

**Калыска Артур Олегович**, научный сотрудник научно-исследовательской и испытательной лаборатории, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

**Дрозд Александр Алексеевич**, канд. техн. наук, доцент, заведующий сектором научно-исследовательской и испытательной лаборатории, Белорусский национальный технический университет, г. Минск (Беларусь)

**Artur Kalyska**, Researcher at research and test laboratory, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

**Alexandr Drozd**, PhD in Engineering Science, Associate Professor, Belarusian National Technical University, Minsk (Belarus)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ДОБАВКАХ ДЛЯ БЕТОНОВ**

## **DETECTION OF THE CONTENT NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS BY THE POTENTIOMETRIC METHOD IN ADMIXTURES FOR CONCRETE**

### **АННОТАЦИЯ**

*В статье отражены выявленные особенности первого опыта определения содержания азотсодержащих соединений потенциометрическим методом в добавках для бетонов согласно методике, предложенной в Изменении № 1 к СТБ 1112–98 (дата введения 01.10.2016 г.).*

*В строительной практике были выявлены случаи, когда в построенных зданиях появлялся запах являющегося токсичным аммиака, препятствующий их нормальной эксплуатации. Данная методика, а также введенные требования, ограничивающие содержание азотсодержащих соединений в добавках для бетонов, призваны снизить риск возникновения такого явления.*

*В статье приведен анализ проблем, возникших при использовании аммоний-селективного электрода ЭКОМ-NH<sub>4</sub> для исследования добавок для бетонов. Анализ полученных результатов позволяет предположить значительное влияние на них присутствия мешающих ионов в добавках. Показана необходимость более четкой формулировки алгоритма подсчета конечного результата измерений с учетом агрегатного состояния добавок (жидкие, сухие). Установленная норма содержания ионов аммония в исследуемых добавках (100 мг/кг) является практически нижним диапазоном указанного аммоний-селективного электрода, что неизбежно повышает риск ошибки при оценке пригодности по данному показателю.*

*Результаты исследования ряда широко применяемых добавок для бетона показали превышение установленной нормы. При этом проблем с выделениями аммиака при применении исследованных добавок не наблюдалось. Основной причиной таких результатов предполагается влияние мешающих ионов натрия и калия.*

*Дозировки различных добавок в бетоне могут различаться более чем на порядок, а бетон при этом может твердеть в различных условиях, в том числе при высокой температуре в заводских условиях. Учитывая это, наряду с полученными результатами можно сделать вывод о том, что более корректно на данный момент проводить исследования на образцах бетона или бетонной смеси.*

## **ABSTRACT**

*The article reflects the identified features of the first experiment for determining the content of nitrogen-containing compounds by the potentiometric method in additives for concretes according to the procedure proposed in Amendment No. 1 to STB1112-98 (date of introduction 01.10.2016).*

*There were cases of ammonia smell appeared in the constructed buildings, both preventing their normal operation and being toxic where found in the building practice. This technique, as well as the imposed requirements that limit the content of nitrogen-containing compounds in concrete additives, are designed to reduce the risk of such a phenomenon.*

*The article gives an analysis of the issues that using of ammonium-selective electrode ECOM-NH<sub>4</sub> for the research of concrete additives led to. Analysis of the results obtained allows to suggest a significant influence on them of the presence of interfering ions in additives. The need for a more precise formulation of the algorithm for calculating the final result of measurements with allowance for the aggregate state of additives (liquid, dry). The established norm of the content of ammonium ions in the investigated additives (100 mg/kg) is practically the lower range of this ammonium-selective electrode, and it's inevitably raises the risk of error in assessing the suitability for this indicator.*

*The results of the study of a number of widely used additives for concrete showed an excess of the established standard. At the same time, ammonia emission issues were not observed among tested additives. The main reason for such results is assumed to be the effect of interfering Na and K ions.*

*Dosages of various additives in concrete can differ by more than an order of magnitude, and concrete can harden under different conditions, including high temperature in the factory. Taking it into account along with the results obtained, it can be concluded that the investigation with samples of concrete or concrete mixes is more correct at this time.*

**Ключевые слова:** бетон, добавки, аммиак, ионы аммония, потенциометрический метод

**Keywords:** concrete, admixtures, ammonia, ammonium ions, potentiometric method.

## **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 по ограничению содержания азотсодержащих соединений в добавках для бетонов. Вместе с требованиями в стандарт была введена методика определения содержания азотсодержащих

соединений потенциометрическим методом (далее – методика СТБ). Результаты исследований, представленные в статье, получены в процессе аккредитации НИИЛ БиСМ БНТУ на работу по методике. Количество публикаций, посвященных этой проблеме, на настоящий момент невелико. Поэтому ставились задачи выявления возможных трудностей при пользовании методикой, 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]. Перед началом измерений по методике СТБ проводится градуировка используемого прибора (иономера) по растворам с заданной концентрацией ионов аммония; 0,00005; 0,0001; 0,001 и 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. 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 были выявлены некоторые особенности, которые описаны далее. Параллельно проводился сравнительный анализ методики СТБ и методики определения азотсодержащих соединений в воде и водных растворах, прилагаемой к электроду ЭКОМ-НН4.

В целом можно сказать, что рассматриваемая методика СТБ больше приспособлена для работы с пробами, предоставленными 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 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 получении 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. Поэтому, когда это возможно, необходимо предусмотреть пересчет на сухое вещество. Лучше, если это сделать на стадии приготовления аналитического раствора, определив сухой остаток, чтобы не пришлось определять плотность раствора добавки. Однако не для всех добавок можно корректно определить сухой остаток, поэтому в таких случаях вопрос остается. Для готовых растворов, конечно, лучше подходит «родная» методика к электроду.

При проведении измерений и оценке их результатов возникает ряд вопросов, которые, на наш взгляд, более существенны.

Электрод ЭКОМ-НН4 предназначен для измерения активности (концентрации) ионов аммония в водных растворах, не образующих нерастворимые 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-НН4 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. Как быть в таких случаях, вопрос открытый.

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 искомым ионов и концентрацию мешающих, а чтобы узнать количество искомым – 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 также остается актуальным.

Вопрос о применяемом электроде. Итоговая формула в методике для определения массовой концентрации ионов аммония  $X$  в мг/кг:

$$X = \frac{C \cdot 3,608 \cdot 10^6}{m},$$

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).

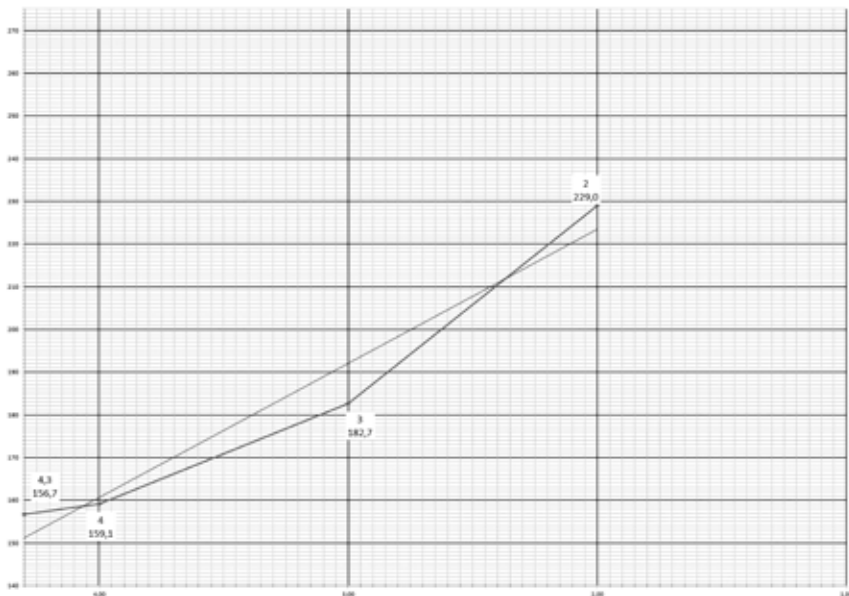
Подставив сюда установленную норму  $X = 100$  мг/кг (согласно Изменению № 1 СТБ 1112–98) и массу навески 2 г [1], найдем  $C$ :

$$C = \frac{X \cdot m}{3,608 \cdot 10^6} = \frac{100 \cdot 2}{3,608 \cdot 10^6} = 5,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или } \text{pNH}_4 = 4,26.$$

А это есть практически нижний предел диапазона измерения электрода «ЭКОМ-НН4» (рабочий диапазон по паспорту 4,3–1 рНН4.). 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, заявлены 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.

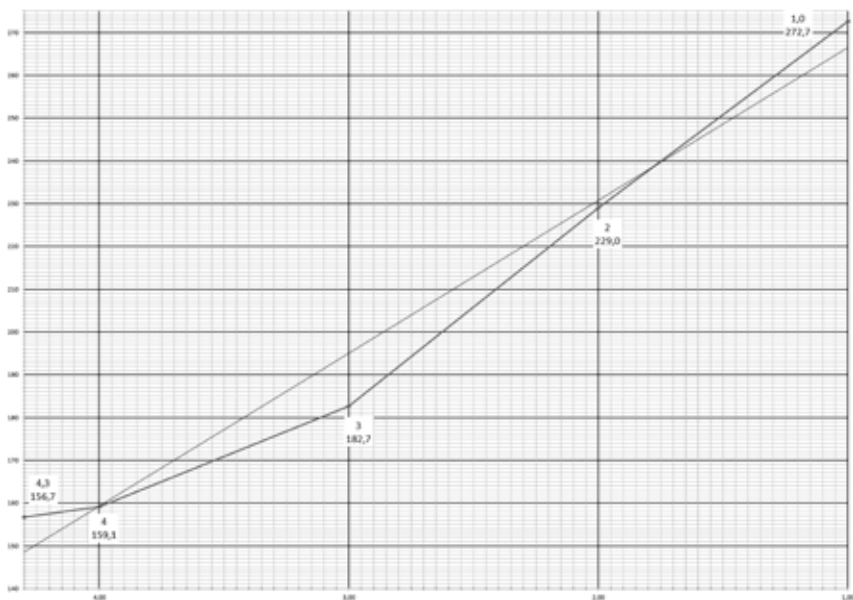
На рисунке 1 приведен полученный калибровочный график для электрода ЭКОМ-НН4, построенный по 4 точкам, как того требует методика СТБ. Для сравнения на рисунке 2 представлен график, построенный по 5 точкам, как это делается по методике, прилагаемой к электроду. Близкий по значениям график был получен и в работе [3]. Из графиков видно, что в нижнем диапазоне измерений проявляется существенное отклонение от направления линейной части графика, которая хорошо сохраняется в средней и верхней частях рабочего диапазона. 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 случае, если измерения будут проводиться с целью определения соответствия требованиям СТБ, это не играет роли, но может являться дополнительным источником отличий результатов исследовательских измерений одним и тем же электродом, но по разным методикам. В методике, прилагаемой к электроду, при использовании иономеров с автоматическим вычислением и представлением на

дисплее молярной и массовой концентрации ионов результаты измерений получают по показаниям приборов. Нами получены дополнительные результаты измерений при помощи иономера ЭКОТЕСТ-2000, который выпускается тем же предприятием, что и электрод ЭКОМ-NH<sub>4</sub>, и имеет возможность автоматического вычисления концентрации, будучи проградуированным по 5 точкам. Существенных отличий в значениях э.д. с., полученных на иономерах ЭКОТЕСТ-2000 и И-160, обнаружено не было. Анализ этих результатов позволяет сделать вывод о том, что алгоритм построения градуировочной зависимости у прибора отличается от линейной аппроксимации всех точек и скорее сводится к усреднению каждого отдельного участка между двумя подряд идущими градуировочными точками. Это несложно перепроверить повторным измерением градуировочных растворов. Использование автоматических приборов, по нашему мнению, уместно предусмотреть и в методике СТБ, особенно учитывая существенное нарушение электродной функции рассматриваемого электрода в области низких концентраций.



**Рисунок 1.** Калибровочный график для электрода «ЭКОМ-NH<sub>4</sub>» по 4 точкам





**Рисунок 2.** Калибровочный график для электрода «ЭКОМ-NH<sub>4</sub>» по 5 точкам

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.

Из таблицы 1 видно, что большинство исследованных образцов не укладываются в норму. При этом это типичные добавки для бетонов различного назначения, успешно применяемые не один год без выявленных проблем с эмиссией аммиака. При использовании результатов автоматической градуировки прибора (столбцы № 2 и № 4 табл. 1) результаты для исследуемых образцов «лучше», однако все равно около половины из них не укладываются в норму в 100 мг/кг. В целом диапазон значений содержания азотсодержащих соединений для противоморозных добавок на основе солей (нитрит натрия, формиат натрия и др.) составил 300–24 000 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.

Таблица 1

## Результаты потенциметрических измерений

| 1     | 2             | 3                         | 4                | 5                            | 6                             | 7                                 |
|-------|---------------|---------------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| mV    | pX по прибору | pX по графику по 4 точкам | мг/кг по прибору | мг/кг по графику по 4 точкам | Условное наименование добавки | В каком виде представлена добавка |
| 227,4 | 2,03          | 1,88                      | 16836            | 24025                        | 1                             | С                                 |
| 167,8 | 3,20          | 3,77                      | 1138             | 304                          | 1                             | С                                 |
| 160,0 | 3,88          | 3,90                      | 238              | 172                          | 2                             | С                                 |
| 163,7 | 3,52          | 3,90                      | 545              | 225                          | 2                             | С                                 |
| 156,5 | 4,32          | 4,13                      | 86               | 133                          | 4                             | Ж                                 |
| 155,0 | 4,54          | 4,18                      | 52               | 119                          | 3                             | Ж                                 |
| 149,9 | 5,36          | 4,34                      | 8                | 82                           | 4                             | Ж                                 |
| 156,2 | 4,36          | 4,14                      | 79               | 130                          | 1                             | Ж                                 |
| 152,2 | 4,59          | 4,27                      | 46               | 97                           | 2                             | Ж                                 |
| 158,3 | 4,09          | 4,08                      | 147              | 152                          | 3                             | Ж                                 |
| 153,0 | 4,83          | 4,24                      | 27               | 103                          | 3                             | Ж                                 |
| 152,0 | 5,0           | 4,28                      | –                | –                            | Дист. вода                    | –                                 |

Примечания:

- 1) **столбец № 1** – значение э.д. с. электродной системы в исследуемом растворе;
- 2) **столбец № 2** – значение концентрации ионов аммония ( $pNH_4$ ), автоматически вычисленное иономером ЭКОТЕСТ-2000, проградуированным по 5 точкам;
- 3) **столбец № 3** – значение концентрации ионов аммония ( $pNH_4$ ), полученное по градуировочному графику в результате линейной аппроксимации градуировочной кривой по 4 точкам согласно методике СТБ;
- 4) **столбец № 4** – полученное значение содержания ионов аммония в мг/кг, соответствующее значению концентрации pX из столбца № 2;
- 5) **столбец № 5** – полученное значение содержания ионов аммония в мг/кг, соответствующее значению концентрации pX из столбца № 3 (т.е. по методике СТБ);
- 6) **столбец № 6** – 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 поликарбосилатов);
- 7) **столбец № 7** – агрегатное состояние предоставленной для исследований добавки: С – сухое вещество, Ж – жидкость;
- 8) результаты в столбцах № 4 и № 5 посчитаны во всех случаях одинаково, т.е. в случае жидкой добавки результат в мг ионов аммония на 1 кг жидкой добавки;
- 9) норма по содержанию азотосодержащих соединений по СТБ не более 100 (для столбцов № 4 и № 5).

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.

Здесь же стоит отметить, что при построении калибровочного графика крутизна градуировочной характеристики не получалась соответствующей паспортной ( $56 \pm 6$ ) мВ/рNH<sub>4</sub> (это же видно и в работе [3]). Электрод ЭКОМ-NH<sub>4</sub> подлежит только первичной поверке у изготовителя (периодической поверке не подлежит). Это означает, что в случае возникновения сомнений в его исправности повышается вероятность длительных перерывов в работе, т.к. на территории РБ такой электрод не производится.

## **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 являются необходимость определения наличия мешающих ионов и оценки их влияния на результаты, необходимость работы на границе рабочего диапазона электрода и неопределенность при исследовании жидких добавок.

Нет ясности также и в значении нормы содержания 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.

Учитывая вышесказанное, следует разработать методику измерения в пробах готовой бетонной смеси или заранее исследовать образцы 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Добавки для бетонов. Общие технические условия : СТБ 1112-98 (изменение №1). Введ. 01.10.16. – Минск: Минстройархитектуры, 2015. – 15 с.
2. Паспорт КДЦТ.418422.002-16ПС Электрод ионоселективный «ЭКОМ- $\text{NH}_4$ ».
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- $\text{NH}_4$ ».
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.

## REFERENCES

1. *Dobavki dlya betonov. Obshhie texnicheskie usloviya (izmenenie №1, data vvedeniya 01.10.2016)* [The additives for concrete. Technical conditions] : STB 1112-98. Minsk: Minstroyarhitektury, 2005. 15 p. (rus)
2. Manual KDCT.418422.002-16PS Elektrod ion-selektiv «EKOM-NH4». (rus)
3. Khaletskaya K.Б Yalavaya N., Yalavaya Y., *Ammiak i ego soedineniya v zhelezobetonnyx izdeliyax: obzor analiticheskix metodik i rezultaty potenciometricheskogo i fotometricheskogo opredeleniya* [Ammonia and its compounds in concrete: review of analytical methods and the results of potentiometric and photometric determination]. Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F «Prikladnye nauki. Stroitelstvo». 2015. No. 8. pp. 88-96. (rus)
4. Technique for performing measurements of the mass concentration of ammonium ions in water and aqueous solutions by potentiometric method using ion-selective electrodes «EKOM-NH4»] (rus)
5. *Reestr nauchno-issledovatel'skix, opytно-konstruktor'skix i opytно-tekhnologicheskix rabot, zaregistrirovannyx v 2014 g* [The register of research, development and experimental-technological works registered in 2015]. Minsk. «BelISA», 2015. 278 p. (rus)
6. *Reestr nauchno-issledovatel'skix, opytно-konstruktor'skix i opytно-tekhnologicheskix rabot, zaregistrirovannyx v 2015 g* [The register of research, development and experimental-technological works registered in 2015]. Minsk. «BelISA», 2016. 170 p. (rus)

*Статья поступила в редколлегию 22.11.2017.*