньшим паспортным значением нижнего диапазона измерения. Однако изучение характеристик аммоний-селективных электродов, которые удалось найти в продаже, не выявило сильно отличающихся по характеристикам моделей.

На рисунке 1 приведен полученный калибровочный график для электрода ЭКОМ-НН4, построенный по 4 точкам, как того требует методика СТБ. Близкий по значениям график был получен и в работе [3]. Из графика видно, что в нижнем диапазоне измерений проявляется существенное нарушение электродной функции (отклонение от линейной части в области высоких концентраций ионов аммония). Это приводит к тому, что результирующий линейный график, по которому будут производиться измерения исследуемых образцов, «завышает» получаемые значения как раз в зоне нижнего диапазона измерений, в которой и приходится работать. Результирующий же линейный график, построенный по 4 и 5 градуировочным точкам, будет отличаться, хотя в данном случае не существенно.

В работе были исследованы различные добавки, широко применяемые в строительстве. Результаты измерений ряда характерных добавок, а также значения э.д.с. градуировочных растворов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты потенциометрических измерений

1	2	3	4	5
mV	pNH ₄	мг/кг	Усл. обозн. добавки	В каком виде предоставлена добавка
227,4	1,88	24025	1	С
167,8	3,77	304	1	С
160,0	3,90	172	2	С
163,7	3,90	225	2	С
156,5	4,13	133	4	Ж
155,0	4,18	119	3	Ж
149,9	4,34	82	4	Ж
156,2	4,14	130	1	Ж
152,2	4,27	97	2	Ж
158,3	4,08	152	3	Ж
153,0	4,24	103	3	Ж
152,0	4,28	-	Дист. вода	-

Примечания:

- 1) **столбец №1** – значение э.д.с. электродной системы в исследуемом растворе
- 2) **столбец №2** значение концентрации ионов аммония (pNH₄), полученное по градуировочному графику в результате линейной аппроксимации градуировочной кривой по 4 точкам согласно методике СТБ;
- 3) **столбец №3** – полученное значение содержания ионов аммония в мг/кг соответствующее значению концентрации рХ из столбца №2 (т. е. по методике СТБ);
- 4) **столбец №4** - условное обозначение исследуемой добавки; оригинальное коммерческое название добавки не указывается (1 – противоморозные добавки на основе солей, 2 – пластифицирующие добавки на основе нафталинсульфонатов, 3 – пластифицирующие добавки на основе лигносульфонатов, 4 – пластифицирующие добавки на основе поликарбоксилатов);
- 5) **столбец №5** – агрегатное состояние предоставленной для исследований добавки: С – сухое вещество, Ж – жидкость;
- 6) результаты в столбце №3 посчитаны во всех случаях одинаково, т. е. в случае жидкой добавки результат в мг ионов аммония на 1 кг жидкой добавки;
- 7) норма по содержания азотосодержащих соединений по СТБ не более 100 мг/кг

Из таблицы 1 видно, что большинство исследованных образцов не укладываются в норму. При этом исследовались типичные добавки для бетонов различного назначения, успешно применяемые не один год без выявленных проблем с эмиссией аммиака. В целом диапазон

значений содержания азотсодержащих соединений для противоморозных добавок на основе солей (нитрит натрия, формиат натрия и др.) составил 300-24000 мг/кг, для пластификаторов на основе нафталинсульфонатов 90-300 мг/кг, для пластификаторов на основе лигносульфонатов 100-152 мг/кг, для пластификаторов на основе поликарбоксилатов 50-150 мг/кг.

Согласно паспорту на электрод, в анализируемых растворах не допускается содержание ионов натрия в концентрациях, превышающих концентрацию ионов аммония более, чем в 300 раз. А присутствие ионов калия мешает определению уже при равных соотношениях с ионами аммония [2]. Поэтому правильность полученных значений при исследовании, например, добавок на основе натриевых и калиевых солей без дополнительных исследований может быть поставлена под сомнение. В некоторых исследованных добавках (например, сульфат натрия) содержания ионов аммония вовсе не должно было быть, но, тем не менее, полученные потенциометрическим методом значения это не подтвердили. Основной причиной таких результатов предполагается ошибка от действия мешающих ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные особенности методики определения содержания азотсодержащих соединений в добавках для бетона [1], по нашему мнению, не позволяют достоверно проводить измерения и выполнять требования изменения №1 СТБ 1182-98. Основными причинами этому является необходимость определения наличия мешающих ионов и оценки их влияния на результаты, необходимость работы на границе рабочего диапазона электрода и неопределенность при исследовании жидких добавок.

Дополнительных исследований требует также вопрос назначения нормы, ограничивающей содержание ионов аммония в 100 мг/кг. А именно, каким образом такое содержание связано с ПДК по содержанию аммиака в воздухе помещений. Дозировки добавок в бетоне различаются более чем на порядок, а норма установлена одна. Влиять на возможность миграции аммиака из бетона, а также на интенсивность такой гипотетически возможной миграции могут условия твердения (например, различные способы интенсивной тепловой обработки), состав бетонной смеси. Можно предположить, что даже при наличии азотсодержащих соединений в добавке, применение ее в комплексе с другими существующими или специально разработанными добавками не будет вызывать появление аммиака в помещениях. Кроме добавок, которые, к слову, составляют доли процента по массе в бетоне, источником азотсодержащих соединений в бетоне может быть и цемент, и некачественная вода, и загрязненные при транспортировке заполнители. Проблема эмиссии аммиака в готовые помещения не носит массового характера, однако в случае ее возникновения готового общего эффективного решения сегодня нет. Поэтому назначение обоснованной нормы по содержанию азотсодержащих соединений в составляющих бетона является непростой задачей.

Учитывая выше сказанное, необходима методика исследования и оценки проб готовой бетонной смеси или образцов бетона запланированного состава. Работы в этом направлении проводились в УО «БрГТУ» [6] и РУП «Институт НИИСМ» [5] с разработкой, среди прочего, рекомендаций по определению безопасного содержания аммиака в бетоне.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Добавки для бетонов. Общие технические условия: СТБ 1112-98. Изменение №1. – Дата введения: 01.10.2016.
2. Паспорт КДЦТ.418422.002-16ПС Электрод ионоселективный «ЭКОМ-NN4».
3. Халецкая, К.В. Аммиак и его соединения в железобетонных изделиях: обзор аналитических методик и результаты потенциометрического и фотометрического определения / К.В. Халецкая, Н.П. Яловая, Ю.С. Яловая // Вестник Полоцкого государственного университета. – Серия F «Прикладные науки. Строительство». – 2015. - № 8. – С. 88–96.
4. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов «ЭКОМ-NN4».
5. Реестр научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, зарегистрированных в 2014 г. / Под ред. А.Г. Шумилина. – Минск: ГУ «БелиСА», 2015. – 278 с.
6. Реестр научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, зарегистрированных в 2015 г. / Под ред. А.Г. Шумилина. – Минск: ГУ «БелиСА», 2016. – 170 с.