

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Тимофеева Ирина Игоревна

Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Москвин Алексей Леонидович

Официальные оппоненты: **Гармонов Сергей Юрьевич**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
профессор кафедры аналитической химии,
сертификации и менеджмента качества

Тихомирова Татьяна Ивановна
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
ведущий научный сотрудник, кафедра
аналитической химии

Ведущая организация: Всероссийский научно-исследовательский
институт метрологии имени Д.И. Менделеева
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «19 февраля» 2015 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета и на сайте srbu.ru.

Автореферат разослан « » декабря 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Панчук Виталий Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность проблемы

В настоящее время в строительной индустрии существует проблема, связанная с выделением аммиака в воздух помещений новых зданий, построенных по технологии монолитного домостроения. Как следствие, накопление в воздухе помещений аммиака приводит к их непригодности для использования по назначению. В связи с масштабностью данной проблемы существует необходимость установления источников поступления аммиака в воздух из бетонов и обеспечения надежного контроля качества бетонных смесей в процессе их производства и перед укладкой на строительных площадках. Для решения последней задачи необходима адекватная методическая база, соответствующая различным условиям выполнения анализов. Причиной выделения аммиака из бетонных конструкций является щелочной гидролиз карбамида и солей аммония, входящих в состав различных морозостойких добавок, используемых в процессе изготовления бетонных смесей.

На сегодняшний день разработано большое количество спектрофотометрических, электрохимических, хроматографических, ферментативных и тест-методик определения карбамида и ионов аммония в различных объектах. При выборе метода анализа особое внимание уделяется составу матрицы пробы. С учетом того что проблема выделения аммиака в помещениях появилась относительно недавно, методических подходов, обеспечивающих контроль качества строительных материалов по показателям содержания в них карбамида и ионов аммония, до сих пор не было разработано.

Для решения проблем, возникших в строительной индустрии, необходима разработка комплекса внелабораторных и лабораторных методик определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях и бетонах, первыми из которых можно было воспользоваться при отсутствии специально подготовленных химиков-аналитиков, а вторые в максимальной степени отвечали бы требованиям выполнения массовых анализов в промышленных лабораториях.

Актуальность исследований в направлении решения данной проблемы подтверждается поддержкой со стороны программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса», фонда компании «Аналит-Шимадзу», а также программы стажировок «Endeavour Award» (грант ERF_RDDH_114207_2013, Австралия).

Цель работы

Цель данного исследования – разработка комплексного подхода к определению карбамида и ионов аммония в бетонных смесях и бетонах для контроля их качества как в лабораторных, так и во внелабораторных условиях.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- выбрать адекватные реагенты для фотометрического определения ионов аммония и карбамида в бетонах и бетонных смесях;
- разработать визуальную колориметрическую тест-систему для скрининг-анализа бетонных смесей на содержание в них карбамида с использованием индикаторных трубок;
- разработать методики экспрессного фотометрического определения ионов аммония и карбамида в бетонных смесях для внелабораторного анализа;

- разработать автоматизированные методики определения ионов аммония и карбамида в бетонах в условиях промышленных лабораторий;
- апробировать разработанные методики на реальных объектах.

Научная новизна работы

- Предложена тест-система с двухслойной индикаторной трубкой для скрининг-анализа бетонных смесей на содержание в них карбамида, обеспечивающая устранение мешающего влияния примесных компонентов.
- Предложена унифицированная схема экспресс-анализа образцов бетонных смесей «on site» для определения содержания в них карбамида и ионов аммония.
- Разработана новая универсальная схема пробоподготовки при определении легколетучих аналитов в твердофазных образцах в условиях циклического инъекционного анализа, основанная на их микроэкстракционном концентрировании в каплю абсорбирующего раствора.
- Разработана новая схема проточно-инжекционного определения ионов аммония в твердофазных пробах, включающая стадию щелочного гидролиза проб и последующего газодиффузионного выделения аналита.

Практическая значимость работы

- Разработаны, аттестованы и внедрены в ряде строительных организаций экспрессные методики определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях, позволяющие осуществлять внелабораторный контроль их качества. Получены акты их внедрения для входного контроля бетонных смесей в строительных организациях.
- Разработана тест-система, предназначенная для внелабораторного скрининг-анализа бетонных смесей, позволяющая визуально фиксировать содержание в них карбамида по изменению цвета индикаторной трубки.
- Разработаны автоматизированные методики определения карбамида и ионов аммония на принципах проточных методов, обеспечивающие высокую чувствительность и селективность анализа, предназначенные для лабораторного контроля качества бетонов.

Положения, выносимые на защиту

1. Визуальная колориметрическая тест-система для внелабораторного скрининг-анализа бетонных смесей на содержание в них карбамида с использованием индикаторных трубок.
2. Общая схема фотометрического внелабораторного экспресс-анализа бетонных смесей и методики определения содержания в них карбамида и ионов аммония.
3. Схема парофазного микроэкстракционного выделения и концентрирования летучих аналитов из твердофазных проб в условиях циклического инъекционного анализа и подтверждение её возможностей на примере определения ионов аммония в бетонах.
4. Схема проточно-инжекционного определения ионов аммония в твердофазных пробах, включающая стадию щелочного гидролиза проб и последующего газодиффузионного выделения аналита.
5. Циклическая инъекционная спектрофотометрическая методика определения карбамида в бетонах.

Личный вклад соискателя

Автор принимал участие в дискуссиях по уточнению цели и задач исследований, а также их планировании. Все экспериментальные исследования выполнены лично автором. Соискатель принимал активное участие в обсуждении и интерпретации полученных результатов, ознакомлении с проблемой исследования иностранных коллег и поисках её решения в рамках научной стажировки в Австралии, написании статей, подготовке и представлении докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург, 2012), VI Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2012), XII International conference on Flow Analysis «Flow Analysis XII» (Салоники, Греция, 2012), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013), Первой зимней молодежной школе-конференции с международным участием «Новые методы аналитической химии» (Санкт-Петербург, 2013), 18th International conference ICFA (Порто, Португалия, 2013), VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014), IX Polish Symposium «Flow Analysis» (Краков, Польша, 2014).

Публикация результатов

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в отечественных и зарубежных журналах и в форме тезисов докладов 8 конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы (195 наименований). Работа изложена на 138 страницах текста, содержит 22 таблицы, 33 рисунка и 8 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обосновывается актуальность проблемы и необходимость разработки методик определения ионов аммония и карбамида в бетонных смесях и бетонах в условиях лабораторного и внелабораторного анализа. Формулируются цель и задачи исследования.

Глава 1. Обзор литературы

В первой главе представлен обзор литературы, в котором в качестве объектов анализа рассмотрены бетоны, бетонные смеси и применяемые к ним добавки. Обсуждаются возможные причины выделения аммиака в новостройках, построенных по технологии монолитного домостроения. Последовательно рассматриваются известные методы определения карбамида и ионов аммония в различных объектах анализа, сопоставляются их преимущества и недостатки в нескольких режимах: лабораторном, внелабораторном и скрининг-анализе. Рассматриваются известные проточные методы, применяемые при определении ионов аммония и карбамида. Обсуждаются проблемы автоматизации стадии пробоподготовки в проточных

методах. Акцентируется внимание на возможных способах детектирования аналитов, в том числе на преимуществах оптических методов. Отмечается, что большинство известных проточных методик определения ионов аммония и карбамида разработаны для анализа жидких проб, что ставит под сомнение возможность их непосредственного использования для анализа бетонов. Учитывая непостоянство состава последнего, обсуждаются различные подходы к устранению матричных эффектов на принципах методов разделения и концентрирования. Особое внимание уделяется парофазной микроэкстракции и мембранной газовой диффузии как наиболее удобным и эффективным методам выделения и концентрирования летучих аналитов. В заключение этой главы обосновывается актуальность создания комплекса методик лабораторного и внелабораторного контроля качества бетонных смесей и бетонов, который позволил бы решить существующую проблему в строительной индустрии.

Глава 2. Методика экспериментальных исследований

В данной главе описаны средства измерений, оборудование, реактивы и материалы, процедуры приготовления растворов реагентов и модельных образцов, а также представлены схемы пробоотбора и пробоподготовки бетонных смесей и бетонов.

С учетом того, что бетонные смеси представляют собой многокомпонентный гетерогенный материал, на первой стадии пробоподготовки было предложено удалять из отбираемых проб фракции с размером частиц более 5 мм путем их просеивания через сито, что обеспечило получение воспроизводимых результатов при последующем определении карбамида и ионов аммония в полученной суспензии. На следующем этапе во всех случаях схема анализа включала извлечение аналитов из пробы в водную фазу. Для удаления из водного экстракта мелкодисперсных частиц были разработаны одноразовые картриджи, которые представляют собой полипропиленовые шприцы, вместимостью 10 мл, с последовательно вложенными в них бумажным фильтром «красная лента» и вискозной ватой (слой 10 мм). Суспензия фильтровалась через картридж под давлением, создаваемым поршнем шприца, при этом первый 1 мл отбрасывался. В полученном фильтрате проводились хромогенные реакции с последующим измерением оптических плотностей. Концентрации аналитов в пробе рассчитывались с учетом массовой доли щебня и массы пробы.

Пробы бетонов отбирались в виде кернов диаметром 50 – 100 мм, высотой не менее 50 мм для обеспечения представительного пробоотбора и измельчались до уровня 60 – 80 мкм.

Глава 3. Общая схема и методическое обеспечение экспрессного внелабораторного контроля качества бетонных смесей

Для предотвращения выделения аммиака в воздухе помещений, строящихся по технологии монолитного домостроения, существует задача определения карбамида и ионов аммония в бетонных смесях. Авторами работы (Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang, T. Zhu. *Environment International*. 2006. V. 32. P. 303) было показано, что основной причиной выделения аммиака является щелочной гидролиз карбамида, входящего в состав морозостойких добавок, используемых в процессе приготовления бетонных смесей. Кроме того, в портландцементе, широко используемых для изготовления бетонных смесей, могут присутствовать соли аммония, которые также в щелочной среде переходят в форму летучего аммиака.

Вследствие того, что срок годности бетонных смесей ограничен 1 – 2 часами, возникает необходимость проведения их химического контроля непосредственно на строительных площадках при допустимом времени анализа не более 10 минут.

Для проведения внелабораторного количественного анализа широко доступным методом является спектрофотометрия, обеспечивающая экспрессность, простоту исполнения и его низкую стоимость, что особенно важно при выполнении массовых анализов.

Определение ионов аммония. Для определения ионов аммония была выбрана высокочувствительная реакция образования индофенольного комплекса, выбор оптимальных условий проведения которой потребовал дополнительных исследований. Образование индофенольного комплекса происходит в щелочной среде при добавлении к ионам аммония растворов салицилата, нитропруссиды и гипохлорита натрия, максимальная оптическая плотность достигнута при их концентрациях 0,05, 0,04 и 0,05 М соответственно в условиях поддержания концентраций остальных ингредиентов соответствующими максимальным значениям оптической плотности (рис. 1 А, Б, В). При этом было установлено, что для образования индофенольного комплекса оптимальная величина рН составляет больше 11 (рис. 1 Г). При анализе бетонных смесей различных производителей было установлено, что значение рН водных вытяжек находится в диапазоне от 10 до 11, поэтому в раствор реагентов добавлялся NaOH.

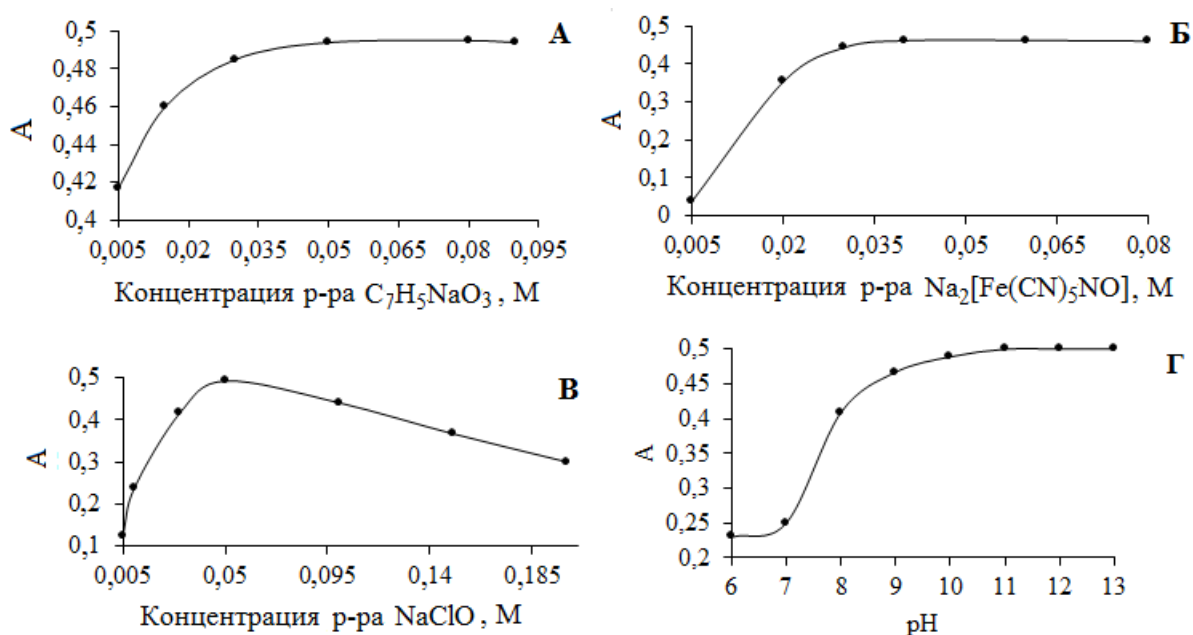


Рис. 1. Влияние концентраций растворов салицилата натрия (А), нитропруссиды натрия (Б), гипохлорита натрия (В) и рН (Г) на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+} = 0,04$ мМ, $\lambda = 660$ нм).

Кроме того, было изучено влияние температуры (в диапазоне от 20 °С до 60 °С) и времени на эффективность протекания аналитической реакции. Как видно из полученных результатов (рис. 2 А и Б), начиная с температуры 40 °С и времени 4 мин, максимальная величина оптической плотности практически не изменяется. Поэтому в качестве оптимальных были выбраны температура – 40 °С и время термостатирования – 4 мин.

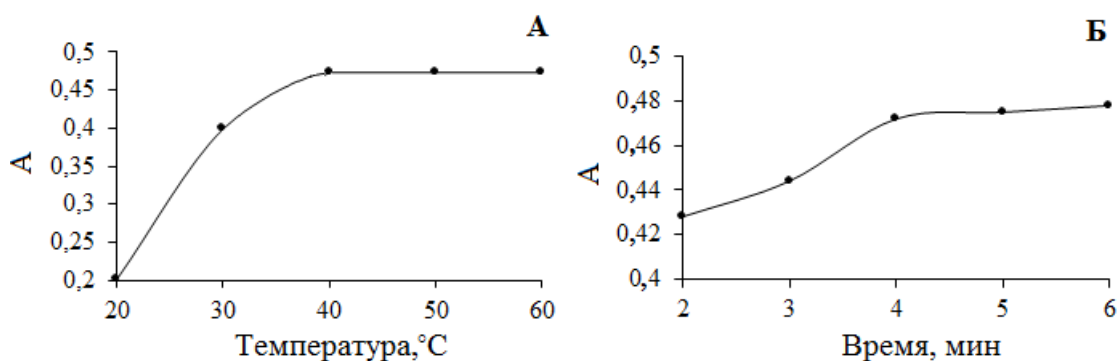


Рис. 2. Влияние температуры (А) и времени термостатирования (Б) ($t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) на величину оптической плотности ($\text{C}_{\text{NH}_4^+} = 0,04\text{ мМ}$, $\lambda = 660\text{ нм}$).

Найденные оптимальные условия проведения данной хромогенной реакции позволили существенно сократить время образования индофенольного комплекса по сравнению с литературными данными, что позволило использовать эту реакцию для экспрессного определения ионов аммония в бетонных смесях во внелабораторных условиях.

Учитывая сложный состав бетонных смесей, особое внимание было уделено изучению мешающего влияния компонентов, потенциально содержащихся в них. Было установлено, что на образование индофенольного комплекса наиболее сильное мешающее влияние оказывают ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{3+} . Устранить мешающее влияние указанных катионов позволило введение в состав экстрагента ЭДТА.

Экспериментальным путем были подобраны оптимальные условия извлечения ионов аммония в водную фазу. В качестве экстрагента был выбран 0,05 М раствор ЭДТА в 0,1 М НСl. Время извлечения составило 1 мин.

На основании полученных данных, была разработана экспрессная методика определения ионов аммония в бетонных смесях: 4 г просеянной пробы бетонной смеси смешивали с 10 мл экстрагента, встряхивали в течение 1 мин и фильтровали. К 2 мл фильтрата последовательно добавляли 2 мл щелочного раствора салицилата и нитропруссид натрия (5 и 0,4 мМ соответственно) и 0,1 мл 1 мМ раствора гипохлорита натрия. Полученный раствор термостатировали при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 мин, после чего его охлаждали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре «UVmini-1240» (Shimadzu) при $\lambda = 660\text{ нм}$ относительно деионизованной воды.

Разработанная методика была применена для анализа бетонных смесей различных производителей непосредственно на строительных площадках г. Санкт-Петербурга. Правильность разработанной методики проверялась методом «введено-найденно». Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения ионов аммония удовлетворительно совпадают (табл. 1). Разработанная фотометрическая методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 0,5 до 10 мг/кг. Предел обнаружения составляет 0,1 мг/кг (3σ) при массе пробы 4 г. Время анализа – 10 мин.

Табл. 1. Результаты определения ионов аммония в бетонных смесях ($n = 3$, $P = 0,95$).

Бетонная смесь	Введено NH_4^+ , мг/кг	Найдено NH_4^+ , мг/кг
1	0	$0,27 \pm 0,02$
	0,50	$0,79 \pm 0,03$
2	0	$0,34 \pm 0,02$
	0,50	$0,85 \pm 0,03$
3	0	$0,22 \pm 0,02$
	0,50	$0,74 \pm 0,03$

Определение карбамида. При исследовании отобранных проб бетонов, было установлено, что водные вытяжки из всех проб вступают в реакцию с п-диметиламинобензальдегидом с образованием окрашенного основания Шиффа.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения растворов, полученных при добавлении солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида к водной вытяжке из бетона (крив. 1) и к раствору карбамида (крив. 2). Из полученных спектров видно, что их максимумы поглощения совпадают.

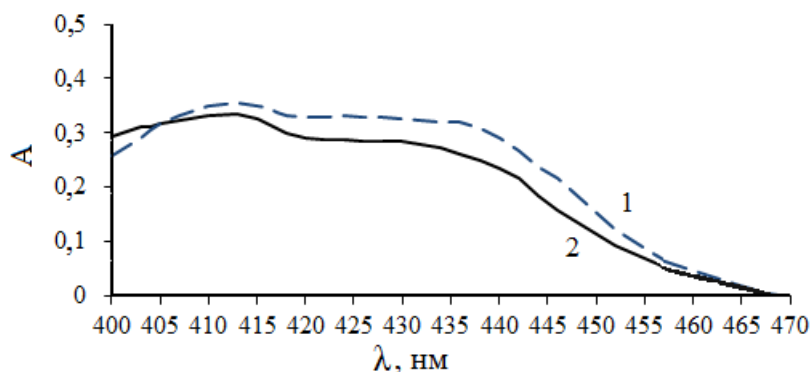


Рис. 3. Спектры поглощения продуктов взаимодействия п-диметиламинобензальдегида ($\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO} = 20$ г/л) с вытяжкой из бетона (1) (масса пробы – 10 г) и раствором карбамида (2) ($\text{SCO}(\text{NH}_2)_2 = 200$ мг/л).

Для оптимизации условий фотометрического определения карбамида в бетонных смесях было изучено влияние рН и концентрации п-диметиламинобензальдегида на величину оптической плотности. Было установлено, что в диапазоне рН от 1 до 5 оптическая плотность практически не изменяется, а при $\text{pH} > 5$ наблюдается уменьшение оптической плотности фотометрируемого раствора (рис. 4 А). Для дальнейших экспериментов был выбран $\text{pH} = 1$, что с одной стороны обеспечило полноту протекания фотометрической реакции, а с другой – исключило возможность образования коллоидных растворов при анализе водных вытяжек бетонных смесей. По данным, представленным на рисунке 4 Б, оптимальная концентрация п-диметиламинобензальдегида составила 20 г/л.

При определении карбамида по реакции образования Шиффа мешающее влияние оказывают амины. Однако, предварительные исследования проб бетонов различных производителей методом ГХ-МС показали их отсутствие в исследуемых образцах. Кроме того, было выявлено и устранено сильное мешающее влияние Fe^{3+} , Cr^{6+} и NO_2^- путем использования в качестве экстрагента смешанного раствора аскорбиновой кислоты, стабилизированной сульфитом натрия, и иодида калия (5, 0,5 и 2 г/л соответственно), который обеспечивает эффективное извлечение карбамида из проб бетонных смесей при перемешивании фаз в течение 1 мин.

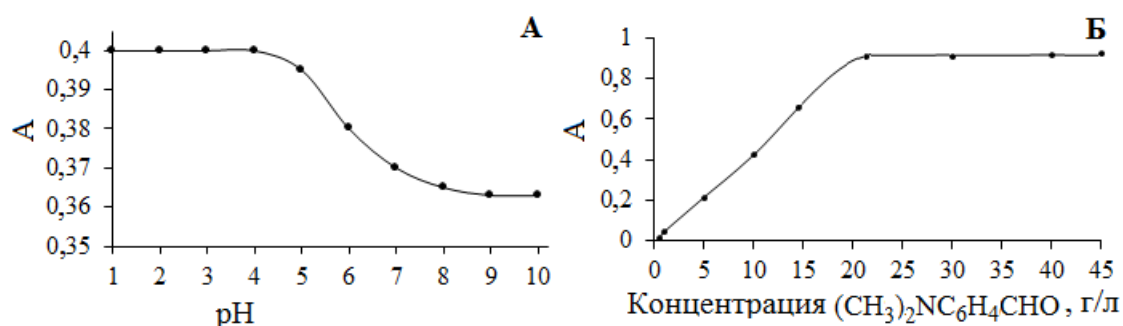


Рис. 4. Влияние pH раствора (А) ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 350$ мг/л $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO} = 20$ г/л; $\lambda = 435$ нм) и концентрации п-диметиламинобензальдегида (Б) ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 700$ мг/л; pH = 1; $\lambda = 435$ нм) на величину оптической плотности.

С учетом найденных оптимальных условий, была разработана следующая методика анализа: 20 г просеянной пробы бетонной смеси смешивали с 10 мл экстрагента, встряхивали в течение 1 мин и фильтровали. К 2 мл фильтрата добавляли 2 мл 20 г/л солянокислого (1 М HCl) раствора п-диметиламинобензальдегида. Оптическую плотность приготовленного раствора пробы измеряли относительно раствора, приготовленного смешением 2 мл фильтрата с 2 мл 1 М HCl.

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах (табл. 2). Анализ бетонных смесей пяти различных производителей проводился непосредственно на строительных площадках в осенний период 2011 г. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Экспрессная фотометрическая методика определения карбамида в бетонных смесях в режиме «on site» обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 20 до 200 мг/кг. Предел обнаружения составляет 6 мг/кг (3σ) при массе пробы 20 г. Время одного анализа не превышает 10 мин.

Табл. 2. Результаты определения карбамида в бетонных смесях различных производителей г. Санкт – Петербурга (n = 3, P = 0,95).

Бетонная смесь	Введено $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, мг/кг	Найдено $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, мг/кг
1	0	27 ± 5
	50	75 ± 15
2	0	30 ± 6
	50	81 ± 16
3	0	22 ± 4
	50	70 ± 14
4	0	50 ± 10
	50	99 ± 20
5	0	50 ± 10
	50	97 ± 19

Учитывая отсутствие кинетических ограничений реакции образования основания Шиффа, была рассмотрена возможность создания индикаторных трубок, предназначенных для скрининг-анализа бетонных смесей по показателю содержания в них карбамида.

С целью получения индикаторного порошка в работе была изучена возможность импрегнирования п-диметиламинобензальдегидом различных носителей: оксида алюминия (Alusorb A 0,75; Alusorb N 200 и Alusorb A 200), силикагели (5/40, L 100/40, L 100/160 и L 100/250), силикагелей с алкильными

группами (Silasorb С 2 и Silasorb С 18) и силохрома С-120. Для этого навеску носителя смешивали с раствором хромогенного реагента в ацетоне, после чего растворитель испаряли при температуре 20 °С. Полученным индикаторным порошком заполняли стеклянные трубки и опускали их в солянокислый раствор карбамида с концентрацией 100 мг/л, где за счет капиллярных сил происходило поднятие жидкости. Визуально было установлено, что индикаторные порошки, изготовленные из силикагелей (L 100/160 и L 100/250) и силохрома С-120, изменяют свою окраску в присутствии карбамида. Однако, наиболее контрастно окрашенная зона наблюдалась в случае силохрома С-120, который и был выбран в качестве носителя. В спектре отражения индикаторного порошка после его взаимодействия с карбамидом наблюдается появление минимума при $\lambda = 415$ нм (рис. 5, кривая 2), обусловленного образованием основания Шиффа на поверхности силохрома С-120.

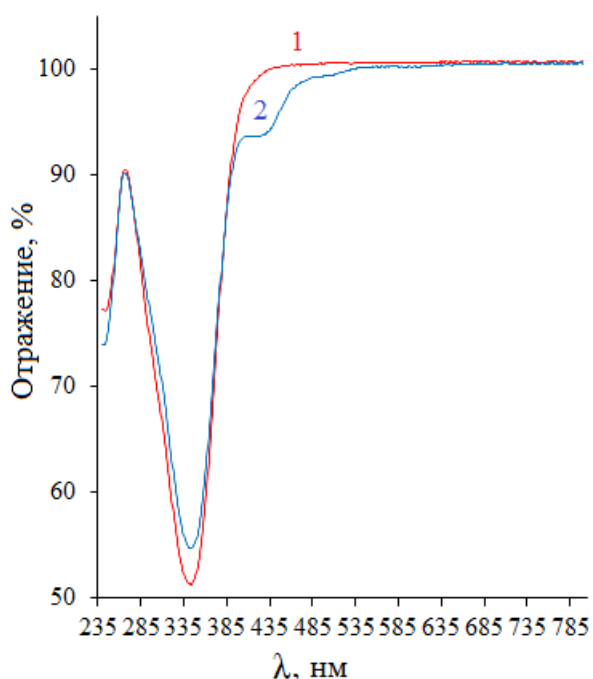


Рис. 5. Спектры отражения индикаторного слоя до реакции с карбамидом (1) и после (2) ($\text{ССО}(\text{NH}_2)_2 = 20$ мг/кг).

представляет собой носитель, на котором иммобилизована аскорбиновая кислота и иодид калия. Было установлено, что слой высотой 3 мм с концентрацией аскорбиновой кислоты 0,03 г и иодида калия 0,01 г на 1 г силохрома С-120 обеспечивает селективное определение карбамида.

Скрининг-анализ бетонных смесей на содержание в них карбамида с помощью разработанной визуальной колориметрической тест-системы в виде индикаторной трубки осуществлялся следующим образом: 10 г просеянной пробы бетонной смеси смешивали с 5 мл дистиллированной воды и встряхивали в течение 1 мин. После этого приготовленную суспензию фильтровали с помощью картриджа. В пробирку с 0,5 мл 2 М НСІ выдавливали 1 мл фильтрата, при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывали. После этого в солянокислую вытяжку из пробы помещали тест-трубку, изменение окраски индикаторного слоя (образование основания Шиффа) наблюдалось при содержании карбамида в бетонных смесях более 20 мг/кг. Время одного анализа не превышало 5 мин.

Экспериментально была выбрана оптимальная концентрация п-диметиламинобензальдегида – 0,013 г реагента на 1 г носителя, обеспечивающая необходимую чувствительность. Ранее было показано, что хромогенная реакция протекает в кислой среде. Поэтому 0,5 мл 2 М соляной кислоты добавляли к вытяжке пробы перед погружением в нее индикаторной трубки.

С целью обеспечения максимальной контрастности хромогенной реакции и сокращения расходов индикаторного порошка, оптимизировали такие параметры как: диаметр трубки и высоту индикаторного слоя, которые составили по 5 мм.

Для обеспечения селективности определения карбамида были изготовлены двухслойные индикаторные трубки с первым вспомогательным слоем, который

Разработанная тест-система была апробирована на бетонных смесях различных производителей, правильность результатов подтверждена методом спектрофотометрии (табл. 3).

Табл. 3. Результаты определения карбамида в бетонных смесях ($n = 3$, $P = 0,95$).

Бетонная смесь	Визуальная колориметрия	Спектрофотометрия, мг/кг $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
1	-	<20
2	+	21 ± 5
3	-	<20
4	-	10 ± 3
5	+	24 ± 6

Глава 4. Определение карбамида и ионов аммония в бетонах в условиях лабораторного анализа

Лабораторный контроль качества бетонов по показателям содержания в них карбамида и ионов аммония необходим для осуществления поиска источников выделения аммиака из бетонных стен новостроек, построенных по технологии монолитного домостроения. С учетом необходимости выполнения массовых анализов, общим решением проблемы является разработка автоматизированных методик на принципах методов проточного анализа.

Определение ионов аммония. Для проточного определения ионов аммония, были разработаны два варианта методик на принципах циклического инъекционного (ЦИА) и проточно-инъекционного анализа (ПИА) с присущими им относительными преимуществами и недостатками.

В качестве первой версии проточного метода был выбран ЦИА, обеспечивающий возможность автоматизации сложных процедур пробоподготовки. При этом для селективного выделения и концентрирования летучих аналитов была выбрана парофазная микроэкстракция, которая позволяет выделять летучие аналиты из пробы в жидкую фазу, состав которой не мешает их дальнейшему определению (рис. 6). Для определения ионов аммония, как и в методе внелабораторного анализа, использовали широко известную реакцию образования индофенольного комплекса.

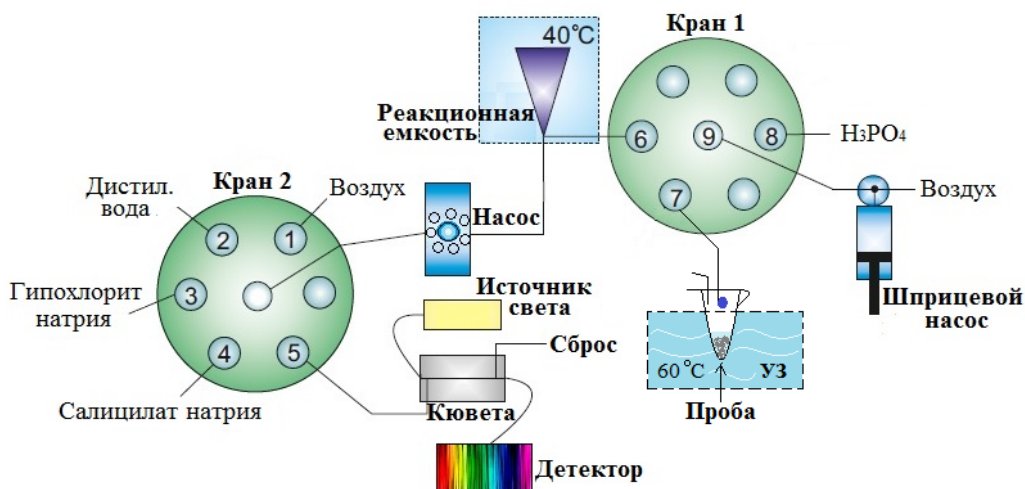


Рис. 6. Схема ЦИА для определения ионов аммония в бетонах.

Для осуществления парофазной микроэкстракции проба порошка бетона помещается в виалу и подщелачивается ($\text{pH} > 11$). Ионы аммония в щелочной среде переходят в форму летучего аммиака, который насыщает газовую фазу над суспензией. Аммиак из газовой фазы выделяется в каплю кислого поглотительного раствора, в качестве которого был выбран раствор нелетучей фосфорной кислоты.

В качестве первых параметров оптимизации парофазной микроэкстракции было изучено влияние концентрации NaOH , необходимой для конверсии ионов аммония в форму аммиака, и концентрации H_3PO_4 в поглотительном растворе. В качестве оптимальных были выбраны концентрации NaOH и H_3PO_4 , равные 0,1 М (рис. 7 А и Б).

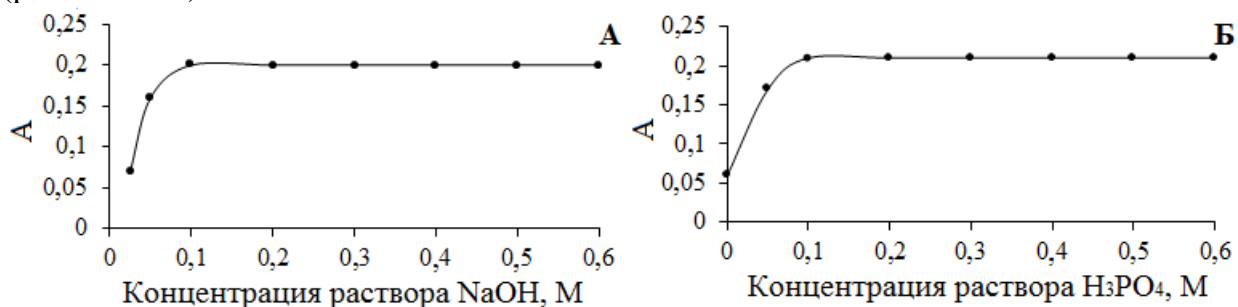


Рис. 7. Влияние концентраций растворов NaOH (А) и H_3PO_4 (Б) на величину оптической плотности ($\text{C}_{\text{NH}_4^+} = 0,2 \text{ мг/л}$, УЗ, 10 мин, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 660 \text{ нм}$)

На следующем этапе работы изучались различные способы перемешивания суспензии пробы: ультразвуковое (УЗ), перемешивание с помощью магнитной мешалки и барботаж воздуха. Исследования проводились в диапазоне температур от $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $60 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве оптимальных условий было выбрано перемешивание суспензии пробы в ультразвуковой ванне («Сапфир», 50 Вт, 35 кГц) при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин (рис. 8 А и Б). При более высоких температурах происходила конденсация паров воды на капле, что приводило к ее росту и падению с иглы.

Дополнительно было установлено, что величина аналитического сигнала увеличивалась с увеличением объема капли (рис. 8 В). Однако капли объемом более 5 мкл нестабильны и спадают с кончика иглы в процессе парофазной микроэкстракции.

В соответствии с разработанной схемой (рис. 6) 0,5 г отобранной пробы бетона помещали в полиэтиленовую виалу, добавляли 1 мл 0,1 М раствора NaOH , закрывали, тщательно встряхивали и помещали в ультразвуковую ванну; после этого мембрану виалы прокалывали стальной иглой, соединенной со шприцевым насосом, с помощью которого через кран-переключатель 1 подавалось 5 мкл поглотительного раствора (0,1 М H_3PO_4). Через 10 мин, по завершении процесса микроэкстракции, капля всасывалась насосом обратно по каналу 9, после чего потоком воздуха направлялась в реакционную ёмкость (РЕ), куда далее последовательно подавались 0,1 мл смешанного щелочного раствора салицилата натрия и нитропрусида натрия (5 и 0,4 мМ соответственно) и 0,1 мл 0,1 мМ раствора гипохлорита натрия по каналам 4 и 3. После этого раствор перемешивался пузырьками воздуха, подаваемого по каналу 1, в термостатируемой при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ РЕ в течении 4 мин. На заключительном этапе раствор индофенольного комплекса направлялся из РЕ в кювету проточного детектора для измерения оптической плотности при 660 нм.

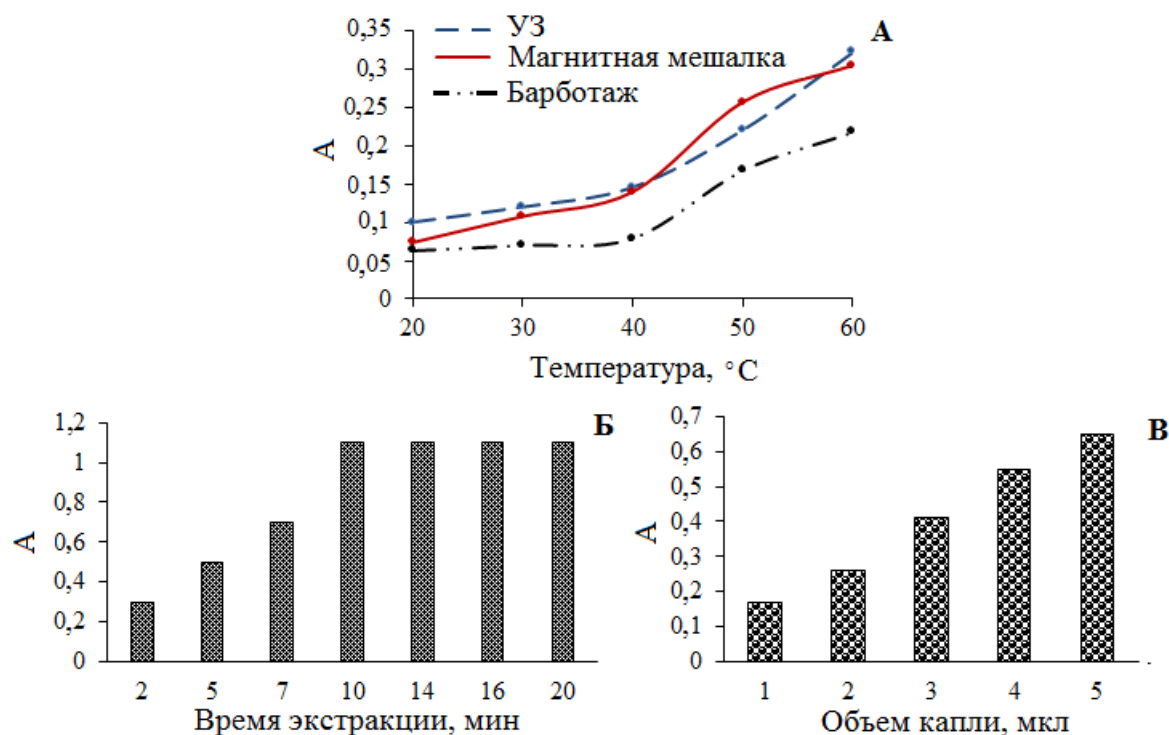


Рис. 8. Влияние способов (А) ($C_{NH_4^+} = 0,3$ мг/л, $t = 10$ мин) и времени (Б) ($C_{NH_4^+} = 0,9$ мг/л, УЗ) перемешивания исходного раствора, и объема капли поглотительного раствора (В) ($C_{NH_4^+} = 0,6$ мг/л, $t = 10$ мин, УЗ) на величину оптической плотности ($\lambda = 660$ нм).

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах и подтверждена методом капиллярного электрофореза (КЭ), полученные результаты были сравнены с помощью F- и t-тестов и представлены в таблице 4.

Во всех отобранных пробах бетона были найдены значительные содержания ионов аммония, которые при повышенной влажности в помещении переходят в форму летучего аммиака.

Полученные F-значения $\leq 6,39$ указывают на незначительное различие в величинах стандартных отклонений разработанной и референтной методик, а полученные t-значения $\leq 2,31$ указывают на то, что нет статистически значимого различия между результатами, полученными с помощью двух методик.

Табл. 4. Результаты определения ионов аммония в строительных материалах ($n = 5$, $P = 0,95$).

Проба	Введено NH_4^+ , мг/кг	Найдено NH_4^+ , мг/кг		F-значение	t-значение
		ЦИА	КЭ		
Бетон 1	0	$0,53 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,04$	1,64	1,97
	1	$1,58 \pm 0,07$	$1,50 \pm 0,07$	1,83	2,22
Бетон 2	0	$0,39 \pm 0,03$	$0,38 \pm 0,03$	1,18	0,72
	1	$1,36 \pm 0,07$	$1,39 \pm 0,07$	1,50	0,82
Бетон 3	0	$1,10 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,05$	1,41	1,38
	1	$2,05 \pm 0,08$	$2,11 \pm 0,09$	1,99	1,44

Диапазон определяемых концентраций для разработанной методики составил 0,1 – 1 мг/кг. Предел обнаружения – 0,03 мг/кг (3σ) при массе пробы 0,5 г.

Очевидным недостатком разработанной методики является её низкая производительность – 4 определения в час, что объясняется лимитирующими стадиями парофазной микроэкстракции и реакции образования индофенольного комплекса.

Для высокопроизводительного автоматизированного метода определения ионов аммония в образцах бетонов, была разработана схема проточно-инжекционного анализа, включающая щелочной гидролиз пробы и последующее газодиффузионное выделение аналита (рис. 9 А). При этом спектрофотометрическое определение ионов аммония с использованием смеси кислотно-основных индикаторов (крезолового красного и тимолового синего) является более быстрым и экологически безопасным вариантом по сравнению с реакцией Бертло. Селективность в этом случае обеспечивается газодиффузионным выделением аналита.

В соответствии с разработанной схемой (рис. 9 А), выделенный после щелочного гидролиза твердофазной пробы аммиак направлялся в потоке азота в газодиффузионную ячейку (ГДЯ) (рис. 9 Б), где через поры гидрофобной мембраны осуществлялась его диффузия в поглощающий раствор (рН = 7,05), что сопровождалось изменением рН и цвета смеси кислотно-основных индикаторов.

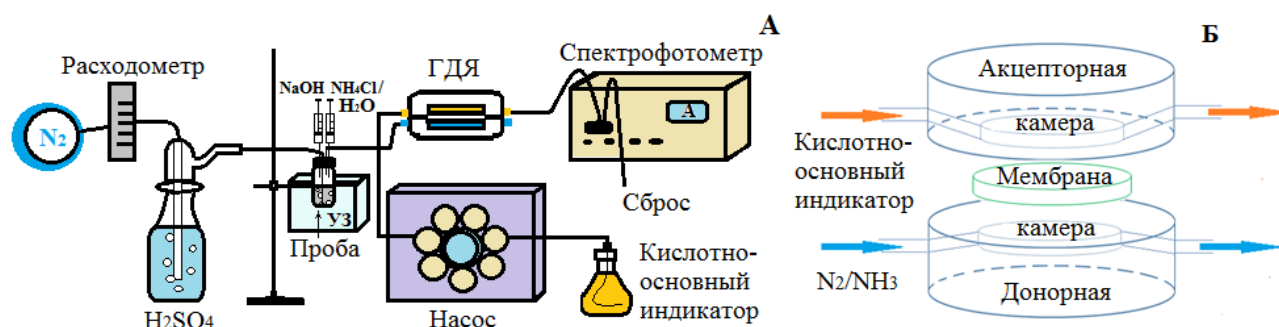


Рис. 9. Схема ПИА для определения ионов аммония в бетонах (А); ГДЯ (Б).

Для осуществления газодиффузионного разделения и концентрирования была изучена возможность использования двух поливинилиденфторидных (Durapore 0,22 мкм и SureVent 0,1 мкм) и двух политетрафторэтиленовых (Plumbers tape \geq 0,2 мкм и Fluoropore 0,2 мкм) мембран. Для дальнейших исследований была выбрана поливинилиденфторидная мембрана Durapore 0,22 мкм, так как она обладала более высокой прочностью и обеспечивала лучшую воспроизводимость результатов.

Режим остановленного потока позволяет проводить концентрирование аммиака в поглотительный раствор в ГДЯ, обеспечивая необходимую чувствительность анализа. Учитывая полученные ранее данные о наиболее полном выделении аммиака из пробы при ультразвуковом воздействии, выбор оптимальных условий выделения аммиака проводился в условиях УЗ-воздействия («UNISONICS», 50 Вт, 50 кГц) на пробу бетона. Из приведенной зависимости (рис. 10) видно, что для эффективного выделения аммиака достаточным является продувание пробы азотом в течение 5 мин.

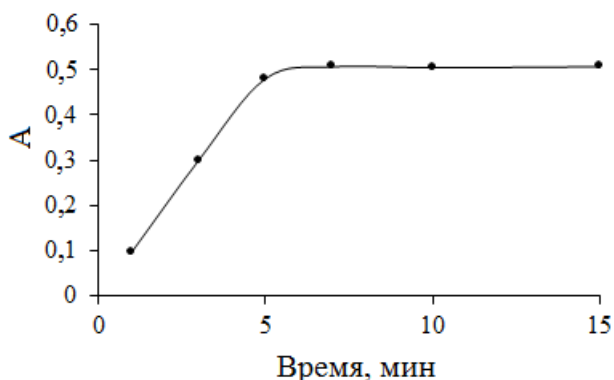


Рис. 10. Влияние времени газодиффузионного выделения NH_3 на величину оптической плотности ($C_{\text{NH}_4^+} = 2,5$ мг/кг, УЗ, скорость N_2 и потока раствора – 22,5 и 0,94 мл/мин соответственно).

Указанные в подписи к рисунку 10 значения скоростей потоков азота и поглотительного раствора были выбраны экспериментально из условия компромисса между скоростью массопереноса аммиака и воспроизводимостью результатов.

На спектрофотометрическое определение ионов аммония с использованием кислотно-основного индикатора мешающее влияние могут оказывать летучие амины. Поэтому было изучено мешающее влияние двух наиболее летучих представителей этого класса соединений: метиламина и этиламина. Результаты показали, что при эквимольных концентрациях с ионами аммония, метиламин и этиламин увеличивают значение оптической плотности на 10 и 15 % соответственно. Однако в пробах бетонов при определении в них аминов методом ГХ-МС последних не было обнаружено.

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах с проверкой правильности результатов методом «введено-найдено» (табл. 5).

Методика обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 0,1 до 5 мг/кг. Предел обнаружения составляет 8 мкг/кг (3σ) при массе пробы 0,2 г. Разработанная методика проточно-инжекционного определения ионов аммония позволила увеличить производительность до 10 проб в час.

Табл. 5. Результаты определения ионов аммония в строительных материалах ($n = 3$, $P = 0,95$).

Проба	Введено NH_4^+ , мг/кг	Найдено NH_4^+ , мг/кг
Бетон 1	0	<ПО
	0,50	$0,50 \pm 0,04$
	1,50	$1,51 \pm 0,09$
Бетон 2	0	$0,23 \pm 0,03$
	0,50	$0,70 \pm 0,07$
	1,50	$1,65 \pm 0,08$
Бетон 3	0	$0,16 \pm 0,02$
	0,50	$0,65 \pm 0,06$
	1,50	$1,61 \pm 0,08$
Модельный образец №1	3,20	$3,00 \pm 0,16$
	0,50	$3,51 \pm 0,17$
	1,50	$4,47 \pm 0,20$
Модельный образец №2	0,22	$0,19 \pm 0,03$
	0,50	$0,71 \pm 0,07$
	1,50	$1,65 \pm 0,09$

Определение карбамида. Для обеспечения лабораторного контроля качества бетонов по показателю содержания в них карбамида была разработана автоматизированная спектрофотометрическая методика их определения на принципах ЦИА. Метод ЦИА был выбран для автоматизированной методики, так как он в максимальной степени позволяет обеспечить полноту протекания реакции Шиффа и обеспечить максимальную чувствительность (рис. 11).

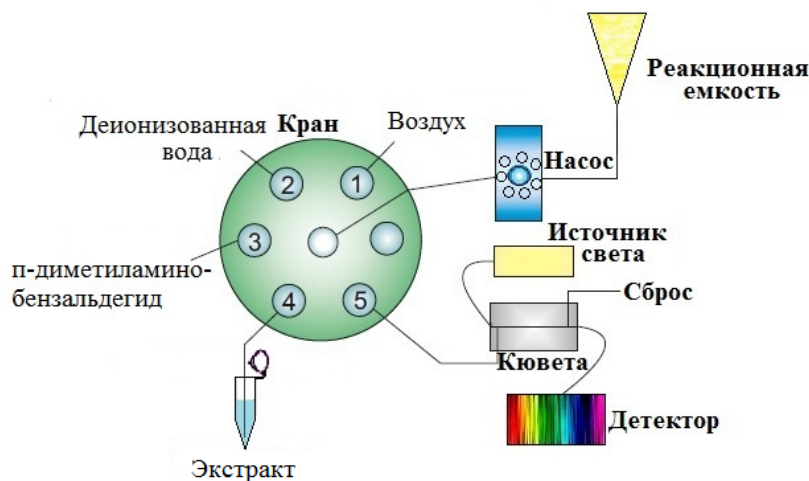


Рис. 11. Схема ЦИА для определения карбамида в пробах бетонов.

Согласно схеме ЦИА экстракт, полученный после извлечения карбамида в водную фазу и разделения фаз центрифугированием, подавался в реакционную емкость, куда также направлялась аликвота 20 г/л солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида. С помощью пузырьков воздуха, подаваемых по каналу 1 со скоростью 5 мл/мин, происходило перемешивание раствора в РЕ в течении 20 с, после чего он направлялся в кювету детектора, где в режиме остановленного потока измерялась оптическая плотность при 415 нм в 5 см кювете.

Установленные оптимальные условия циклического инъекционного спектрофотометрического определения карбамида представлены в таблице 6.

Табл. 6. Оптимальные условия и аналитические характеристики методики определения карбамида в условиях ЦИА.

Параметр	Значение
Масса пробы, г	0,5
Объем раствора реагента, мл	0,2
Концентрация реагента, г/л	20
Время образования аналитической формы, с	20
Температура образования аналитической формы, °С	20
Диапазон определяемых концентрация, мг/кг	20 – 400
Коэффициент корреляции	0,9995
Предел обнаружения, мг/кг	6
Производительность, определений/час	25

Разработанная методика была апробирована на пробах бетонов, отобранных в разное время года. Как видно из представленной таблицы 7, существует тенденция снижения содержания карбамида в пробах от зимнего к летнему периодам, что связано с отсутствием необходимости добавления морозостойких добавок в теплое время года.

Табл. 7. Результаты определения карбамида в бетонах (n = 3, P = 0,95).

Проба (период строительства)	Введено CO(NH₂)₂, мг/кг	Найдено CO(NH₂)₂, мг/кг
Бетон №1 (зима)	0	382 ± 8
	50	428 ± 10
Бетон №2 (весна)	0	60 ± 3
	50	112 ± 5
Бетон №3 (лето)	0	23 ± 2
	50	72 ± 3

Выводы

1. Подтверждена взаимосвязь между эмиссией аммиака из бетонов в воздух помещений и присутствием в них добавок, повышающих морозоустойчивость бетонных смесей, содержащих карбамид.
2. Разработана тест-система с двухслойной индикаторной трубкой для скрининг-анализа бетонных смесей. Первый слой трубки представлен силохромом С-120 с иммобилизированной на нем аскорбиновой кислотой и иодидом калия, который предназначен для устранения мешающего влияния примесных компонентов; второй слой – силохром С-120 с иммобилизованным на нем п-диметиламинобензальдегидом, является индикаторным. Изменение окраски индикаторного слоя наблюдается при содержании карбамида более 20 мг/кг. Время одного анализа – 5 мин.
3. Разработана общая схема пробоподготовки для определения в бетонных смесях карбамида и ионов аммония при выполнении анализа «on site», включающая экстракционное выделение аналита из проб и фильтрацию полученной суспензии с помощью картриджей.
4. Разработана методика экспрессного спектрофотометрического определения карбамида в бетонных смесях «on site». Предел обнаружения для карбамида составляет 6 мг/кг при массе пробы 20 г. Время одного анализа менее 10 мин. Разработанная методика аттестована и внесена в Федеральный реестр (методика измерений № 01.11.32, свидетельство об аттестации № 01.10.03.045/01.00043/2012).
5. Разработана методика экспрессного спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях для внелабораторного анализа. Предел обнаружения для ионов аммония составляет 30 мкг/кг при массе пробы 4 г. Время одного анализа – 10 мин. Разработанная методика аттестована и внесена в Федеральный реестр (методика измерений № 01.11.33, свидетельство об аттестации № 01.10.03.046/01.00043/2012).
6. Разработаны и апробированы на реальных объектах проточные методики оперативного контроля качества бетонов по содержанию карбамида и ионов аммония:
 - 6.1. методика циклического инъекционного спектрофотометрического определения карбамида с пределом обнаружения – 6 мг/кг и производительностью – 25 проб в час;
 - 6.2. методика циклического инъекционного спектрофотометрического определения ионов аммония, включающая стадию парофазной микроэкстракции, с пределом обнаружения – 30 мкг/кг и производительностью – 4 пробы в час;
 - 6.3. методика проточно-инъекционного спектрофотометрического определения ионов аммония, включающая стадию выделения ионов аммония методом газовой диффузии, с пределом обнаружения – 8 мкг/кг и производительностью – 10 проб в час.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Список статей, опубликованных в журналах, содержащихся в перечне ВАК РФ:

1. И.И. Тимофеева. Фотометрическое определение карбамидов в бетонных смесях / А.В. Булатов, И.И. Тимофеева, П.А. Ивасенко, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 3. – С. 281 – 284.
2. И.И. Тимофеева. Спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонных смесях и бетонах / И.И. Тимофеева, И.И. Хубайбуллин, А.В. Булатов, А.Л. Москвин // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 1 – 9.

Список публикаций в других изданиях:

1. I.I. Timofeeva. Stepwise injection spectrophotometric determination of carbamides in construction materials / A.V. Bulatov, I.I. Timofeeva, A.L. Moskvin // J. Flow Injection Anal. – 2013. – V. 30. – № 1. – P. 51-54.
2. I.I. Timofeeva. Stepwise injection photometric determination of carbamides in construction materials / I.I. Timofeeva, A.V. Bulatov, A.L. Moskvin, L.N. Moskvin // 12th International conference on Flow analysis. Thessaloniki. Book of abstract. – 2012. – P. 72.
3. I.I. Timofeeva. Stepwise injection spectrophotometric determination of ammonium ions in concrete with headspace single drop microextraction / I.I. Timofeeva, I.I. Khubaibullin, A.V. Bulatov, A.L. Moskvin // 18th ICFA. Porto. Book of abstract. – 2013. – P. 209.
4. И.И. Тимофеева. Экспресс-определение содержания карбамидов в бетонных смесях / И.И. Тимофеева // VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012». Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2012. – С. 286-287.
5. И.И. Тимофеева. Тест-системы для химического внелабораторного анализа бетонных смесей / И.И. Тимофеева, А.В. Булатов, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин // IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы». Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2012. – С. 131.
6. И.И. Тимофеева. Спектрофотометрическое определение ионов аммония в строительных материалах / И.И. Хубайбуллин, И.И. Тимофеева // Первая зимняя молодежная школа-конференция с международным участием «Новые методы аналитической химии». Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2013. – С. 106.
7. И.И. Тимофеева. Автоматизация парофазной капельной экстракции в условиях циклического инъекционного анализа / И.И. Тимофеева, И.И. Хубайбуллин, А.В. Булатов, А.Л. Москвин // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013». Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2013. – С. 75.
8. И.И. Тимофеева. Тест-система для визуально-колориметрического определения карбамидов в бетонных смесях / П.Н. Давлетбаева, И.И. Тимофеева, А.В. Булатов // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – 2014. – С. 276 – 277.
9. I.I. Timofeeva. A flow injection system coupled with a gas diffusion cell for ammonia determination in concrete samples / I.I. Timofeeva, A.L. Moskvin, A.V. Bulatov, S.D. Kolev // IX Polish Symposium «Flow Analysis». Book of abstract. – 2014. – P. 37.

Автор выражает искреннюю благодарность д.т.н., профессору Москвину Алексею Леонидовичу за постановку интересной и актуальной задачи, д.х.н., профессору Москвину Леониду Николаевичу и д.х.н., доценту Булатову Андрею Васильевичу за неоценимую помощь и поддержку при выполнении данной работы, глубокую признательность Dr., Prof. Spas Kolev и ресурсному центру СПбГУ «Методы анализа состава вещества» за помощь в проведении исследований.