

## МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ АММОНИЯ В ДОБАВКАХ В БЕТОНЫ

*аспирант Кристина БОНДАРЬ,  
кандидат технических наук Наталья ЯЛОВАЯ*

*Брестский государственный технический университет,  
г. Брест, Республика Беларусь*

### ABSTRACT

The necessity for the selection of chemical additives for concrete from the point of view of the nature of the binder and the main effect of the action is discussed in the paper. The obligatoriness of chemical analysis of the additives for concrete is considered from the perspective of their impact on the human body. The methodology for determination of the ammonium compounds content based on the potentiometric method in chemical additives for various purposes is proposed. According to this procedure the concentration of ammonium ions in the aqueous solutions should not exceed 100 mg/kg. It is reported that on the basis of the mentioned above methodology the amendment to the state standard is developed. The data of monitoring of the content of ammonium ions in the additives used in the Brest region is resulted.

Ежегодно темпы развития строительной отрасли упрочняют позиции химических добавок в практике бетонных работ. Это обусловлено как ростом потребности в бетонах и цементах на основе химических добавок, отвечающих специфическим требованиям, имеющим улучшенные технологические свойства и физико-технические показатели, так и необходимостью рационального использования сырья. Разработанные и представленные на рынке добавки для цемента и бетонов являются или отдельными химическими продуктами, или модифицированными отходами промышленности, или добавками, специально приготовленными для бетонов [1].

Определяющим фактором при необходимости подбора добавки служит природа вяжущего и основной эффект действия добавки. В качестве вяжущего чаще всего используют цементы на основе портландцементного клинкера. А по эффекту, определяющему основную функцию, выделяют добавки регулирующие свойства бетонных смесей, регулирующие твердение бетона, регулирующие свойства бетона [2].

Проведение химического анализа добавок необходимо для периодического контроля качества продукции, более тщательного прогнозирования поведения бетонных смесей и бетонов, а также для недопущения использования добавок, которые могут содержать в своем составе химические вещества, опасные с точки зрения влияния на организм человека. Последний критерий становится все более актуальным ввиду проведения людьми большого количества времени в помещениях административного и социально-бытового назначения из монолитного и сборного железобетона.

Авторами статьи были проведены исследования химических добавок по критерию содержания в них ионов аммония как потенциального источника эмиссии аммиака из бетона в воздушную среду помещений, что обуславливается токсичным влиянием этого газа на организм человека. Для произведения анализа производился отбор проб добавок согласно действующей технической документации [3] на заводах-изготовителях изделий и деталей из сборного и монолитного железобетона Брестской области. Были отобраны добавки белорусского и российского происхождения. Информация об исходном агрегатном состоянии, химическом составе и виде добавки согласно [2] представлена по данным изготовителей и технических сертификатов в таблице 1. По химическому действию и составу все добавки являются комплексными. Сведения о водородном показателе были получены при анализе водных растворов заданного состава (5 масс. %), что обусловлено попыткой стандартизации этой величины, поскольку разные добавки требуют разные рабочие концентрации водных растворов. При этом использовался рН-метр 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.

Ввиду отсутствия стандартизированной методики по определению ионов аммония в добавках для бетонов, авторами была разработана методика, основанная на потенциометрическом методе анализа. 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). В аммоний-селективном электроде используется гидрофобная газопроницаемая мембрана для отделения раствора образца от раствора, заполняющего электрод. Растворимые азотсодержащие соединения проходят через мембрану и вызывают изменение рН раствора электролита с другой стороны мембраны, которое улавливается внутренним рН-электродом аммоний-селективного электрода. Изменение рН пропорционально содержанию растворенного аммиака и может быть измерено иономером и приведено к кон-

центрации аммиака [4]. Не допускается анализ добавок, образующих нерастворимую пленку или осадок на поверхности мембраны.

Для проведения 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 аммоний-селективный «Экон NH<sub>4</sub>» (ТУ 4215-002-41541647-2006), изготовитель Научно-производственное предприятие "Эконикс" (г. Москва, Российская Федерация); 2) электрод хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ.1 (ТУ 25-05.2181-77), изготовитель ОАО «Гомельский завод измерительных приборов».

Таблица 1 – Основные характеристики исследуемых комплексных химических добавок для бетонов

Добавка	Состояние	Среда, водородный показатель рН	Ориентировочный химический состав	Вид добавки
Реламикс Т-2	Твердая	Нейтральная (7,18)	Ускоритель набора прочности и суперпластификатор на основе смеси неорганических и органических солей натрия	Пластификатор I-группы (суперпластификатор) Ускоритель набора прочности
Линамикс СП-180	Твердая	Нейтральная (7,14)	Суперпластификатор с длительной сохраняемостью бетонной смеси на основе пластифицирующего и замедляющего компонентов	Пластификатор I-группы (суперпластификатор) Замедлитель схватывания
Полипласт СП-1	Твердая	Нейтральная (7,26)	Нафталинформальдегидный суперпластификатор (на основе натриевых солей полиметиленафталинсульфокислот различной молекулярной массы).	Пластификатор I-группы (суперпластификатор)
Бетопласт НС Т95	Твердая	Кислая (5,22)	<i>Данные отсутствуют</i>	Пластификатор I-группы (суперпластификатор) Ускоритель набора прочности
Универсал П4	Твердая	Основная (9,89)	Смесь лигносульфоната, неорганические соли натрия и ингибитор	Пластификатор II-группы Ускоритель твердения

Хидетал-ГП-9альфа	Жидкая	Кислая (6,35)	На основе модифицированного поликарбоната	Пластификатор I-группы
FRAM Giper S	Жидкая	Кислая (4,62)	На основе поликарбонатов	Пластификатор I-группы

Согласно разработанной методике сначала производится градуировка иономера методом градуировочного графика в соответствии с [4], а затем производится определение концентрации ионов аммония в анализируемых пробах, причем температура анализируемых проб и градуировочных растворов не должна различаться более чем на 3°C.

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

Для выполнения измерений в химический стакан с помощью мерного цилиндра вносят 45 мл анализируемого раствора и измеряют рН раствора. Если водородный показатель раствора находится в пределах от 3 до 8,5, то в раствор добавляют 5 мл фонового раствора нитрата натрия молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и перемешивают стеклянной палочкой. Если требуется корректировка рН, то в анализируемый раствор из пипетки вместимостью 1 мл добавляют по каплям при перемешивании приготовленные растворы азотной кислоты или гидроксида натрия (каждый – молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup>), пока рН раствора не будет соответствовать требуемому значению от 3 до 8,5. Объем добавленного раствора для регулирования рН раствора (V) не должен превышать 1 мл. затем в анализируемый раствор прибавляют (5-V) мл фонового раствора и перемешивают стеклянной палочкой. Производят измерение температуры раствора, при необходимости пробу термостатируют. После этого погружают в раствор аммоний-селективный электрод и хлорсеребряный электрод, измеряют значение э.д.с. электродной системы с помощью иономера.

Обработка результатов происходит следующим образом. Для каждого результата измерений по градуировочному графику находят рС и рассчитывают молярную концентрацию ионов аммония С, моль/дм<sup>3</sup>, 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 ионов аммония ( $X$ ) в анализируемой добавке, мг/кг, определяют по формуле (3):

$$X = \frac{C \cdot M(\text{NH}_4^+) \cdot V \cdot 10^3}{m \cdot 10^3} = \frac{C \cdot 3,608 \cdot 10^6}{m}, \quad (3)$$

где  $M(\text{NH}_4^+) = 18,04$  г/моль – молярная масса ионов аммония;  $m$  – масса навески, взятой для анализа добавки, г;  $V = 200$  мл – объем анализируемой пробы.

Результаты определения концентрации ионов аммония в добавках для бетонов с помощью рассмотренной выше методики приведены в таблице 2 и свидетельствуют о незначительном содержании ионов аммония в пластификаторах I-группы вне зависимости от их химической природы. Однако пластификатор II-группы и ускоритель твердения «Универсал П4», содержит существенно большее количество ионов аммония.

*Таблица 2 – Результаты определения содержания ионов аммония в водных растворах химических добавок потенциометрическим методом*

Добавка	pH	Температура, °C	Э.д.с., мВ	Массовая концентрация ионов аммония ( $X$ ), мг/кг
Реламикс Т-2	7,18	21,4	175,4	23,1996
Динамикс СП-180	7,14	21,3	180,6	32,0379
Полипласт СП-1	7,26	21,2	177,8	26,9360
Бетопласт NS	5,22	21,3	188,3	51,6986
Универсал П4	9,89	21,3	198,6	97,9884
Хидетал-ГП-9альфа	6,35	21,2	180,3	31,4517
FREM Giper S	4,62	21,3	178,6	28,2971

Разработанная авторами методика легла в основу Изменения № 1 СТБ 1112-98 [5], добавляя в данный ТНПА такой критерий идентификации добавки как «Содержание азотсодержащих соединений, мг/кг». Количественно величина содержания азотсодержащих соединений не должна превышать 100 мг/кг, что обусловлено необходимостью обеспечения соблюдения санитарно-гигиенических нормативов содержания аммиака в воздухе

жилых помещений за счет нормирования содержания азотсодержащих соединений в добавках для бетонов [6]. Данные исследования добавок, используемых на заводах Брестской области, демонстрируют их соответствие требованиям нового изменения к государственному стандарту, что говорит о возможности использования этих добавок в производстве.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добавки в бетон: справ. пособие / В.С. Рамачандран [и др.]; под ред. В.С. Рамачандрана; пер с англ. Т.И. Розенберг и С.А. Болдырева; под ред. А.С. Болдырева и В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

2. Добавки для бетонов. Общие технические условия : СТБ 1112-98. – Введ. 01.01.99 (с отменой на территории РБ ГОСТ 24211-91). – Минск : Минстройархитектуры Респ. Беларусь, 1998. – 23 с.

3. Добавки для бетона, раствора и инъекционного раствора. Методы испытаний. Часть 6. Отбор проб, контроль и оценка соответствия : СТБ EN 934-6. - Введ. 01.01.12. – Минск : Минстройархитектуры Респ. Беларусь, 2011. – 12 с.

4. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов «Эком- $\text{NH}_4$ ». – Свидет. об аттест. № 34-07 от 11.05.2007 г. – Код регистр. ФР.1.31.2007.03516. – Москва, 2007. – 8 с.

5. Добавки для бетонов. Общие технические условия : МКС 91.100.01 Изменение № 1 СТБ 1112-98. – Введ. 01.10.2016 (введено в действие пост. Госстандарта Респ. Беларусь от 01.04.2016 № 27). - Минск : Госстандарт, 2016. – 4 с.

6. Об утверждении нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и ориентировочно безопасных уровней воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов и мест массового отдыха населения и признании утратившим силу постановления Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 30 июня 2009 г. N 75 «Об утверждении нормативов предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и ориентировочно безопасных уровней воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов и мест массового отдыха населения» [Электронный ресурс] : постановление Министерства здравоохранения Респ. Беларусь, 30 окт. 2010 г., № 186 // ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2016.