САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ

На правах рукописи

УДК 543

ТИМОФЕЕВА ИРИНА ИГОРЕВНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ АММИАКА В БЕТОНАХ И БЕТОННЫХ СМЕСЯХ

02.00.02 – аналитическая химия

Д И С С Е Р Т А Ц И Я

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. А.Л. Москвин

Санкт-Петербург – 2014

Содержание

Стр.

Введение.……..... 4

Глава 1. Обзор литературы……... 8

1.1. Состав и свойства бетонных смесей и бетонов……. 8

1.2. Эмиссия газов из бетонов и причины выделения аммиака……... 11

1.3. Методы определения ионов аммония …….…… 14

1.4. Методы определения карбамида …… 33

1.5. Тест-методы ……. 41

1.6. Заключение…… 49

Глава 2. Методика экспериментальных исследований…….. 51

2.1. Средства измерений, оборудование и реактивы…….…… 51

2.2. Приготовление растворов и модельных образцов…….. 55

2.3. Пробоотбор и пробоподготовка бетонных смесей и бетонов…… 59

Глава 3. Общая схема и методическое обеспечение экспрессного внелабораторного контроля качества бетонных смесей ……..……. 60

3.1. Общая схема анализа бетонных смесей……... 60

3.2. Спектрофотометрическое определение ионов аммония…… 60

3.3. Спектрофотометрическое определение карбамида...……. 69

3.4. Скрининг-анализ бетонных смесей на содержание в них карбамида... 79

Глава 4. Определение карбамида и ионов аммония в бетонах в условиях лабораторного анализа ……...……. 84

4.1. Циклическое инжекционное спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонах……..... 84

4.2. Проточно-инжекционное спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонах ……..... 92

4.3. Циклическое инжекционное спектрофотометрическое определение

карбамида в бетонах…… 100

Выводы……..... 104

Принятые условные сокращения и обозначения…… 106

Список литературы…… 108

Приложения…… 128

Введение

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. Основной причиной выделения аммиака из бетонных конструкций считается щелочной гидролиз карбамида и других соединений азота, 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.

Решением существующей задачи является разработка комплекса внелабораторных и лабораторных методик определения карбамида и ионов аммония в бетонах и бетонных смесях. Для реализации внелабораторного анализа широко доступными остаются методы спектрофотометрии и визуальной колориметрии, особенностью которых является то, что с их помощью информацию о химическом составе может получить практически каждый человек, вне зависимости от уровня его подготовки. Дополнительные достоинства

внелабораторного анализа состоят в экономии времени и средств, необходимых для проведения анализа, своевременности получения информации, отсутствии проблем, связанных с хранением и транспортировкой проб в лабораторию.

Для рутинного лабораторного определения карбамида и ионов аммония в бетонах перспективным направлением является разработка автоматизированных методик на принципах проточного анализа, которые обеспечивают высокую производительность, минимизацию трудовых затрат и растворов реагентов. В свою очередь, для автоматизации анализа твердофазных проб бетонов существует задача разработки новых схем пробоподготовки, которые позволили бы осуществлять эффективное извлечение аналитов и устранять матричные эффекты проб переменного состава в условиях проточного анализа. В этом направлении интерес представляют парофазная микроэкстракция и газовая диффузия, последняя уже нашла широкое применение в проточных методах для устранения матричных эффектов при анализе жидких проб.

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 инжекционного 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 спектрофотометрического 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 (Приложения 1 – 4).

- 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, 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 инжекционного 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 инжекционная спектрофотометрическая методика определения карбамида в бетонах.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Состав и свойства бетонных смесей и бетонов

Строительная промышленность является одним из быстро развивающихся и крупнотоннажных производств в нашей стране и во всем мире. Широко используемыми продуктами строительной промышленности являются бетонные смеси и бетоны, которые по сути представляют собой один и тот же строительный материал, однако обладают разными агрегатными состояниями и отличаются по химическому составу.

Бетонной смесью называют рационально составленную и тщательно перемешанную смесь компонентов бетона до начала процессов схватывания и твердения. Состав бетонной смеси определяют исходя из требований к самой смеси и бетону [1].

Основными компонентами бетонной смеси являются вяжущее вещество (цемент), песок, щебень и вода. В настоящее время известно три основных вида цемента: портландцемент, шлакопортландцемент и пуццолановый цемент.

Одним из наиболее часто используемых цементов является портландцемент, который представляет собой продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого обжигом до спекания смеси известняка и глины, с небольшой добавкой гипса [2].

От качества клинкера зависят основные свойства портландцемента – прочность и сопротивление действию агрессивных сред. Знание качественной характеристики клинкера позволяет в значительной степени предопределить качество портландцемента как строительного вяжущего вещества и получить портландцементы определенных физических и механических свойств путем изменения состава клинкера [2].

Для улучшения технических характеристик портландцемента к клинкеру при его помоле добавляют гипс и активные минеральные добавки, называемые также гидравлическими.

Добавка гипса необходима для замедления сроков схватывания портландцемента, так как измельченный клинкер после затворения водой схватывается в течение нескольких минут [2].

Активные минеральные добавки повышают стойкость портландцемента в водных условиях. Содержание активных минеральных добавок в обыкновенном портландцементе не должно превышать 15 % по весу [2]. Если гидравлической добавки содержится более 15 %, портландцемент приобретает дополнительное название в зависимости от вида добавки, а именно при введении природных добавок (трепела, диатомита, опоки и др.) – пуццолановый портландцемент, а при использовании доменных гранулированных шлаков – шлакопортландцемент. Эти цементы обладают очень высокой водостойкостью и поэтому особенно ценны для гидротехнических сооружений, однако они твердеют медленнее портландцемента и имеют несколько пониженную прочность [2].

В качестве широко используемой минеральной добавки выступает зола-уноса, которая представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий, как правило, из частичек размером от долей микрона до 0,14 мм. Зола-уноса вводится в цемент в количестве до 20 % [3,4]. Зола-уноса образуется в результате сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях (**ТЭС**) и улавливается электрофильтрами [5].

Применение гидравлических добавок имеет также экономическое значение: они снижают стоимость портландцемента будучи значительно дешевле клинкера.

Клинкер представляет собой спекшиеся очень твердые зерна. Поэтому для измельчения клинкера требуются значительные затраты энергии. Чтобы облегчить помол клинкера, к нему добавляют интенсификаторы помола: уголь, сажу. Их содержание в цементе не должно превышать 1 % по весу [2].

Бетоны на основе неорганических вяжущих веществ, представляют собой искусственные строительные конгломераты, получаемые в результате твердения рациональной по составу, тщательно перемешанной и уплотненной бетонной смеси [1].

Для улучшения технических характеристик бетонных смесей вводят различные добавки [6].

Добавки представляют собой реагенты как органического, так и неорганического строения. Они вводятся в состав бетона, как правило, с водой затворения и могут иметь жидкое, твердое или пастообразное состояние [6].

В ряде случаев в качестве добавок для бетонов используют химические продукты с постоянным нормируемым соответствующими нормативными документами составом. Это могут быть соли, кислоты, щелочи и другие продукты химического производства. Назначение добавок весьма разнообразно. Их количество составляет более 300 наименований. В стадии исследования и промышленного испытания находятся около 1000 наименований добавок [6].

Известно, что противоморозные добавки вводятся в бетоны, используемые при среднесуточных температурах от 0 до –30 ºС. Введение противоморозных добавок является технологически наиболее простым, удобным и экономически выгодным способом зимнего бетонирования. Он существенно выгоднее альтернативных способов электрообогрева, парообогрева и электропрогрева.

Противоморозные добавки делятся на две основные группы. Первая группа – это добавки, понижающие температуру замерзания жидкой фазы бетона. К ним относятся: $NaNO_2$, NaCl, водный аммиак, многоатомные спирты. Вторая – добавки, совмещающие антифризные свойства и способность сильно ускорять процессы схватывания и твердения бетонов [6]. К ним относятся: K_2CO_3, смесь $CaCl_2$ и NaCl, смесь $Ca(NO_3)_2$ или $Ca(NO_2)_2$ и $NaNO_2$, смесь $Ca(NO_3)_2$ или $Ca(NO_2)_2$ и карбамид.

Столь широкая номенклатура химических добавок для раствора и бетона обусловлена в большинстве случаев стремлением использовать для улучшения свойств бетона, снижения расхода цемента или уменьшения энергетических затрат при производстве железобетона, различных отходов и попутных продуктов многих отраслей промышленности. С другой стороны, необходимость поиска все новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава

добавок, но и от химического и минералогического состава цемента, тонкости его помола [6].

Нельзя не отметить ещё один класс технологических добавок – интенсификаторы помола, которые представлены рядом азотсодержащих органических соединений: триэтаноламин, диэтаноламин, моноэтаноламин и др. Они вводятся при помоле клинкера, уменьшают поверхностную энергию частиц, что способствует облегчению помола, тем самым повышается производительность цементных мельниц, удельная поверхность частиц и другие показатели [7].

1.2. Эмиссия газов из бетонов и причины выделения аммиака

На качество воздуха в жилых помещениях могут оказывать влияние процессы длительного выделения вредных газообразных продуктов из состава компонентов, применяемых при изготовлении бетона [5]. Так, при определенных условиях возможны реакции разложения серосодержащих соединений в бетоне с медленным выделением сернистого газа, а в некоторых случаях и сероводорода [5]. Источником сульфидов и других соединений серы в бетонах являются шлакопортландцемент и шлаки. Определенную опасность могут представлять летучие вещества, содержащиеся в добавках или образующиеся при действии на них щелочной среды бетона. Например, в добавках, получаемых за счет конденсации циклических соединений с помощью формальдегида, последний может в дальнейшем постепенно выделяться из бетона [8].

В последнее время остро встала проблема выделения аммиака из бетонов в нескольких странах [9 - 11]. По токсическому действию аммиак относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия [12]. Высокие концентрации аммиака в воздухе вызывают у человека обильное слезотечение и боль в глазах, удушье, сильные приступы кашля, головокружение, боли в желудке, рвоту. Длительное пребывание в помещениях с повышенным содержанием аммиака может быть причиной развития онкологических

заболеваний. Предельно допустимые концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м^3 [13]. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03 ПДК аммиака в атмосферном воздухе населённых мест равна: среднесуточная 0,04 мг/м^3; максимальная разовая 0,2 мг/м^3.

Выделение аммиака из бетонных конструкций во внутрижилищную среду происходит из-за наличия в них азотсодержащих примесей, которые попадают в бетон вместе с сырьевыми компонентами. Основной источник таких соединений находится в пластификаторах, противоморозных добавках, добавках-ускорителях и комплексных модификаторах [5].

Авторы статьи [9] считают, что основной причиной загрязнения жилых помещений аммиаком являются морозостойкие добавки, содержащие карбамид. В щелочной среде при повышенной влажности в бетонах происходит гидролиз карбамида с образованием летучего аммиака.

Авторы [14] приводят экспериментальные данные по летучим соединениям в жилых домах в Финляндии. Они также, как и [9], отмечают, что в летний период, когда температура и влажность воздуха увеличивается, эмиссия вредных летучих веществ возрастает.

Существуют и другие причины выделения аммиака из бетонов, а именно:

- транспортировка цемента в неочищенных вагонах-цементовозах;
- наличие повышенного содержания интенсификаторов помола в цементе;
- наличие ионов аммония в золах-уноса, применяемых в качестве минеральной добавки в цементе и бетоне [5].

В работе [15] сообщается, что возможны случаи поставки цемента в немытых вагонах, перевозивших минеральные удобрения. В результате этого возможно попадание азотных удобрений в цемент и далее в бетон. При определенных условиях (влажность и повышенная температура) происходит разложение составляющих удобрений, и выделяется аммиак.

Что касается интенсификаторов, то по мнению автора [5], наиболее эффективным и получившим широкое применение интенсификатором помола

цементного клинкера является триэтаноламин, который теоретически способен к гидролизу с образованием этиленоксида и выделением аммиака:

$$N(CH_2CH_2OH)_3 \rightarrow (CH_2)_2O + NH_3\uparrow.$$

Однако при нормальных условиях все алканоламины стабильны и обладают высокой стойкостью в щелочной среде. Они используются уже длительное время, и ранее никогда не отмечалось их разложение в бетоне с выделением газообразного аммиака [16]. Стоит отметить, что в литературе не было найдено информации о возможных химических взаимодействиях интенсификаторов с другими добавками, поэтому однозначно определить их роль в «аммонийном» вопросе не представляется возможным без дополнительных исследований в этой области.

Наличие ионов аммония в золе-уноса обусловлено тем, что на ТЭС для сокращения выбросов оксидов азота в атмосферу в поток дымовых газов вводится восстановительный агент, в качестве которого обычно применяют аммиак или карбамид, часть которого в дальнейшем выводится из системы вместе с золой-уноса [5]. При наличии такой золы-уноса в бетонной смеси происходит эмиссия аммиака. При высоком содержании ионов аммония в золе концентрация аммиака в воздухе может превышать 20 мг/м^3 [17]. На этапе приготовления и укладки бетонной смеси или раствора выделяющиеся высокие концентрации аммиака создают неблагоприятные условия для рабочих, особенно при проведении работ в замкнутых пространствах при отсутствии вентиляции. В том же исследовании было обнаружено, что более 50 % от первоначально рассчитанного аммиака осталось в толще бетонной конструкции, и это остаточное количество аммиака будет диффундировать из бетона с очень низкой скоростью в течение многих месяцев. В долгосрочной перспективе эмиссия аммиака из подобных конструкций станет причиной загрязнения газовоздушной среды в помещениях [5].

1.3. Методы определения ионов аммония

На сегодняшний день разработано большое количество методов определения ионов аммония в различных объектах анализа: спектрофотометрических [18 - 23], электрохимических [24 - 28], хроматографических [29, 30] и методом капиллярного электрофореза (**КЭ**) [31 – 33], а также предложено использовать проточные методы анализа с различными типами детектирования: спектрофотометрическими [34, 35], электрохимическими [28, 36] хроматографическими [37, 38] и флуориметрическими [39, 40]. При выборе метода определения ионов аммония, в первую очередь, внимание обращают на состав матрицы и влияние примесных компонентов на результаты анализа.

Для определения ионов аммония наиболее доступными для прикладных лабораторий остаются спектрофотометрические методы.

Одним из спектрофотометрических методов определения содержания аммиака и ионов аммония является **метод Несслера** [41, 42]. Он основан на образовании окрашенного коллоидного раствора при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера – щелочным раствором меркурииодида калия ($K_2[HgJ_4]$) по следующей реакции:

$$2NH_3 + 2HgJ_4^{2-} \rightarrow NH_2Hg_2J_3 + 5J^-$$

Причем при малых концентрациях ионов аммония образуется светло-коричневый комплекс NH_2Hg_2OJ, при более высоких – коричневый $NHHg_2J_2 \cdot H_2O$, и при высоких – темно-коричневый $NH_2Hg_2J_3$. Полученный коллоидный раствор фотометрируют при 400 – 425 нм (для количеств ≤ 0,2 мг NH_3) и при 550 – 580 нм (для ~ 1 мг). При определении низких концентраций ионов аммония оптическая плотность растворов сохраняется постоянной длительное время. Колебания температуры в пределах 21 – 42 °С не влияют на результаты определения [42].

При определении ионов аммония методом Несслера мешающее влияние оказывают алифатические и ароматические окрашенные соединения, амины, альдегиды и кетоны.

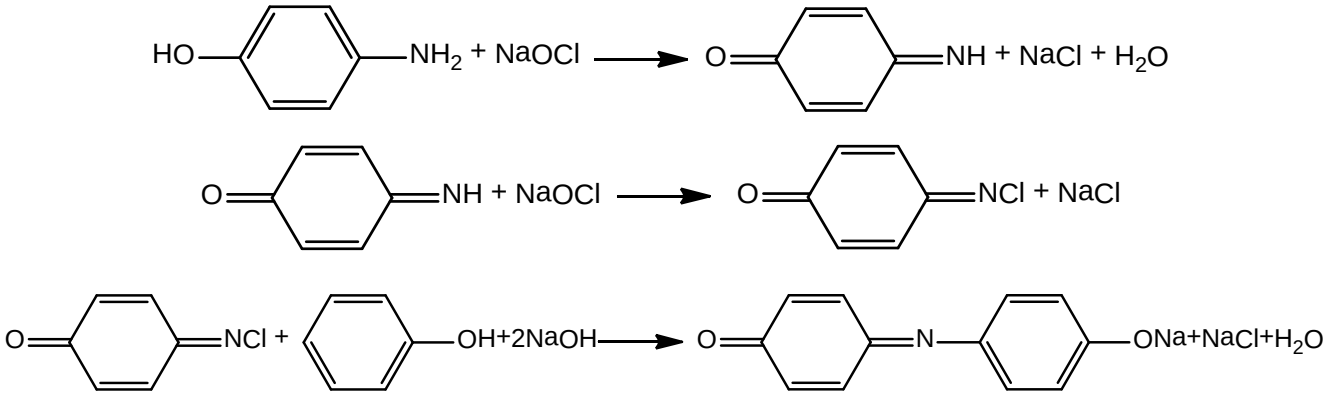
Следует отметить, что при определении этим методом могут происходить потери аналита в результате частичного осаждения окрашенного комплекса или улетучивания NH_3 при проведении реакции [19].

К недостаткам этой методики следует отнести собственную интенсивную окраску реактива Несслера. Попытка повышения контрастности (путем замораживания и последующей декантации при оттаивании) привела к резкому уменьшению чувствительности анализа. Кроме того, реактив является высокотоксичным.

Более чувствительным является **индофенольный метод,** основанный на реакции Бертло [43]. Фенол в присутствии гипохлорита и аммиака образует индофенольный комплекс:

$$NH_3 + NaOCl \rightarrow NH_2Cl + NaOH$$

$$C_6H_5–OH + NH_2Cl + NaOH \rightarrow HO–C_6H_4–NH_2 + NaCl + H_20$$



В качестве катализатора этой реакции применяют нитропруссид натрия [20, 44].

Известно большое количество модификаций метода, когда вместо фенола применяют 1-нафтол, 2-метил-8-гидроксихинолин, гваякол, крезолы, 8-гидроксихинолин, тимол и салицилат [21, 45 – 48]. Модифицированные методы отличаются избирательностью и высокой чувствительностью. Не мешают определению меламин, дицианамид, карбамид, циануровая кислота и другие азотсодержащие соединения. Мешают сульфид-ионы и сероводород, восстановители, реагирующие с гипохлорит-ионами.

Для устранения мешающего влияния ионов щелочноземельных металлов в пробу добавляют растворы тартрат-ионов, цитрат-ионов или этилендиаминтетрауксусной кислоты (**ЭДТА**). В работах [49, 50] было предложено использовать смесь цитрат-ионов и ЭДТА, а в [51] маскирование Ca^{2+} и Mg^{2+} было осуществлено за счет добавления 1,2-циклогександиамин тетрауксусной кислоты.

В [52] разработан твердофазный сенсор для определения ионов аммония, основанный на образовании индофенольного комплекса. Данный твердофазный сенсор изменят свою окраску в присутствии ионов аммония в течение 3 мин при комнатной температуре и отвечает линейной зависимости от 1 до 10 мг/л ионов аммония. В состав индикаторной пленки сенсора входят: 38,2 % целлюлозы, 0,8 % нитропруссида натрия, 15,2 % дихлоризоцианата натрия, 7,6 % гидроксида лития и 38,2 % салицилата натрия.

Для автоматизированного определения ионов аммония разработаны проточные методы на принципах непрерывного проточного (**НПА**), проточно-инжекционного (**ПИА**), последовательного инжекционного (**SIA**), мультикоммутационного проточно-инжекционного (**MCFIA**), многошприцевого проточно-инжекционного (**MSFIA**), многонасосного проточного (**MPFS**) и циклического инжекционного (**ЦИА**) анализов.

Метод НПА был разработан для выполнения измерений подобных дискретному анализу и представляет собой непрерывный поток, разделенный пузырьками воздуха, смешение которого проходит в реакционной спирали с последующим детектированием аналитической формы. Несмотря на недостатки, связанные с сегментацией (необходимость удаления пузырьков воздуха, медленное время запуска и большой расход проб и реагентов), метод нашел широкое применение в океанографических исследованиях, в том числе и для определения ионов аммония в морской воде [51, 53].

В отличие от сегментированного проточного анализа ПИА предполагает периодическое введение дискретных порций пробы в непрерывный ламинарный несегментированный поток носителя [54]. Такие преимущества как высокая

пропускная способность и воспроизводимость результатов анализа, простота работы, низкая стоимость, а также возможность компактной транспортировки анализатора сделали метод ПИА привлекательным и полезным в океанографических исследованиях. Поэтому большинство методик определения ионов аммония в речной и морской водах проводятся в условиях ПИА.

Успешное применение ПИА для определения ионов аммония известно и в пищевой промышленности, например, для анализа нефильтрованного пива [34]. В основе методики лежит реакция Бертло: после введения пробы в поток щелочного раствора ионы аммония переходят в форму аммиака, который диффундирует через газопроницаемую мембрану в поглотительный раствор, содержащий салицилат и нитропруссид натрия. Далее раствор смешивается с раствором дихлоризоциануратa, и происходит образование индофенольного комплекса. Важными параметрами, которые оказывают влияние на чувствительность и воспроизводимость определения ионов аммония являются температура, скорости каждого потока, концентрации реагентов и потока поглотительного раствора, длина реакционной спирали и объем образца. Линейная градуировочная зависимость наблюдалась в диапазоне концентраций ионов аммония от 0,1 до 40 мг/л. Предел обнаружения – 0,05 мг/л, производительность – 11 проб в час.

Помимо проточно-инжекционного анализа высокий интерес представляют схемы последовательного инжекционного анализа и мультикоммутационные (MSFIA, MCFIA), разработанные сравнительно недавно. В случае с SIA используется одна жидкостная линия, по которой с помощью реверсивного насоса движется поток растворов попеременно в двух противоположных направлениях [54]. Универсальность, экономия реагентов, компьютерный контроль и надежность являются основными преимуществами этого подхода. Схемы мультикоммутационных систем также управляются с помощью компьютеров и имеют те же преимущества, что и SIA, однако стоит отметить возможность их миниатюризации, а значит и большей мобильности. Наличие работ [43, 55 – 57] свидетельствует о важности этих методов в осуществлении мониторинга водных сред на предмет содержания в них ионов аммония.

Существенное отличие в наличии реакционной емкости (**РЕ**) имеет циклический инжекционный анализ, который предполагает строгое воспроизведение всех стадий анализа: отбор аликвотной пробы, пробоподготовку, добавление реагентов, перемешивание до установления равновесия в системе и измерение аналитического сигнала [54]. Кроме того, при необходимости возможно включений дополнительных операций, таких как концентрирование и/или термостатирование.

В [28] предложена методика циклического инжекционного определения ионов аммония (Рисунок 1). Реакционная емкость, используемая для осуществления аналитической реакции, конструктивно была объединена с потенциометрической ячейкой для детектирования аналита по изменению pH поглощающего раствора. При этом были рассмотрены две схемы коммутации реакционной емкости с потенциометрической ячейкой (**ПЯ**) (Рисунок 1). Первая схема ЦИА предполагала непосредственный перенос образующегося в щелочном растворе пробы аммиака газом-экстрагентом (атмосферным воздухом) из реакционной емкости (3) в потенциометрическую ячейку (4) через соединительную трубку (т), а вторая схема – через газопроницаемую мембрану (м) из пористого политетрафторэтилена, помещенную на стыке корпусов РЕ и ПЯ, изготовленных из полиэтилена. Градуировочная зависимость линейна в диапазоне концентраций ионов аммония от 5 до 2000 мкг/л. Производительность в выбранных оптимальных условиях выделения и концентрирования ионов аммония в форме аммиака составила 7 определений в час.

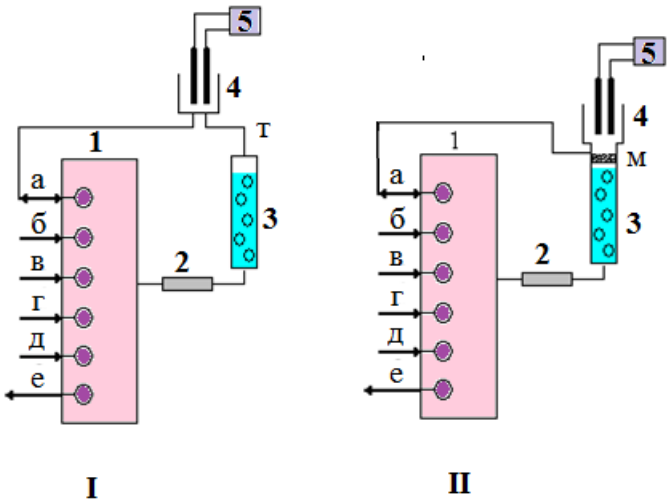


Рисунок 1. Схема ЦИА для определения ионов аммония в воде [28]: 1 – кран-переключатель (положения: а, б, в, г, д, е); 2 – реверсивный перистальтический насос; 3 – реакционная емкость; 4 – электрохимическая ячейка; 5 – потенциометрическая ячейка; т – соединительная трубка; м – газопроницаемая мембрана. Линии подачи: а – дистиллированной воды; б – пробы; в – NaOH; г – KCl; д – газа-носителя; е – сброс.

Особое внимание уделяется проточному спектрофотометрическому определению ионов аммония с использованием кислотно-основных индикаторов [55, 56, 58 – 60]. Выделение аммиака осуществляется методом **газовой диффузии (ГД)**, который обеспечивает высокую селективность и чувствительность, нашел широкое применение при определении летучих соединений [61]. Методы основаны на том, что выделенный в результате щелочного гидролиза аммиак диффундирует через газопроницаемые мембраны (полипропилен, политетрафторэтилен) в поток поглотительного раствора кислотно-основного индикатора, после чего следует фотометрическое детектирование изменения его окраски (Рисунок 2).

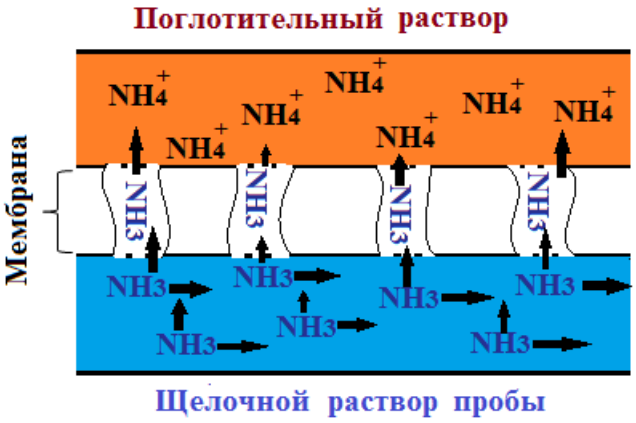


Рисунок 2. Схема газовой диффузии через микропористую мембрану.

Поглощенный аммиак определяют спектрофотометрически [62], потенциометрически [63, 64], флуориметрически [65 – 67] или кондуктометрически [37, 57].

Кроме того, детектирование может осуществляться методом ионной хроматографии (**ИХ**). В этом случае выделенный в процессе гидролиза аммиак диффундирует через поры мембраны в поглотительный раствор кислоты, в качестве которой авторы [37] использовали соляную кислоту, а авторы [38] – метансульфоновую (**МСК**). После этого анализируемый раствор вводится в хроматографическую колонку. Метод ИХ дает возможность совместного определения аммиака и аминов, однако имеет существенные недостатки, такие как низкая производительность вследствие дополнительной стадии хроматографического разделения, а также сложность комплектации схемы проточного анализа.

Характеристическими признаками любого мембранного метода являются: тип применяемых в нем мембран и движущая сила процесса переноса вещества через мембраны [68]. В подавляющем большинстве примеров применения мембранных методов в аналитической химии наиболее предпочтительным является вариант газодиффузионного выделения через инертные к выделяемым веществам пористые или непористые гидрофобные полимерные мембраны [69]. Среди пористых мембран, применяемых для газодиффузионного разделения веществ, наибольшее распространение нашли мембраны из политетрафторэтилена [70, 71] и полипропилена [72]. Материалом непористых мембран чаще всего

служит силиконовая резина [71]. Так, в работе [62] было проведено сравнение различных типов мембран по эффективности газопереноса при проточно-инжекционном определении ионов аммония в водных растворах. Экспериментально было подтверждено, что политетрафторэтиленовая (**ПТФЭ**) мембрана обладает наилучшими транспортными характеристиками, по сравнению с мембранами из полипропилена (Millipore и Celdard).

Следует отметить, что с развитием метода определения ионов аммония на основе кислотно-основных индикаторов, изменился и состав поглотительного раствора. Более ранние работы свидетельствуют об использовании одного из индикаторов: крезолового красного, тимолового синего или бромтимолового синего (**БТС**), в то время как в более поздних работах в качестве поглотительного раствора используется смесь индикаторов.

Так, в работе 1983 года [58] в качестве индикатора использовался бромтимоловый синий (pH = 6,5). Был достигнут ПО = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ г/л при скорости потока раствора щелочи и принимающего раствора 0,7 мл/мин, а максимальная производительность анализа – 100 определений в час. Определения проводились при 620 нм в условиях ПИА. Более поздняя работа [56] была посвящена определению ионов аммония по той же спектрофотометрической методике, но в условиях SIA. ПО составил $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ г/л, производительность – 20 определений в час (каждый цикл учитывает время переключения крана, изменение направления потока).

В работе 2007 г. [73] в качестве кислотно-основного индикатора рассмотрена смесь красителей: тимолового голубого и крезолового красного, обеспечивающая большую чувствительность по сравнению с одним красителем, при этом измерения оптических плотностей индикаторного раствора проводились при 577 нм.

Было замечено, что использование смеси индикаторов приводит к большей контрастности реакции, а значит, и чувствительности метода в целом.

Авторами работы [74] были проанализированы проточные спектрофотометрические методики определения ионов аммония в водных средах.

Авторы отмечают, что большинство публикаций посвящено определению ионов аммония с помощью реакции Бертло (Таблица 1) и газовой диффузии (Таблица 2).

Таблица 1. Аналитические характеристики проточных спектрофотометрических методик определения ионов аммония, основанных на реакции Бертло.

Реагент	**Метод определения**	**ПО, мкМ**	**Диапазон определяемых концентраций, мкМ**	**Производительность, определений/час**	**Объект анализа**	**Литература**
Фенолят натрия	НПА	0,12	< 40	90	Морская вода	[51]
	НПА	0,005	<1	30	Морская вода	[49]
	ПИА	<278	278-4444	40	Водные объекты	[75]
	ПИА	1,4	<107	-	Водные объекты	[76]
	SIA	0,0035	<0,428	3	Морская вода	[77]
Салицилат натрия	ПИА	<35,7	35,7-214	36	Водные объекты	[78]
α-нафтол	ПИА	0,72	<222	26	Водные объекты	[79]

Таблица 2. Аналитические характеристики проточных методик определения ионов аммония с использованием газовой диффузии.

Поглотительный раствор	**Метод определения**	**ПО, мкМ**	**Диапазон определяемых концентраций, мкМ**	**Производительность, определений/час**	**Объект анализа**	**Литература**
БТС	ПИА	1	< 100	100	Воды каналов	[58]
	ПИА	0,2	1-50	30	Морская вода	[64]

	SIA	3	222	28	Водные объекты	[56]
	MCFIA	1	2,8-55,6	20	Речная, морская вода	[55]
Феноловый красный	ПИА	0,05	<10	60	Океаническая вода	[60]
HCl	ПИА-КЭ	0,02	<2	0чень низкая	Водные объекты	[37]
МСК	ПИА-КЭ	0,03	<1	0чень низкая	Морская вода	[38]

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что индофенольная реакция широко используется в неравновесных методах анализа (ПИА, SIA и др.), однако возможность применения этой реакции в условиях равновесного ЦИА ранее не была изучена.

Учитывая данные таблицы 2, можно сделать вывод, что наиболее производительными являются спектрофотометрические методы на основе кислотно-основных индикаторов. Кроме того, эти методы обладают высокой чувствительностью, что делает их лидерами в области проточных методов анализа с газодиффузионным разделением.

Разработаны проточные методики и с флуориметрическим типом детектирования. Одна из известных методик основана на реакции между ионами аммония с ортофталевым альдегидом в щелочной среде в присутствии сильного восстановителя (например, 2-меркаптоэтанола [80] или сульфита натрия). Продукт реакции интенсивно флуоресцирует. Этот метод может быть использован как для определения ионов аммония, так и аминокислот. Было замечено, что использование сульфита натрия в качестве восстановителя снижает чувствительность метода к аминокислотам, тем самым делая метод более селективным к ионам аммония [81]. Флуориметрический метод широко используется в проточных анализаторах для определения ионов аммония в речной

и морской воде [39]. На основе этих проточных анализаторов были разработаны судовые анализаторы, которые могут выполнять измерения практически в режиме реального времени, с высокой производительностью – 3600 проб/час [82]. Авторы сообщают, что введение формальдегида в раствор восстановителя увеличивает чувствительность метода и стабилизирует раствор реагентов, а также способствует устранению мешающего влияние аминов и аминокислот.

В [74] приведена таблица сравнения ПО и диапазонов концентраций различных проточных методов с флуориметрическим типом детектирования (Таблица 3).

Из таблицы 3 видно, что флуориметрические методы являются высокочувствительными и обладают высокой производительностью. Однако его существенным недостатком является токсичность реагента ортофталевого альдегида. Кроме того, разработанные проточные анализаторы пригодны только для анализа водных сред.

Таблица 3. Аналитические характеристики проточных методик определения ионов аммония с флуориметрическим типом детектирования.

Восстановитель	**Метод определения**	**ПО, мкМ**	**Диапазон определяемых концентраций, мкМ**	**Производительность, определений/час**	**Объект анализа**	**Литература**
2-меркаптоэтанол	ПИА-ГД	~1	>2	30	Речная, морская вода	[66]
	ПИА-ГД	~1	-	18	Морская вода	[67]
Сульфит-ион	НПА	7	<12	40	Речная, морская вода	[39]
	ПИА-ГД	7	<4	30	Морская вода	[65]

	ПИА	30	<50	9	Водные объекты	[40]
	ПИА	1,1	<0,6	8	Морская вода	[82]
	ПИА	<5	<25	12	Морская вода	[83]
	SIA	1000	<20	120	Речная, морская вода	[84]
	SIA	60	<20	>100	Речная, морская вода	[85]
	MPFS	13/210	<1/16	32	Морская вода	[86]

Первопорация также представляет большой интерес в области разделения и концентрирования легколетучих аналитов. Её отличие от метода газовой диффузии состоит в том, что в первопорационной ячейке не происходит прямого контакта исследуемого образца с мембраной, что исключает возможность её загрязнения компонентами пробы. Таким образом, выделенный аналит находится в воздушном пространстве над поверхностью пробы и из него, проникая через поры мембраны, попадает в поглотительный раствор. Метод нашел широкое применения для определения ионов аммония в различных водных объектах в присутствии разных мешающих веществ [87].

В [88] предложен безмембранный вариант реализации газовой диффузии в условиях проточного анализа (Рисунок 3). В данном случае ячейка состоит из двух параллельных каналов, по одному из которых движется исходный (донорный) раствор, а по второму – поглотительный (акцепторный). Эти каналы разделены тонкой стенкой, обеспечивающей разделение растворов и образование воздушного пространства над их поверхностями. Сверху конструкция герметично

закрыта крышкой. Таким образом, выделенный аналит из донорного раствора поглощается акцепторным, после чего с помощью детектора измеряется аналитический сигнал.

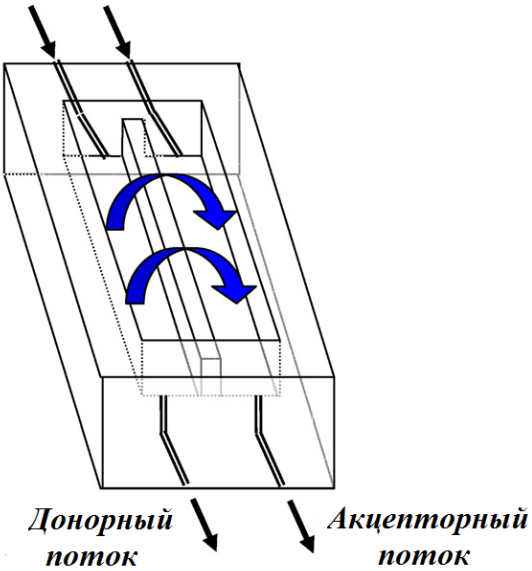


Рисунок 3. Схема ячейки безмембранной газовой диффузии [88].

В работе [89] безмембранная газовая диффузия была применена для определения аммиака в сточных и речных водах. Анализ осуществлялся в условиях многошприцевого проточно-инжекционного анализа со спектрофотометрическим детектированием на основе кислотно-основного индикатора. Разработанная методика позволила проводить определение ионов аммония без предварительной фильтрации образцов, что значительно сократило время пробоподготовки. Кроме того, авторы отметили увеличение чувствительности в связи с отсутствием мембраны, затрудняющей процесс транспортировки аммиака к поглотительному раствору.

Для разделения и концентрирования ионов аммония авторы работы [90] предложили использовать **жидкостную микроэкстракцию в каплю (ЖМЭ)** поглотительного раствора с последующим спектрофотометрическим определением выделенного аналита. Предложенная методика заключается в экстракции ионного ассоциата, образованного между индофенольным комплексом, полученным по реакции Бертло, и аммонийной солью тетрабутиламмоний бромида в микрокаплю (50 мкл) органического растворителя,

в качестве которого был выбран хлороформ. Дальнейшее разделение органической фазы от водной осуществлялось путем центрифугирования в течение 1 минуты. К достоинствам данного метода стоит отнести возможность определения низких концентраций ионов аммония за счет достижения относительно больших коэффициентов концентрирования. Однако микроконцентрирование в каплю экстрагента не избавляет от мешающего влияния матрицы раствора пробы при проведении реакции Бертло. Недостатком является и токсичность хлороформа. Разработанная методика была применена для определения ионов аммония в природных водах.

Еще один вариант жидкостной экстракции получил интенсивное развитие за последние годы – мицеллярная экстракция (**МЭ**) фазами неионогенных поверхностно-активных веществ (**НПАВ**). Мицеллярно-экстракционное концентрирование (**МЭК**) основывается на фазовом расслоении водных растворов НПАВ при температуре помутнения (Тп) [91]. Преимущество этих методов в высоких коэффициентах концентрирования микрокомпонентов проб, возможность выделения и разделения веществ различной природы, в том числе заряженных форм, удобство сочетания с разными физико-химическими методами анализа [92 – 94]. В [95] предложена методика МЭ ионов аммония из водных проб с последующим спектрофотометрическим детектированием. В качестве ПАВ авторы предложили использовать смесь НПАВ (Тритон Х-114) и катионогенного ПАВ (цетилтриметиламмоний бромида (**ЦТАБ**)), присутствие ЦТАБ увеличивает эффективность экстракции полярных органических веществ. Согласно этой методике проба помещалась в пробирку объемом 10 мл, к ней добавляли смешанный раствор фенолята и нитропруссида натрия, перемешивали в течение 30 сек, затем приливали смешанный раствор гипохлорита и гидроксида натрия и снова перемешивали 30 сек, после чего раствор разбавляли деионизовонной водой и термостатировали при температуре 37 °С в течение 15 мин. По завершении образования индофенольного комплекса к раствору приливали смешанный раствор ПАВ и центрифугировали 10 мин. После этого раствор охлаждали и проводили разделение фаз. Выделенный раствор насыщенного ПАВ разбавляли

этиловым спиртом до объема 0,5 мл и помещали в кювету спектрофотометрического детектора, где при λ = 650 нм измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения (смесь реагентов). Было замечено мешающее влияние Hg^{2+}, которое устранили введением в пробу ЭДТА. Предложенный метод обладает высокой селективностью и чувствительностью, низкой стоимостью аппаратуры. Недостатками данной методики являются использование токсичного фенолята натрия и низкая производительность.

Устранить влияние состава пробы на результаты спектрофотометрического определения ионов аммония можно путем включения в схему анализа **парофазной микроэкстракции (ПФМЭ)**, которая позволяет выделять летучий аналит из пробы в жидкую фазу, которая максимально соответствует по составу условиям дальнейшего определения аналита (Рисунок 4).

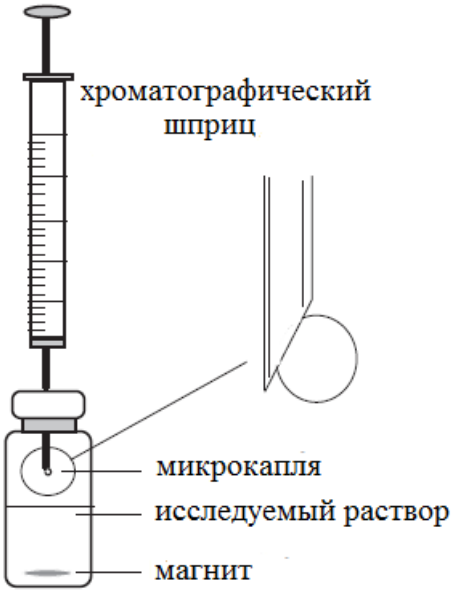


Рисунок 4. Схема установки парофазной микроэкстракции.

В этом случае капля растворителя помещается не в жидкость, а находится над поверхностью, и примеси концентрируются из паровой фазы [96]. Широкое применение этот метод нашел для концентрирования веществ, обладающих высокой летучестью. Используемый экстрагент должен иметь сравнительно высокую температуру кипения во избежание его заметного испарения в паровую фазу в процессе экстракции.

Авторами S. Liu и P. K. Dasgupta была показана возможность применения экстракции в микрокаплю летучих аналитов из газообразных сред [97, 98]. Для этого газообразную пробу продували через камеру с каплей подходящего поглотительного раствора, в качестве которого авторы использовали серную кислоту, при этом летучий аналит концентрировался в каплю. Таким образом, пропуская большие объемы пробы, можно добиться очень низких ПО. Для определения аммиака в воздухе была разработана схема SIA с предварительным концентрированием в каплю.

В [31] предложена методика определения ионов аммония в крови, морской воде и молоке методом капиллярного электрофореза с предварительной парофазной микроэкстракцией в каплю. Согласно этой методике 4 мл пробы помещались в виалу объемом 10 мл, к ним добавляли 1 мл буферного раствора (pH = 12), герметично закрывали. После этого мембрану виалы прокалывали иглой микрошприца и выдавливали 5 мкл поглотительного раствора, в качестве которого авторы предложили использовать смесь фосфорной кислоты и дигидрофосфата калия. После 15 мин концентрирования каплю отбирали обратно в микрошприц и анализировали её содержимое в условиях капиллярного электрофореза. Для улучшения воспроизводимости результатов в качестве внутреннего стандарта использовали ионы K^+, которые совместимы с поглотительной фазой, обладают химической стабильностью и достаточной подвижностью. Учитывая тот факт, что разделение K^+ и NH_4^+ затруднено вследствие их одинаковой электрофоретической подвижности в нейтральной и кислой среде, 18-краун-6 эфир добавляли в поток электролита. Краун эфир уменьшал подвижность ионов K^+ без существенных изменений во времени миграции для ионов аммония. Таким образом, в качестве электролита авторы использовали раствор нейтрализованного имидазола и уксусной кислоты (pH = 4,3) с добавлением 18-краун-6 эфира. Методика обеспечивает довольно высокую чувствительность (ПО = 27 мкг/л), а парофазная микроэкстракция в каплю позволяет избавиться от мешающего влияния многокомпонентных матриц биологических жидкостей.

Применение твердофазной экстракции (**ТФЭ**) для определения ионов аммония в водных средах также представляется возможным [99, 100]. ТФЭ ионов аммония основана на образовании гидрофобных ион-парных ассоциатов между индофенольным комплексом и катионогенных ПАВ и их сорбции на твердофазном фильтре [101 – 103] или колонке с силикагелем с октадецил-группами [104]. После сорбции ион-парный ассоциат элюируют небольшим объемом растворителя. Существенным недостатком такого подхода является длительность стадии образования ассоциатов – 60 мин [101], что объясняется кинетически замедленной реакцией образования индофенольного комплекса. Для ускорения этой стадии авторы [102 - 104] использовали нитропруссид натрия в качестве катализатора. В [90] авторы отказались от использования нитропруссида натрия и проводили хромогенную реакцию с 1-нафтолом и дихлороизоциануратом натрия. На следующем этапе для образования ион-парных ассоциатов, к окрашенному раствору добавляли диметилтетрадецилфенилметиламмоний хлорид, после этого смесь отфильтровывали с помощью политетрафторэтиленового мембранного фильтра. На заключительном этапе ион-парный ассоциат был элюирован с фильтра раствором ацетонитрила и его оптическая плотность измерена при 725 нм. Мешающее влияние ионов Al^{3+}, Mg^{2+} и Fe^{3+} было устранено предварительным введением в пробу раствора ЭДТА. Методика обладает довольно высокой чувствительностью и экспрессностью (Таблица 4), однако с учетом развития направления «зеленой химии» использование высокотоксичных веществ делает её менее привлекательной.

Ещё одним интересным подходом для решения проблемы разделения и концентрирования ионов аммония является совмещение парофазного выделения аналита с его последующей дериватизацией. В этом случае [105] ионы аммония переводятся в форму летучего аммиака путем добавления гидроксида натрия к жидкой пробе в закрытом сосуде при нагревании и перемешивании (Рисунок 5). Выделенный аммиак поглощался поглотительным раствором (в качестве которого была использована смесь о-фтальдегида (**ОФД**) и сульфита натрия) с

образованием изоиндольного прозводного. При этом экстракция аммиака проходила в режиме динамичного движения поршня шприца, после чего содержимое шприца инжектировалось непосредственно в жидкостной хроматограф с флуоресцентным детектором (**ЖХ-ФЛД**). Несомненными преимуществами такого подхода являются экспрессность и отсутствие влияния матрицы пробы.

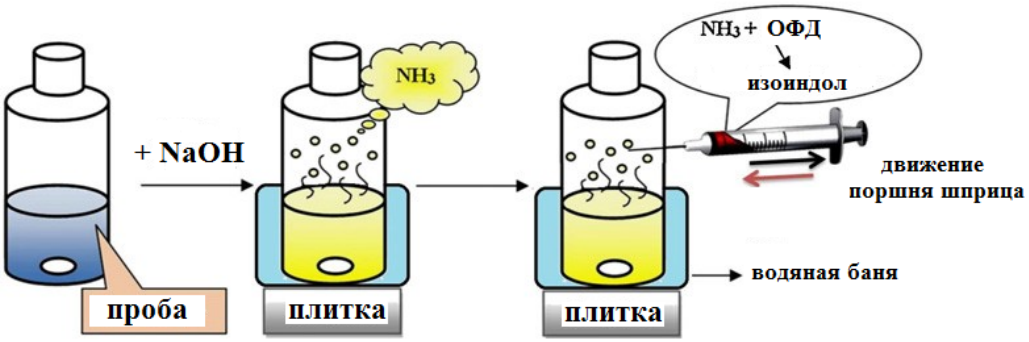


Рисунок 5. Схема парофазного выделения и дериватизации ионов аммония [105].

В таблице 4 представлены аналитические характеристики методик, включающие различные методы разделения и концентрирования ионов аммония.

Таблица 4. Сравнение аналитических характеристик методик с разными видами разделения и концентрирования.

Метод концентрирования	**Метод определения**	**ПО (мкг/л)**	**Линейный диапазон концентраций, мкг/л**	**RSD, %**	**Время анализа, мин**	**Ссылка**
ТФЭ	UV–vis	2,5	10–160	3,0	8-10	100
МЭК	UV–vis	1	2–125	2,8	~ 30	95
ЖМЭ	UV–vis	5	20–700	7,6	~34	90
ПФМЭ	КЭ-UV	27	90–1800	5,3–7,5	~ 20	31
ПФ выделение + дериватизация	ЖХ-ФЛД	5,6	10,6 – 169,7	3,8 – 6,6	12-14	105

Из приведенных данных (Таблица 4) видно, что с помощью МЭК удалось достичь высокой чувствительности методики определения ионов аммония, однако, производительность остается на низком уровне. ПФМЭ в каплю

позволяет добиться лучшей производительности, уменьшить расход реагентов, а также позволяет проводить детектирование различными методами, в том числе и в условиях проточного анализа. Использование ЖХ-ФЛД значительно сокращает время анализа, однако, применение этого метода для массовых анализов в мобильных лабораториях осложнено его дорогой стоимостью и трудоемкостью.

Стоит отметить, что несмотря на большое количество работ, посвященных определению ионов аммония, основная масса исследований направлена на изучение и развитие методов их разделения/выделения, концентрирования и определения в жидких и газовых средах, и лишь незначительная часть уделяется изучению проблемы определения ионов аммония в твердофазных образцах. Так, в [106] описывается методика определения ионов аммония в почвах с использованием микродиффузионной ячейки (Рисунок 6). Согласно предложенной схеме анализа, сернокислый экстракт почвы помещался во внешнюю полость ячейки, тогда как в её центр помещался поглотительный раствор 1 % борной кислоты, после этого к экстракту пробы добавляли оксид магния и выделенный аммоний поглощался раствором борной кислоты. На заключительном этапе титриметрическим методом устанавливали содержание ионов аммония в пробе.

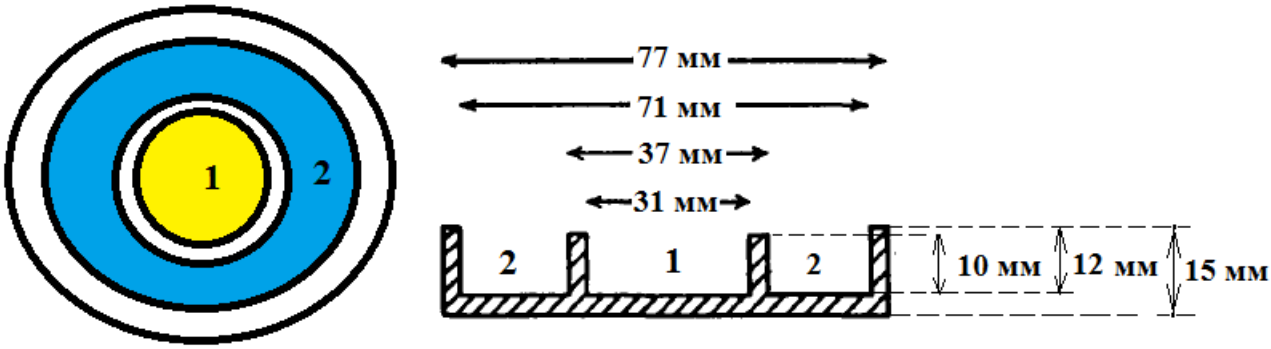


Рисунок 6. Схема микродиффузионной ячейки для определения ионов аммония в экстрактах почв [106].

В [22] разработана спектрофотометрическая методика, основанная на широко известной реакции Бертло, в которой фенольное производное (в данном случае, салицилат натрия) образует индофенол в присутствии аммиака и гипохлорита под действием катализатора нитропруссида натрия в щелочной

среде. Предварительная стадия экстракции из почвы растворимого аммонийного азота в раствор KCl занимает 2 часа, после чего водная фракция отделяется методом центрифугирования и проводится хромогенная реакция. Мешающее влияние Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} и Fe^{3+} устраняется добавлением в вытяжку цитрата натрия.

В настоящее время на территории РФ определения ионов аммония в почвах производятся по ГОСТ Р. 53219-2008 [107], методика которого совпадает с вышеописанной [22].

Современных публикаций, посвященным определению аммония в иных твердофазных объектах, в проанализированной литературе найдено не было. Таким образом, задача разработки методик определения ионов аммония в бетонах и бетонных смесях остается актуальной и значимой на сегодняшний день.

1.4. Методы определения карбамида

Количественное определение карбамида является важной задачей для таких областей как клиническая диагностика, мониторинг окружающей среды, пищевая промышленность.

Методы определения карбамида условно можно разделить на *прямые* и *косвенные* [108]. К прямым относятся методы, не требующие предварительного разложения карбамида до ионов аммония, в то время как косвенные в обязательном порядке включают эту стадию.

Большое число публикаций посвящено определению мочевины в биологических жидкостях, в основе которых лежат **ферментативные** методы [20, 109 – 113]. Эти методы определения мочевины называются также уреазными, так как в них в качестве реактива используется фермент уреаза. Для уреазы мочевина является единственным физиологическим субстратом, поэтому уреазные методы высокоспецифичны, они предполагают гидролиз мочевины с помощью фермента до ионов аммония:

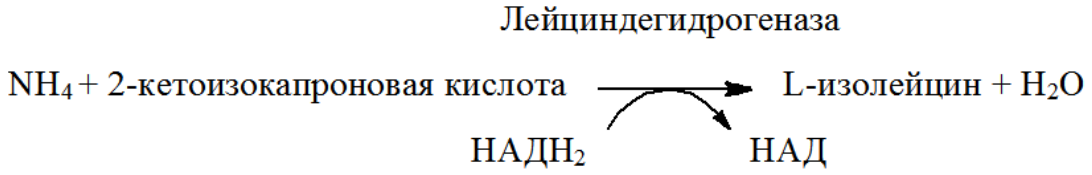
$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow 2\ NH_4^+ + CO_2,$$

с последующим определением последних различными методами.

Так, авторы [20] для детектирования ионов аммония используют метод Бертло. Анализ проводится следующим образом: к раствору, содержащему мочевину добавляют уреазу и термостатируют 10 минут при 37 ºС; затем к раствору добавляют хромогенные реагенты и термостатируют 15 минут при 27 ºС, после этого проводят спектрофотометрическое определение при 630 нм относительно дистиллированной воды. Окраска получаемого раствора устойчива в течение 24 часов. При проведении анализа авторы рекомендуют ограничить попадание света для защиты образующегося соединения. Достоинствами данной методики является высокая селективность и точность. К недостаткам можно отнести многостадийность анализа.

В работе [114] в качестве фермента также используют уреазу, однако определение ионов аммония после гидролиза предлагают проводить с помощью реактива Несслера. Методика позволяет определять 5 – 20 мг/л карбамида в пересчете на азот в природных и сточных водах.

В [110] предлагается кинетический подход для определения мочевины в биологических жидкостях с использованием фермента лейциндегидрогеназы. На первом этапе, для устранения мешающего влияния присутствующих в матрице ионов аммония перед уреазным разложением мочевины в пробу добавляли 2-кетоизокапроновую кислоту и кофермент НАДН$_2$, в результате чего образовывался L-изолейцин.



При этом скорость реакции окисления НАДН$_2$ до НАД напрямую зависит от содержания ионов аммония.

На втором этапе в пробу добавляли уреазу, а затем проводили аналогичное определение. Содержание карбамида определяли по разнице скоростей окисления НАДН$_2$ до НАД, регистрируемых автоматическим анализатором. Максимальная скорость реакции наблюдается в щелочной среде (pH = 8,75) с использованием

достаточно концентрированных растворов 2-кетоизокапроновой кислоты (С = 10 ммоль/л) и при использовании уреазы с активностью 70 Ku/л. Стандартное отклонение по данной методике составляет 0,86 %, что говорит о хорошей воспроизводимости. Предел обнаружения 0,06 ммоль/л. Данная методика имеет преимущество перед другими ферментативными методиками, так как позволяет учесть содержание ионов аммония изначально присутствующих в пробе.

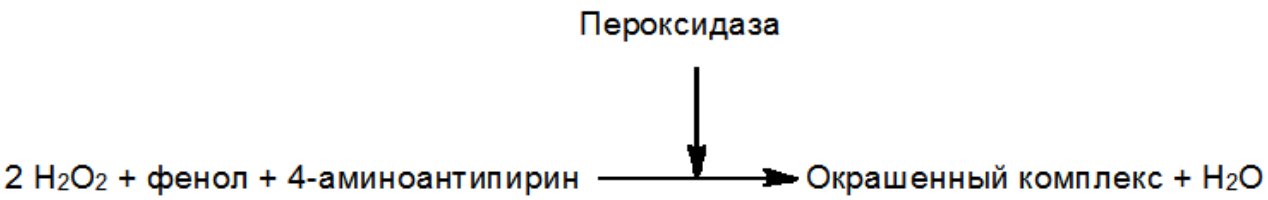
Авторами [113] была предложена методика, в которой аммиак, образующийся при гидролизе мочевины, реагирует с глутаматом при участии аденозинтрифосфата (**АТФ**) в присутствии глутаминсинтетазы. Образующийся при этом аденозиндифосфат (**АДФ**) определяют с помощью пируваткиназы и пируватоксидазы. При этом образуется пероксид водорода, который на заключительной стадии реагирует с фенолом и 4-аминоантипирином с образованием окрашенного комплекса. Величину поглощения комплекса измеряют спектрофотометрически. Схема трансформации мочевины выглядит следующим образом:

$$CO(NH_2)_2 + \text{уреаза} \rightarrow 2\ NH_4^+$$

$$2NH_4^+ + 2\ \text{глютаминовая кислота} + 2\ \text{АТФ} \xrightarrow{\text{Глутаминсинтетаза}} 2\ \text{АДФ} + \text{глутамин} + 2\ \text{Фн}$$

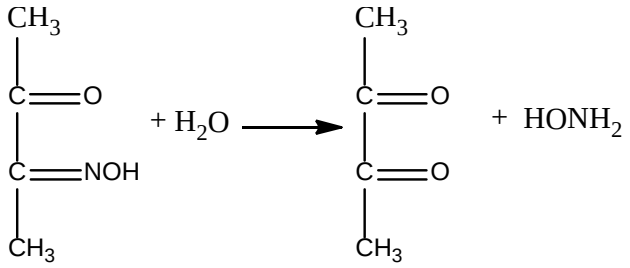
$$2\ \text{АДФ} + 2\ \text{фосфоэнолпируват} \xrightarrow{\text{Пируваткиназа}} 2\ \text{пируват} + 2\ \text{АТФ}$$

$$2\ \text{пируват} + 2H_2PO_4 + 2O_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Пируватоксидаза}} 2\ \text{ацетил фосфат} + 2CO_2 + 2H_2O_2$$

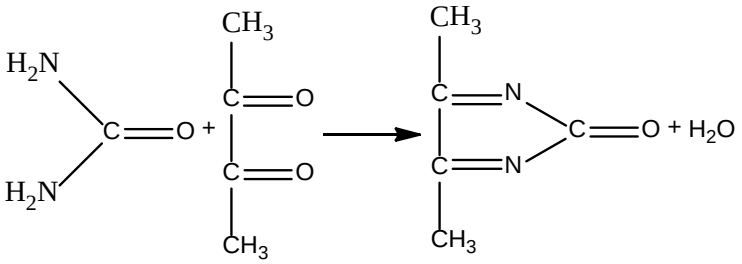


Пробу, содержащую мочевину, смешивают с раствором реагента и выдерживают в течение 15 минут при 37 ºС. После чего измеряют поглощение при 550 нм относительно холостой пробы. Стандартное отклонение по данной методике составило 3 %, а предел обнаружения – 2 ммоль/л. Недостатком данной методики перед другими ферментативными является использование большого количества реактивов.

Автором статьи [115] была предложена методика **флуориметрического** определения мочевины в моче. Методика основывается на взаимодействии мочевины с диацетилмонооксимом в кислой среде. Получаемый по реакции продукт флуоресцирует при 410 и 525 нм.



Диацетилмонооксим Диацетил Гидроксиламин



Мочевина Диацетил Диазин

Анализ проводится следующим образом. К пробе, содержащей раствор мочевины, добавляют растворы серной кислоты и диацетилмонооксима. Смесь термостатируют на водяной бане в течение 40 минут, после чего проводят флуориметрическое определение аналита относительно дистиллированной воды.

Флуоресценция при 525 нм наблюдается только при избытке реагента, а флуоресценция при 410 нм дает пропорциональные результаты только при небольшом содержание мочевины. Предел обнаружения данной методики порядка нескольких нмоль, что делает данную методику достаточно чувствительной. Авторы также установили, что интенсивность флуоресценции зависит от температуры. С увеличением температуры скорость образования продуктов при 525 нм заметно возрастает. Рекомендованной температурой для проведения реакции является 100 ºС и время 40 минут. Мешающее влияние оказывают соединения типа RNHCO(S)NR'R", где R – водород или простой алифатический радикал, R' – водород, простой алифатический радикал или фенильная группа, а R" – менее сложный радикал, чем фенильная группа. Основной недостаток этой методики — светочувствительность комплекса и быстрое снижение интенсивности флуоресценции, что частично устраняется введением в реакцию тиосемикарбазида и ионов железа [116]. Другим недостатком является токсичность реактивов, используемых для проведения данной реакции.

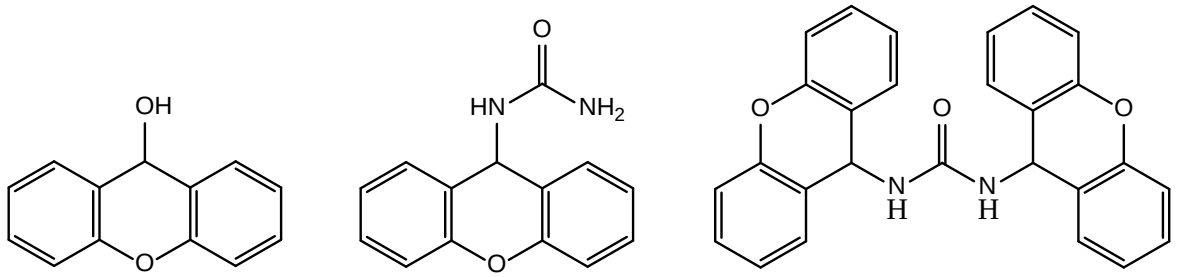
Авторами [117] было проведено сравнение методик **фотометрического** определения карбамида в морской воде, предложенных в [118] и [119]. В основах работ использовалась реакция карбамида с диацетилмонооксимом в кислой среде в присутствие хлорида железа (III) и тиосемикарбазида. Авторами [118] было предложено проводить эту фотометрическую реакцию при 85 ºС в течение 20 минут, охлаждать 5 мин и измерять оптическую плотность при 520 нм. Было отмечено, что для обеспечения воспроизводимости результатов необходимо строго соблюдать время нагревания и охлаждения. Однако авторы [119] внесли свои изменения, проводя фотометрическую реакцию при комнатной температуре, в темном помещении в течение трех дней. Максимальное значение оптической плотности наблюдалось примерно через 72 часа и оставалось постоянным еще в течение 48 часов при температуре 22 ºС. В этом случае не требуется строгое соблюдение условий проведения реакции. Сравнивая результаты определения карбамида при комнатной температуре (72 часа) и при температуре 85 ºС (25 мин)

авторы не получили значительных расхождений, значения стандартного отклонения составили 1,6 % и 2,0 % соответственно, что говорит о хорошей воспроизводимости обеих методик. Недостаток методик – длительное время проведения анализа, что ограничивает возможности использования метода.

Известно большое количество публикаций, посвященных **прямому спектрофотометрическому** определению карбамида с использованием реактива Эрлиха (п-диметиламинобензальдегида) [120 – 124]. Так, авторами [125] предложена методика, основанная на взаимодействии мочевины цельной крови с реактивом Эрлиха в кислой среде. Отфильтрованный раствор пробы смешивают с реагентом и разбавляют дистиллированной водой. Через 10 минут измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 420 нм относительно холостой пробы. Также авторами было показано, что для увеличения точности определения мочевины измерение оптической плотности следует проводить при 435 нм. При этом анализ можно проводить, не используя холостую пробу, так как реагент не поглощает свет при заданной длине волны. Предел обнаружения методики – 2 мг/л. Мешающее влияние оказывают амины, амиды и сульфаниламиды. Достоинствами данной методики являются экспрессность, высокая точность, отсутствие в необходимости применения дорогостоящего оборудования.

Применение жидкостной хроматографии (**ЖХ**), особенно в варианте её высокого разрешения (**ЖХВР**) представляет особый интерес в целях определения мочевины в биологических жидкостях, фармацевтических препаратах и косметической продукции [126 – 130]. Однако, как отмечают авторы [131], широкого практического применения разработанные методики не нашли в связи со сложностью выполнения эксперимента, а в некоторых случаях недостаточной чувствительностью. Авторами [132] была разработана ЖХВР методика определения карбамида в алкогольных напитках с более простой и быстрой ручной процедурой дериватизации. Для этого пробу разбавляли этиловым спиртом, и смешивали с ксантгидролом (Рисунок 7 А), растворенным в пропиловом спирте, и добавляли соляную кислоту для создания кислой среды, в которой протекала реакция образования ксантилмочевины (Рисунок 7 Б) и

диксантилмочевины (Рисунок 7 В) в течении 5 мин. Выбранные условия позволили избежать образовании осадка, о котором сообщалось в более ранних работах [133, 134], таким образом, после дериватизации раствор напрямую инжектировался в колонку хроматографа с флуоресцентным детектором (возбуждение при 233 нм, эмиссия при 600 нм).



А **Б** **В**

Рисунок 7. Структурные формулы ксантгидрола (**А**), ксантилмочевины (**Б**), диксантилмочевины (**В**).

Взяв за основу предложенный способ дериватизации, авторы [131] предложили свой вариант ЖХВР с флуориметрическим типом детектирования для определения карбамида в винах и моче. В работе были пересмотрены оптимальные длины волн возбуждения и излучения и выбраны 213 и 308 нм, соответственно. Кроме того, авторы объяснили причину отсутствия осадка в процессе дериватизации преобладанием продукта реакции ксантилмочевины, проведя для этого масс-спектрометрический анализ полученного дериватизата. Разработанная методика обладает высокой чувствительностью (ПО = 0,003 мг/л) и экспрессностью (время удерживания – 2 мин). Процедура пробоподготовки (дериватизации) была осуществлена в автоматизированном режиме ЖХВР (autosampler), что привело к снижению расхода пробы и трудозатрат, а также повысило воспроизводимость результатов. Единственным недостатком методики является использование дорогостоящей аппаратуры.

Для определения карбамида в жидкостях используются те же **проточные методы**, что и для определения ионов аммония с различными способами детектирования: спектрофотометрическим [111, 135, 136], электрохимическим

[111, 137], флуориметрическим [138], и хемолюминесцентным [139, 140]. Проточные методы анализа также можно классифицировать на методы прямого и косвенного анализа [108]. Как уже отмечалось, отличие косвенных методов анализа от прямых заключается в предварительном разложении мочевины до CO_2 и NH_3 уреазным методом, путем добавления в поток пробы раствора фермента уреазы. Таким образом, определение карбамида осложнено дополнительной стадией его гидролиза, что снижает производительность проточного анализа.

На том же принципе разложения карбамида до аммиака основан автоматический электрохимический чип [141]. Чип имеет размер 20 × 15 мм и включает следующие компоненты (Рисунок 8): смесительный канал, разделенный на два проточных канала; инжекционный и смесительный клапаны, основанные на эффекте электросмачивания; линия задержки для регулирования времени перемешивания; pH регулятор и датчик аммиака. Когда стандартный раствор карбамида заполняет проточный канал 1 (Рисунок 9 А), смесительный клапан открывается и по проточному каналу 2 подается раствор уреазы (Рисунок 9 Б), заполняя вторую половину смесительного канала. Время, необходимое для смешивания растворов (Рисунок 9 В), определяется линией задержки, которая связана с электродом (1) смесительного клапана (Рисунок 9 Г) и составляет примерно 200 с. По истечении необходимого времени для перемешивания инжекционный клапан в конце смесительной канала автоматически открывается и раствор попадает в отдел pH регулятора (2) (Рисунок 9 Д и Е), где pH доводится до необходимого значения 12 автоматически. После этого выделенный аммиак регистрируется с помощью датчика – хлорсеребряного электрода. Определение концентрации карбамида производится путем пересчета разницы потенциалов pH-индикаторного электрода с момента ввода растворов карбамида и уреазы до момента определения аммиака. Линейная зависимость между потенциалом и логарифмом концентрации карбамида наблюдалась в широком диапазоне концентраций. Отсутствие программного обеспечения и миниатюризация анализа делают этот подход привлекательным. Однако недостатками такой системы

являются сложность изготовления чипа и использование массива электродов, что делает анализ дорогостоящим.

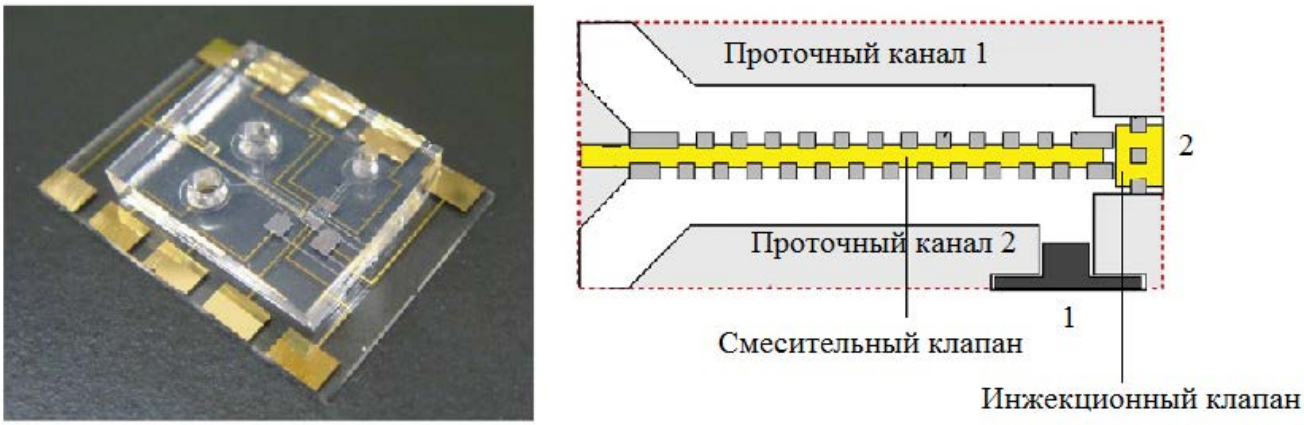


Рисунок 8. Электрохимический чип для определения карбамида.

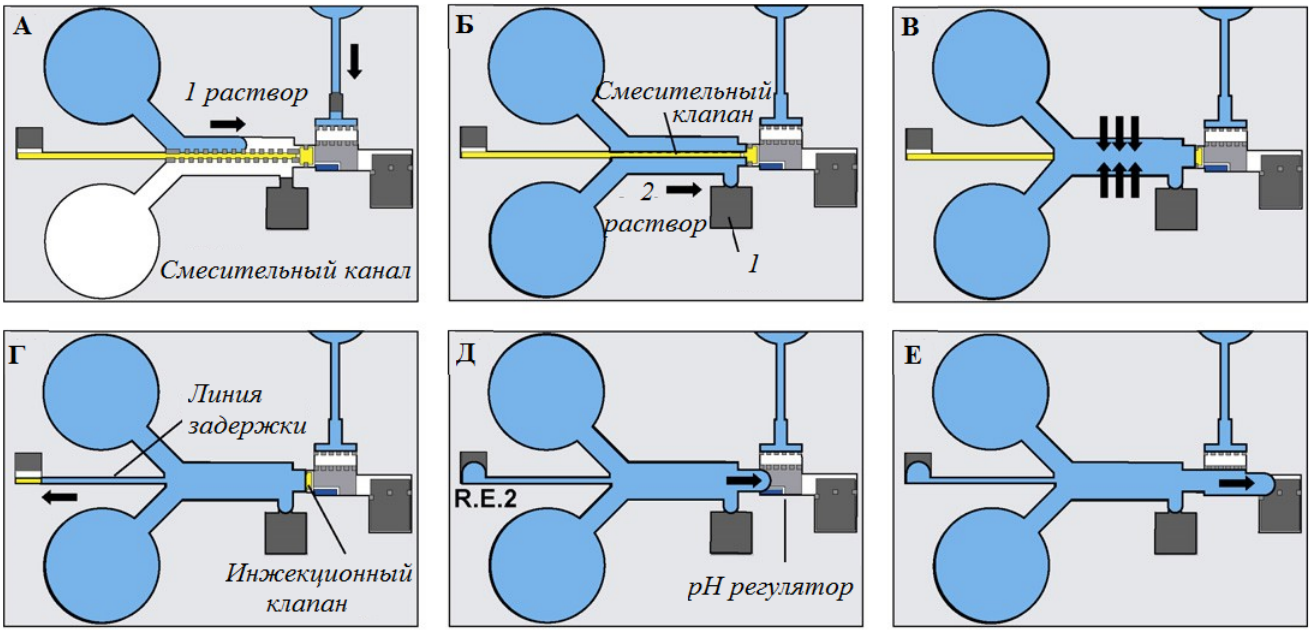


Рисунок 9. Схема анализа определения карбамида с помощью автоматического электрохимического чипа.

1.5. Тест-методы

Одна из важнейших тенденций развития аналитической химии в последнее время – перемещение химического анализа из лабораторий к тем местам, где находится анализируемый объект [142].

Анализ «на месте» («on site») имеет много достоинств: экономия времени и средств на доставку проб в лабораторию и на сам лабораторный анализ; снижение требований к квалификации исполнителя, поскольку используются более простые средства анализа; но главное – что часто анализ в стационарной лаборатории вообще невыполним или не имеет никакого смысла, поскольку, например, изменяются формы существования компонентов. Анализ «на месте» осуществляется почти или точно в режиме реального времени; это позволяет без промедления начать действия по устранению источников и/или последствий происшествий, не дожидаясь проведения анализа в лаборатории и соответствующих лабораторных данных [142].

При анализе «на месте» можно выделить, по крайней мере, четыре группы средств анализа [143]:

Передвижные лаборатории – на автомобилях, катерах, самолетах и т.д. В этом случае применяются обычные лабораторные методы и приборы, для которых стараются решить проблемы сетевого питания с помощью применения аккумуляторов и батарей, а также сделать их более устойчивыми к вибрации и пыли.

Портативные переносные аналитические приборы (на батареях) чаще монофункциональные, то есть предназначенные для определения одного вещества. В этих приборах методика обычно "зашита" в конструкции и не меняется, иногда не требуется отбор пробы. Однако в последнее время активно ведется разработка и переносных многофункциональных приборов.

Системы химических сенсоров – датчики небольшого размера, помещаемые в анализируемую среду. Датчик непрерывно и обратимо регистрирует содержание какого-либо одного компонента этой среды. Принцип и методика анализа заложены в техническом решении сенсора. Химические сенсоры перспективны как чувствительные элементы систем внелабораторной диагностики, контроля и регулирования. Подобие такой системы применяется на космических кораблях.

Средства для экспресс-тестов – простых и относительно дешевых приемов обнаружения и определения веществ, не требующих существенной подготовки пробы, сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования, лабораторных условий и квалифицированного персонала.

Общий принцип почти всех химических тест-методов – это использование аналитических реакций и реагентов в условиях и в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта. Реагенты и различные добавки используют в виде заранее приготовленных растворов или иммобилизованными на твердом носителе – бумаге, силикагеле, пенополиуретане и т.д. В качестве средств для тест-методов химического анализа могут быть использованы индикаторные бумаги, индикаторные порошки и трубки, таблетки и другое [142].

По принципу действия тест-методы можно разделить на химические, биохимические и биологические. Биохимические включают ферментные и иммунологические, биологические основаны на использовании микроорганизмов, насекомых и даже еще более высокоорганизованных организмов [143].

Тест-методы позволяют проводить широкий скрининг проб, например, объектов окружающей среды. Пробы, давшие положительный результат, отделяются от тех, что показали отсутствие компонента. В случае образцов, для которых результат был положительным, предполагается в случае необходимости и более глубокое изучение, в том числе в лаборатории с использованием дорогостоящих приборов. Другая область использования – контроль технологических процессов; иногда достаточно оценить близость контролируемой концентрации к предельной, причем это надо делать быстро и непосредственно у технологического агрегата. Лабильные, меняющие свои свойства пробы часто вообще бессмысленно доставлять в лабораторию, их надо быстро оценивать на месте [142].

При создании тест-методов необходимо ориентироваться на их реальную потребность, в этом случае чувствительность может отойти на последний план, что исключено при создании методик лабораторного анализа.

Тест-методы могут быть незаменимыми в критических ситуациях, когда потеря времени может стоить жизней, например, при определении состава воздуха, воды, почвы после промышленной катастрофы.

Для тестирования воды и жидких сред можно выделить следующие средства [142]:

1. Бумажные полоски и их аналоги [144 – 148].
2. Индикаторные порошки [149, 150].
3. Таблетки и подобные им формы [151, 152].
4. Индикаторные трубки [153 – 161].
5. Обычные ампулы и капельницы [162].
6. Самонаполняющиеся ампулы [163, 164].
7. Наборы для титрования.

Основными требованиями, предъявляемыми к тест-системам, являются: предпочтительнее ошибочное «да», чем ошибочное «нет»; экспрессность определения; минимальное число операций или простота использования; контрастность реакции.

Благодаря своей относительной дешевизне и простоте визуальные методы детектирования остаются самыми распространенными среди методов детектирования, применяемых в анализе «на месте». Они используются как для качественного анализа, так и полуколичественного, и количественного. К визуальным методам можно отнести цветометрию и колориметрический способ детектирования. В основе этих методов лежит цветная реакция.

Основными требованиями, предъявляемыми к реакциям, используемых в тест-методах, являются следующие: селективность; достаточно высокая чувствительность; высокая контрастность и высокая скорость цветового перехода; возможность ввести реагенты в формы, пригодные для использования; устойчивость реагентов при хранении; устойчивость аналитического эффекта во времени [142].

Для **тест-определения ионов аммония** в жидкостях применяют метод Несслера и индофенольный метод (Таблица 5) [142].

Таблица 5. Тест-системы определения ионов аммония.

Реагент	**Диапазон определяемых концентраций, мг/л**	**Способ определения**
Реактив Несслера	10 – 400	Тест-полосы QUANTOFIX
8-гидроксихинолин, нитропруссид натрия, $CaOCl_2$	2 – 20	Оценка интенсивности окраски индикаторных бумаг
	0,5 – 20	Оценка интенсивности окраски анализируемой жидкости после внесения индикаторных бумаг
Тимол, хлорамин	0,2 – 3	Система VISOCOLOR ECO
Салициловая кислота, хлорамин	0,2 – 10	Система VISOCOLOR
	0,02 – 0,5	Система VISOCOLOR HE
	0,025 – 10	Системы Aquamerck, Aquaquant, Microquant

В основе **тест-определения карбамида** лежит гидролиз мочевины с помощью ферментов до ионов аммония с последующим определением последних фотометрическими или ферментативными методами [165].

Точность, чувствительность и селективность тест-методов весьма различны и зависят от природы аналитического сигнала и способа его регистрации, типа тест-средства и формы использования тест-реагентов, способов осуществления определения, а также специфики анализируемого объекта. Так, например, воспроизводимость визуальных измерений при использовании цветных реакций для анализа растворов характеризуется погрешностями в 10 – 50 %, тогда как при применении индикаторных трубок погрешности значительно меньше: 5 – 25 % [166].

Методология **скрининг-анализа** заключается в быстрой обработке большого числа проб при относительной дешевизне обследования, простоте эксперимента, не требующем большой квалификации исполнителя [142]. При таком обследовании возможны два результата: положительный и отрицательный.

Причем, отрицательный результат является правильным и окончательным, в то время как положительный требует дополнительного проведения экспериментов.

Под химическим сенсором обычно понимают небольшого размера, иногда просто миниатюрный датчик, помещенный в анализируемую среду, который непрерывно и обратимо регистрирует содержание какого-либо одного компонента этой среды [142].

Модифицированные различными реагентами тест-средства, предназначенные для аналитических целей, могут быть классифицированы по способу иммобилизации, по типу модификатора и по типу носителя.

Примерами модификаторов могут быть органические и неорганические реагенты. Из носителей чаще всего применяют ионообменные смолы, целлюлозу, пенополиуретаны, поливинилхлоридные мембраны, высокодисперсные силикагели – кремнеземы и ксерогели. Существуют различные способы иммобилизации аналитического реагента на носителе: иммобилизация за счет физической сорбции или импрегнирования; синтетический – за счет ковалентной прививки модификатора [142].

И в тест-методах, и в тест-сенсорах стараются использовать селективные реагенты, либо создают условия для селективного определения. В случае малоселективных реакций используют приемы маскирования и отделения мешающих определению элементов непосредственно на носителе. В состав пропиточных растворов, кроме реагента, вводят и маскирующие вещества. Реже их вводят непосредственно в исследуемый объект [142].

В качестве средства реализации таких модифицированных систем высокий интерес представляют *стеклянные трубки*.

Стеклянные трубки заполняют носителем с иммобилизованным на нем реагентом. Через трубку пропускают определенный объем анализируемой жидкости (это можно сделать с помощью шприца, за счет гидростатического давления или за счет капиллярных сил, опустив трубку в анализируемую жидкость). В результате взаимодействия между закрепленным реагентом и

аналитом образуется соединение, имеющее окраску, отличную от окраски слоя сорбента [142].

В [142] проанализированы работы [153 – 161], где предложено два варианта получения аналитического сигнала с использованием тест-трубок (диаметр 1 – 3 мм): 1) образование окрашенного соединения непосредственно в трубке в результате пропускания пробы через трубку, заполненную индикаторным порошком и 2) образование окрашенного соединения в растворе и затем пропускания его через трубку. Для получения индикаторных порошков в этих исследованиях были использованы нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на обращенно-фазовых силикагелях и их включение в ксерогели кремниевой кислоты.

Там же были сформулированы требования к аналитическим реагентам, пригодным для использования в методе индикаторных трубок: контрастность реакции, высокая стойкость взаимодействия с определяемым компонентом, прочное удерживание реагента и продукта реакции индикаторным порошком, чувствительность и селективность. Сделаны следующие выводы:

– уменьшение концентрации иммобилизированного реагента в индикаторном порошке приводит к увеличению чувствительности определения. В то же время происходит ухудшение контрастности зоны начиная с некоторой концентрации, индивидуальной для каждой системы;

– уменьшение внутреннего диаметра трубки в интервале 1 – 3 мм приводит к повышению чувствительности определения;

– в режиме опускания целесообразно использовать индикаторные трубки длиной 40 мм, в режиме пропускания – 70 мм;

– для обеспечения высокой точности определения время прохождения анализируемого раствора через индикаторную трубку должно в 10 – 20 раз превышать время химической реакции.

В 1981 году в США были запатентованы капиллярные трубки из стекла или пластмассы, внутрь которых помещали индикаторную полоску, пропитанную раствором уреазы и раствором индикатора (Рисунок 10) [167]. Таким образом,

мочевина из крови или её сыворотки поднималась по индикаторной полоске (3) с помощью капиллярных сил, под действием фермента (4) разлагалась на углекислый газ и аммоний, и в индикаторном слое (5) происходила идентификация последнего. Для предотвращения абсорбирования крови или её сыворотки в индикаторный слой над уреазным слоем размещали слой стеариновой кислоты и CCl_4. Индикаторные слои (5) расположены над гидрофобной зоной в различных конфигурациях в зависимости от типа анализа (количественного или полуколичественного) и разделены необработанными индикаторами слоями (6). Каждый индикаторный слой имеет свою группу красителей и соответствует определенной концентрации мочевины. Для определения мочевины в биологической жидкости, индикаторная полоска втягивается наверх, трубка опускается в раствор до отметки (2), после этого индикаторная полоска опускалась до отметки (2) и измерение проводится в течении 15 мин при 25 °С. Концентрация мочевины определяется по последнему окрашенному слою, соответствующему определенной концентрации, документально зафиксированной в инструкции по применению.

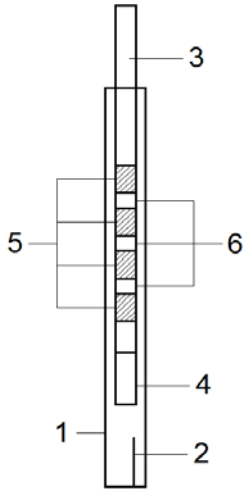


Рисунок 10. Схема капиллярной трубки: 1 – стеклянная трубка, 2 – метка погружения в раствор, 3 – индикаторная полоска, 4 – слой фермента, 5 – индикаторные слои, 6 – необработанные реагентом слои.

В настоящее время известно большое количество биосенсоров для определения карбамида в биологических объектах, таких как: слюна, кровь,

сыворотка крови, моча и молоко [146 – 148, 168 – 176]. Все эти биосенсоры объединяет тот факт, что определение карбамида происходит косвенно, т.е. предварительно карбамид расщепляют с помощью фермента уреазы. В [177] приведены примеры различных способов иммобилизации фермента на поверхность носителя, а также предложена новая акрильная микросфера, полученная путем фотополимеризации с привитием сукцинамидой функциональной группы, с помощью которой уреаза была иммобилизована на поверхность микросферы. Также на предложенном носителе был иммобилизован хромоионофор, по изменению pH которого определяли содержание карбамида в биологической жидкости. ПО метода составил 9,97 мкМ.

Авторы [178] обобщили сведения по всем этим биосенсорам, их методикам аналитическим характеристикам и способам иммобилизации реагентов. Биосенсоры обладают такими важными качествами как простота, надежность и экспрессность, кроме того они обеспечивают низкие ПО. Время отклика этих сенсоров составляет 10 с – 20 мин. Стоит отметить, что эти сенсоры были разработаны для определения мочевины в слюне [179], крови [180 – 182], сыворотке крови [183, 184], моче [185, 186] и молоке [187 – 190], и никогда ранее не применялись для твердофазных объектов.

1.6. Заключение

В литературном обзоре были рассмотрены возможные причины выделения аммиака из бетонных стен новостроек. Основной версией является использование противоморозных добавок, содержащих карбамид и аммонийные соли, в осенне-зимний период для улучшения технических характеристик бетонной смеси. Таким образом, для предотвращения изложенной проблемы в сфере строительства необходимо разработать методики определения ионов аммония и карбамида.

Вследствие того, что срок годности бетонных смесей ограничен 1 – 2 часами, возникает необходимость проведения их химического контроля

непосредственно на строительных площадках при времени анализа не более 10 мин.

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. Метод определения ионов аммония, основанный на реакции Бертло, обладает высокой чувствительностью, кроме того, замена фенолята натрия на салицилат натрия позволяет избежать работы с высокотоксичным реагентом. Экспрессная реакция образования комплекса карбамида с п-диметиламинобензальдегидом представляет интерес в изучении возможности её использования для определения карбамида в бетонах и бетонных смесях. Учитывая отсутствие кинетических ограничений, реакция образования основания Шиффа может быть рассмотрена для создания индикаторных трубок, предназначенных для скрининг-анализа бетонных смесей по показателю содержания в них карбамида.

Лабораторный контроль качества бетонов по показателям содержания в них карбамида и ионов аммония необходим для осуществления поиска источников выделения аммиака из бетонных стен новых домов, построенных по технологии монолитного строительства. С учетом необходимости выполнения массовых анализов, общим решением проблемы является разработка проточных методик.

Парофазная микроэкстракция и мембранная газовая диффузия являются наиболее удобными и эффективными методами выделения и концентрирования ионов аммония в условиях проточного анализа. Включение в схему анализа операции предварительного выделения в каплю позволяет выделить определяемое вещество из анализируемого раствора в среду, которая не мешает его дальнейшему определению. Кроме того, данный метод не требует дорогостоящего аналитического оборудования. Использование мембранной газовой диффузии позволяет проводить определение ионов аммония с помощью кислотно-основного индикатора, что приведет к увеличению производительности.

Глава 2. Методика экспериментальных исследований

2.1. Средства измерений, оборудование и реактивы

1. Спектрофотометр «UVmini–1240» (Shimadzu, Япония), спектральный диапазон от 190 до 1100 нм.
2. Электронные весы «Pioneer PA-214C» (Ohaus, США), 2-ой класс точности, предел взвешивания 210 г, дискретность 0,1 мг.
3. Экспериментальная система циклического инжекционного анализа, включающая парофазную микроэкстракцию, была смонтирована с использованием двух шестиходовых соленоидных кранов (Cole-Parmer, США), перистальтического насоса «MasterFlex L/STM» (Cole-Parmer, США) (скорость потока от 0,5 до 5 мл/мин), шприцевого насоса (Cavro XLP 6000, Tecan, США), полипропиленового резервуара (виала объемом 2 мл), помещенного в ультразвуковую ванну «УЗВ-1,3» (Сапфир, Россия. Рабочая частота – 35 кГц. Потребляемая мощность – 180 Вт, мощность генератора – 50 Вт, мощность нагревателя – 130 Вт. Температурный диапазон от +15 °С до +70 °С. Точность поддержания температуры ± 1 °С) и реакционной ёмкости (стеклянная трубка с воронкообразным входом в нижней части, высота – 20 мм, внутренний диаметр – 10 мм), помещенной в циркуляционный термостат (LOIP, Россия. Температурный диапазон 20 – 100 °С. Точность поддержания температуры ± 1 °С). Система в качестве детектора оснащена оптоволоконным спектрофотометром (источник видимого света «LS-1» и спектрометр «USB 4000», Ocean Optics Inc., США), снабжённым проточной кюветой «FIA-Z-SMA-50-TEF» (FIAlab®, США, длина оптического пути – 50 мм). Коммутация отдельных узлов аэрогидравлической схемы обеспечивалась трубками из политетрафторэтилена (внутренний диаметр – 0,5 мм). Проточный анализатор управлялся автоматически с помощью персонального компьютера.

4. Прибор высокоэффективного капиллярного электрофореза, оснащенный УФ - детектором «CAPEL-103 RT» (Люмекс, Россия) с кварцевым капилляром (внутренний диаметр – 75 мкм, эффективная длина – 50 см, общая длина – 60 см).

5. Экспериментальная система проточно-инжекционного анализа, включающая газодиффузионное выделение аналита была смонтирована с использованием перистальтического насоса (VS4-10R-Midi, Watson-Marlow); газодиффузионной ячейки с мембранным фильтром Durapore (диаметр пор – 0,22 мкм); спектрофотометра (Novaspec II, Amersham, выбранная длина волны – 580 нм), оснащенным проточной кюветой (Starna, Великобритания, длина оптического пути – 10 мм, объем раствора – 0,6 мл); стеклянным резервуаром (виала объемом 1 мл), помещенным в ультразвуковую ванну PS-20 3,2 л (UNISONICS, Австралия, Рабочая частота – 50 кГц. Потребляемая мощность – 120 Вт, мощность генератора – 50 Вт, мощность нагревателя – 200 Вт). Система управлялась с помощью ПК с программным обеспечением LabVIEW 8.5 (National Instruments, США). Передача данных осуществлена с помощью интерфейса NI USB-6009 (National Instruments, США). Коммутация отдельных узлов системы обеспечивалась силиконовыми трубками (Tygon®) и трубками из политетрафторэтилена (внутренний диаметр – 0,8 мм).

6. Экспериментальная система циклического инжекционного анализа для определения карбамида была смонтирована с использованием шестиходового соленоидного крана (Cole-Parmer, США), перистальтического насоса «MasterFlex L/STM» (Cole-Parmer, США) (скорость потока от 0,5 до 5 мл/мин), реакционной ёмкости (стеклянная трубка с воронкообразным входом в нижней части, высота – 35 мм, внутренний диаметр – 10 мм). Система в качестве детектора оснащена оптоволоконным спектрофотометром (источник видимого света «LS-1» и спектрометр «USB 4000», Ocean Optics Inc., США), снабжённым проточной кюветой «FIA-Z-SMA-50-TEF» (FIAlab®, США, длина оптического пути – 50 мм). Коммутация отдельных узлов аэрогидравлической схемы обеспечивалась трубками из политетрафторэтилена (внутренний диаметр – 0,5 мм). Проточный анализатор управлялся автоматически с помощью персонального компьютера.

7. Спектрофотометр Shimadzu UV-3600 с приставкой интегрирующей сферы (спектральный диапазон 240 – 800 нм).

8. Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим детектором (GC-MS-QP2010Ultra, Shimadzu, Japan). Капиллярная колонка RTX-5 MS (5 % дифенил- и 94 % диметилполисилоксана, 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм).

9. Иономер И-500 (Аквилон, Россия), оснащенный стеклянным и хлорсеребряным электродом.

10. Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 200 и 500 мл (ГОСТ 1770-74).

11. Химические стаканы вместимостью 5, 50, 100 и 500 мл (ГОСТ 25336).

12. Автоматические одноканальные дозаторы Ленпипет переменного объема, 0,1 – 1, 1 – 5 мл, 5 – 10 мл (Thermo Fisher Scientific).

13. Картриджи для фильтрования. Одноразовые картриджи представляют собой полипропиленовые шприцы вместимостью 10 мл с последовательно вложенными в них бумажным фильтром «красная лента» и вискозной ватой (слой 10 мм).

14. Газодиффузионная ячейка (**ГДЯ**) (Рисунок 11). Ячейка состоит из двух одинаковых по размеру камер (Perspex), диаметром 60 мм каждая, соединенных между собой стальным держателем. Форма донорной и акцепторной камер представляют собой эллипс с малой и большой осями 5 и 30 мм соответственно. Разделяет камеры поливинилиденфторидная мембрана (толщина – 0,1 мм, диаметр пор – 0,22 мкм).

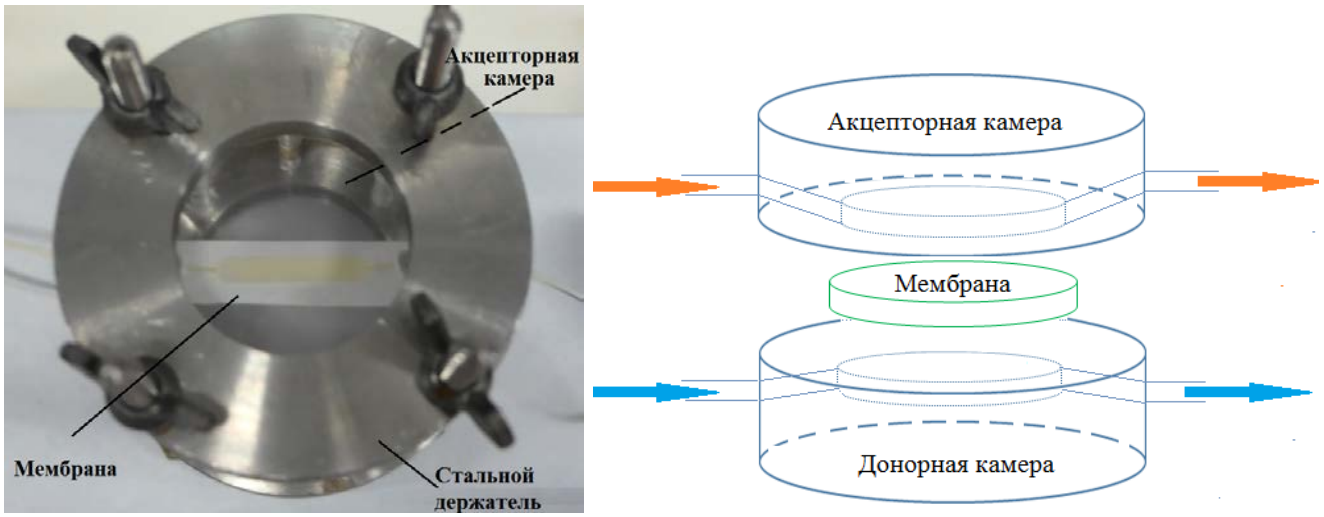


Рисунок 11. Газодиффузионная мембрана. Слева – фото: вид сверху. Справа – схема.

15. Индикаторные трубки для определения карбамида в бетонных смесях представляют собой стеклянные трубки (высота – 30 мм, диаметр – 5 мм) с тремя слоями: первый 2 мм слой – ватный фильтр, второй 3 мм слой силохрома С-120, с иммобилизированными на нем аскорбиновой кислотой (**АК**) и иодидом калия ([АК] = 0,03 г/г носителя, [KI] = 0,01 г/г носителя) предназначен для устранения мешающего влияния примесных веществ; третий 5 мм слой силохрома С-120, с иммобилизированным на нем п-диметиламинобензальдегидом (концентрация – 0,013 г/г носителя), является индикаторным.

16. Циркуляционный термостат (LOIP, Россия, Санкт-Петербург).

17. Центрифуга (SIGMA 2-6, 4000 об/мин, Германия).

18. Шкаф сушильный (ЛОИП, Россия).

19. Сито с диаметром отверстий 5 мм.

20. Чашка Петри стеклянная (ГОСТ 23932-90).

21. Шприцы одноразовые 5 и 10 мл (SFM Hospital Products GmbH, Германия).

22. Шприц хроматографический 10 мкл.

23. Перемешивающее устройство (LOIP LS-120 шейкер).

24. Ступка с пестиком.

При выполнении экспериментальной части работы использовали следующие реактивы:

1. Деионизованная вода.

2. Хлорид аммония (х.ч.) по ГОСТ 3773-72.

3. Гидроксид натрия (ч.д.а.) по ГОСТ 2263-79.

4. Салицилат натрия (ч.д.а.) по ГОСТ 17628-72.

5. Нитропруссид натрия (ч.д.а.) по ГОСТ 4218-77.

6. Гипохлорит натрия по (ч.д.а.) по ГОСТ11086-76.

7. Карбамид (ч.д.а.) по ГОСТ 6691-77.

8. п-Диметиламинобензальдегид (имп.,Sigma-Aldrich).

9. Кислота соляная (х.ч.) по ГОСТ 3118-77.

10. Кислота аскорбиновая (х.ч.) по ГОСТ 4815-76.

11. Фосфорная кислота (х.ч.) по ГОСТ 6552-80.

12. Кислота серная (имп., Scharlau).
13. Оксид алюминия (Alusorb A 0,75; Alusorb N 200 и Alusorb A 200).
14. Силикагели (5/40, L 100/40, L 100/160 и L 100/250).
15. Силикагели с алкильными группами (Silasorb C 2 и Silasorb C 18).
16. Силохром С-120 ($d_п$ = 40 – 45 нм).
17. Метиламин солянокислый (имп., Sigma-Aldrich)
18. Этиламин солянокислый (имп., Sigma-Aldrich).
19. Крезоловый красный (имп., Sigma-Aldrich) .
20. Тимоловый синий (имп., Sigma-Aldrich).

2.2. Приготовление растворов и модельных образцов

Приготовление 0,1 г/л раствора ионов аммония

0,0297 г NH_4Cl помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем колбы до метки 0,1 М раствором соляной кислоты. Рабочие растворы готовили ежедневно последовательным разбавлением 0,1 г/л раствора ионов аммония.

Приготовление 1 г/л раствора карбамида

0,05 г карбамида помещали в колбу вместимостью 50 мл и доводили до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение месяца. Рабочие растворы готовили последовательным разбавлением исходного раствора деионизованной водой.

Приготовление 0,005 – 0,1 М щелочного раствора салицилата натрия

0,04 – 0,8 г салицилата натрия помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяли в 30 мл деионизованной воды, добавляли 5 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 3 недель при температуре (5 – 10) °С.

Приготовление 0,08 М раствора нитропруссида натрия

0,596 г $Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_20$ помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 3 недель при температуре (5 – 10) °С.

Приготовление смешанного щелочного раствора салицилата натрия и нитропруссида натрия

0,04 г салицилата натрия и 0,005 г нитропруссида натрия помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, растворяли в 30 мл деионизованной воды, добавляли 5 мл 0,5 М раствора гидроксида натрия и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор устойчив в течение 3 недель при температуре (5 – 10) °С.

Приготовление 0,05 М раствора гипохлорита натрия

0,05 М раствор гипохлорита натрия готовили последовательным разбавлением исходного коммерческого препарата гипохлорита натрия. Содержание активного хлора в исходном растворе гипохлорите натрия устанавливали методом йодометрии в соответствии с [191].

Приготовление 0,5 г/л раствора крезолового красного

0,05 г индикатора крезолового красного помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем колбы до метки деионизованной водой. Раствор хранили в защищенном от света месте при комнатной температуре.

Приготовление 1,5 г/л раствора индикатора тимолового синего

В стеклянном стаканчике взвешивали 0,15 г индикатора тимолового синего, добавляли к нему 5 мл этилового спирта и перемешивали до полного растворения индикатора. Раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывали стаканчик небольшими порциями деионизованной воды, доводили объем раствора в колбе до метки и тщательно перемешивали. Раствор хранили в защищенном от света месте при комнатной температуре.

Приготовление смешанного раствора индикаторов

Для приготовления смешанного раствора кислотно-основных индикаторов 10 мл 0,5 г/л раствора крезолового красного и 10 мл 1,5 г/л раствора тимолового синего и помещали в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводили объем раствора в колбе до метки деионизованной водой и тщательно перемешивали. После этого полученный раствор переносили в стеклянный стакан объемом 500 мл, опускали в него вкладыш магнитной мешалки и доводили pH смешанного

индикаторного раствора до значения 7,05 с помощью 0,1 М раствора гидроксида натрия. Раствор устойчив в течение 2 недель при хранении в защищенном от света месте.

Приготовление 100 мг/л раствора метиламина

0,0218 г $CH_3NH_2 \cdot HCl$ помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем колбы до метки 0,1 М раствором соляной кислоты. Рабочие растворы готовили ежедневно последовательным разбавлением исходного раствора.

Приготовление 100 мг/л раствора этиламина

0,0181 г $CH_3CH_2NH_2 \cdot HCl$ помещали в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводили объем колбы до метки 0,1 М раствором соляной кислоты. Рабочие растворы готовили ежедневно последовательным разбавлением исходного раствора.

Приготовление 20 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида

В стаканчик помещали 1 г п-диметиламинобензальдегида, добавляли 5 мл концентрированной соляной кислоты и перемешивали смесь до полного растворения реагента. Раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл, промывали стаканчик небольшими порциями деионизованной воды с последующим доведением объема раствора в колбе до метки.

Приготовление 4 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида в ацетоне

В стаканчик помещали 0,1 г п-диметиламинобензальдегида, добавляли 5 мл ацетона и перемешивали смесь до полного растворения реагента. Раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, промывали стаканчик небольшими порциями ацетона с последующим доведением объема раствора в колбе до метки.

Приготовление раствора экстрагента для извлечения карбамида из бетонной смеси

0,5 г аскорбиновой кислоты, 0,05 г сульфита натрия и 0,2 г KI помещали в колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки деионизованной водой.

Приготовление смешанного раствора АК и KI в ацетоне с концентрациями 10 г/л и 3 г/л соответственно

0, 25 г аскорбиновой кислоты и 0,075 г KI растворяли в 5 мл ацетона, количественно переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл, промывали стаканчик небольшими порциями ацетона с последующим доведением объема раствора в колбе до метки.

Приготовление порошка для вспомогательного слоя индикаторной трубки с содержанием АК и KI 0,03 г и 0,01 г соответственно на 1 г носителя

1,5 г силохрома С-120, помещали в чашку Петри и добавляли 5 мл смешанного раствора KI и аскорбиновой кислоты в ацетоне с концентрациями 3 г/л и 10 г/л соответственно. Выпаривание проводилось при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 15 мин.

Приготовление индикаторного порошка с содержанием п-диметиламинобензальдегида 13 мг/г носителя

Для приготовления индикаторного порошка на аналитических весах взвешивали 1,5 г силохрома С-120, помещали в чашку Петри и добавляли 5 мл 4 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида в ацетоне. Выпаривание проводилось при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 15 мин.

Приготовление модельных образцов бетона

15 г образца порошка бетона помещали в стаканчик, добавляли 15 мл 0,1 М раствора NaOH и помещали в УЗ ванну (Рабочая частота – 35 кГц. Потребляемая мощность – 180 Вт, мощность генератора – 50 Вт, температура – 60 ± 1 °С). Щелочной гидролиз пробы продолжали в течении 10 мин. Затем суспензию отфильтровывали на бумажном фильтре «красная лента» и многократно промывали порциями деионизованной воды до получения pH водного фильтрата равного 7. После этого содержимое воронки переносили на фильтре в сушильный шкаф и высушивали при температуре 110 °С до постоянной массы.

10 г подготовленного порошка бетона смешивали с 0,001 г NH_4Cl и тщательно перетирали в ступке пестиком. Концентрация ионов аммония в приготовленном образце составила 32 мг/кг. Образцы бетона с более низкими

концентрациями ионов аммония готовили растиранием в ступке смеси приготовленных образцов бетона в необходимых соотношениях.

Приготовление модельных образцов бетонной смеси

Цемент М 500, песок, щебень и водный раствор карбамида смешивали в соотношении 1 : 2,5 : 3 : 0,5 соответственно. Концентрации карбамида в растворе варьировали в диапазоне от 0,28 до 2,8 г/л, что соответствовало содержанию карбамида в бетонной смеси от 20 до 200 мг/кг.

2.3. Пробоотбор и пробоподготовка бетонных смесей и бетонов

С учетом того, что бетонные смеси представляют собой многокомпонентный гетерогенный материал, в состав которого входят щебень, цемент, песок и различные добавки, на первой стадии пробоподготовки было предложено удалять из отбираемых проб фракции с размером частиц более 5 мм (преимущественно щебень) путем их просеивания через сито, что позволило обеспечить получение воспроизводимых результатов определения карбамида и ионов аммония.

С целью выделения аналита в водную фазу для их последующего определения полученную фракцию (4 г при определении ионов аммония и 20 г при определении карбамида) встряхивали с 10 мл раствора экстрагента в течение 1 мин.

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

Для определения ионов аммония и карбамида в образцах бетона были использованы различные методы пробоподготовки: газовая диффузия, парофазная микроэкстракция и вариант жидкостной экстракции из твердофазных объектов.

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

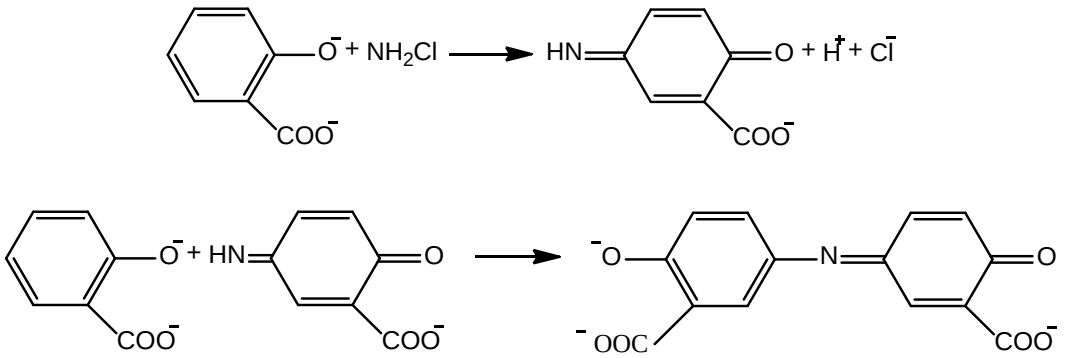
3.1. Общая схема анализа бетонных смесей

Общая схема анализа бетонных смесей включает пробоотбор бетонной смеси, извлечение аналита из пробы в водную фазу, фильтрацию экстракта путем пропускания суспензии через одноразовый картридж и проведение хромогенной реакции в полученном фильтрате с последующим измерением оптической плотности. Концентрации аналитов в пробе рассчитывались с учетом массовой доли щебня и массы пробы.

3.2. Спектрофотометрическое определение ионов аммония

Для спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях была выбрана широко известная высокочувствительная реакция образования индофенольного комплекса (λ_{max} = 660 нм, ε_{705} = 10^4 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$), которая протекает при добавлении к ионам аммония гипохлорит-ионов и салицилат-ионов:

$$NH_3 + OCl^- \longrightarrow NH_2Cl + OH^-$$



Введение в реакционную смесь нитропруссида натрия способствует более быстрому протеканию реакции образования индофенольного комплекса.

Литературные данные об условиях образования индофенольного комплекса (Таблица 6) крайне противоречивы. Поэтому было изучено влияние концентраций реагентов и pH на величину оптической плотности.

Таблица 6. Сравнение условий образования индофенольного комплекса.

Условия образования индофенольного комплекса								**Литература**
$C_7H_5O_3Na$, М	NaOH, М	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$, мМ	NaOCl, %	pH	t, °C	λ, нм	Время, мин	
0,4	0,13	0,07	1	13,1	20	652	90	[21]
0,125	0,12	0,05	0,04	13,1	20	647	120	[22]
0,075	0,06	0,8	0,04	13	37	667	30	[46]
0,04	0,15	0,05	0,04	13,1	25	660	30	[47]
0,24	0,01	4,7	0,077	12	20	660	60	[48]

Для изучения влияния концентрации реагентов к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония добавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли от 0,005 до 0,1 М; 0,05 М NaOH), 50 мкл раствора нитропруссида натрия (концентрация от 0,005 до 0,08 М) и 50 мкл раствора гипохлорита натрия (концентрация 0,005 до 0,15 М). Смешанный раствор нагревали при температуре 60 ^{0}С в течение 5 мин, охлаждали и измеряли оптическую плотность при λ = 660 нм.

Из полученных результатов видно (Рисунок 12 А, Б), что оптимальными концентрациями салицилата и нитропруссида натрия являются 0,05 и 0,04 М соответственно.

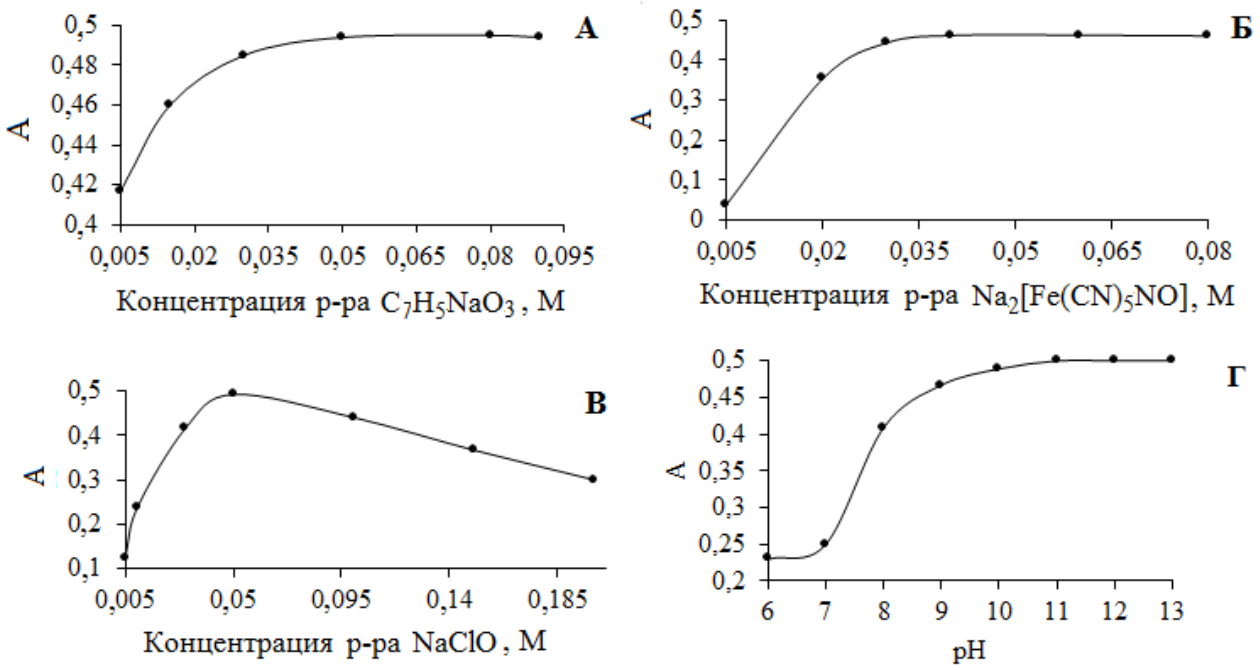


Рисунок 12. Влияние концентраций растворов салицилата натрия (**А**), нитропруссида натрия (**Б**), гипохлорита натрия (**В**) и pH (**Г**) на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+}$ = 0,04 мМ, λ = 660 нм).

При увеличении концентрации гипохлорита натрия больше 0,05 М наблюдается разрушение индофенольного комплекса (Рисунок 12 В). Для дальнейших экспериментов в качестве оптимальной была выбрана концентрация гипохлорита натрия 0,05 М, обеспечивающая максимальную оптическую плотность.

Было установлено, что эффективное образование индофенольного комплекса протекает при pH больше 11 (Рисунок 12 Г). При анализе бетонных смесей различных производителей было выявлено, что значение pH водных вытяжек находится в диапазоне от 10 до 11, поэтому раствор реагентов готовился с добавлением едкого натра.

С целью оптимизации условий образования аналитической формы было изучено влияние температуры на величину аналитического сигнала в диапазоне температур от 20 ºС до 60 ºС на стандартных растворах ионов аммония. Для этого к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли 0,05 М), 50 мкл 0,04 М раствора нитропруссида натрия и 50 мкл 0,05 М раствора гипохлорита натрия.

Полученные растворы нагревали в термостате в диапазоне температур от 20 ºС до 60 ºС в течение 4 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры. Оптические плотности полученных растворов измеряли на спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240». Как видно из полученных результатов (Рисунок 13 А), начиная с температуры 40 ºС, максимальная величина оптической плотности практически не изменяется. Поэтому температура 40 ºС была выбрана в качестве оптимальной.

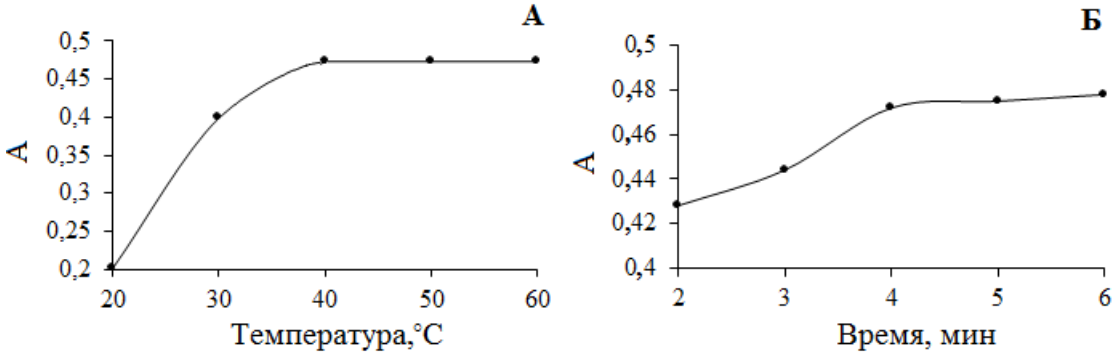


Рисунок 13. Влияние температуры (**А**) и времени термостатирования (**Б**) (t = 40 °С) на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+}$ = 0,04 мМ, λ = 660 нм).

Для определения минимального времени образования индофенольного комплекса проводили серию экспериментов при различных временах термостатирования растворов при фиксированной температуре 40 ºС. Для этого к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли 0,05 М), 50 мкл 0,04 М раствора нитропруссида натрия и 50 мкл 0,05 М раствора гипохлорита натрия. Полученные растворы нагревали в термостате при 40 ºС в течение 2 – 6 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры и измеряли их оптические плотности.

Как видно из полученных результатов (Рисунок 13 Б), минимальное время, необходимое для полного протекания фотометрической реакции, составляет 4 мин.

Найденные оптимальные условия проведения хромогенной реакции позволили сократить время реакции в 7 раз по сравнению с описанными в литературе (Таблице 6), что позволило использовать эту реакцию для экспрессного определения ионов аммония в бетонных смесях во внелабораторных условиях.

Для изучения мешающего влияния компонентов, потенциально содержащихся в бетонных смесях, проводили серию экспериментов. Для этого к 2 мл 0,04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0,1 мл раствора примесных ионов (Таблица 7) различных концентраций, 0,5 мл щелочного раствора салицилата натрия (концентрация соли 0,05 М), 50 мкл 0,04 М раствора нитропруссида натрия и 50 мкл 0,05 М раствора гипохлорита натрия. Фотометрическую реакцию проводили при 40 ºС в течение 4 мин, затем растворы охлаждали до комнатной температуры и измеряли их оптические плотности. Наличие примесного иона оказывает мешающее влияние на ход фотометрической реакции, если оптическая плотность раствора, приготовленного с добавлением раствора примесного иона, на 5 % отличается от оптической плотности раствора, в котором посторонние ионы отсутствуют. Используя полученные в результате экспериментов данные, рассчитывали фактор селективности для каждого компонента в отдельности. Фактор селективности – отношение концентрации компонента, начиная с которой аналитический сигнал изменяется более чем на 5 %, к концентрации ионов аммония в растворе.

Как видно из таблицы 7, на образование индофенольного комплекса наиболее сильное мешающее влияние оказывают ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+}. Введение в реакционную смесь ЭДТА позволило устранить мешающее влияние указанных катионов.

Таблица 7. Изучение мешающего влияния различных ионов на определение ионов аммония.

Ион [X]	Фактор селективности, $[X]/[NH_4^+]$
Mg^{2+}	1,4
Ca^{2+}	7
Fe^{3+}	7
SO_4^{2-}	>100
NO_3^-	>100

CO_3^{2-}	>100
F^-	>100

Для проведения внелабораторного спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях были оптимизированы условия извлечения ионов аммония в водную фазу. Была изучена возможность использования деионизованной воды и растворов соляной кислоты с различной концентрацией: 0,1; 0,5 и 1 М в качестве экстрагентов. Установлено, что эффективность выделения ионов аммония из проб бетонных смесей в эти экстрагенты была одинаковая. Стоит отметить, что при дальнейшей фильтрации вытяжек с применением картриджей для фильтрования могут получаться мутные коллоидные растворы, обусловленные наличием нерастворимых соединений кальция. Однако при добавлении ЭДТА (концентрация 0,05 М) в вытяжку, полученную с применением 0,1 М HCl, происходит образование истинного раствора. Поэтому в дальнейшем в качестве экстрагента использовали 0,05 М раствор ЭДТА в 0,1 М HCl.

Необходимое время перемешивания пробы с экстрагентом для извлечения ионов аммония было установлено опытным путем и составило 1 мин.

С учетом найденных условий протекания реакции Бертло была разработана методика экспрессного спектрофотометрического определения ионов аммония в строительных материалах в режиме «on site».

Схема анализа (Рисунок 14) предполагает следующие операции: 4 г отобранной по п. 2.3 пробы смешивают с 10 мл экстрагента и встряхивают в течение 1 мин. После этого приготовленную суспензию переносят в картридж для фильтрования. Суспензию фильтруют через картридж под давлением, создаваемым поршнем шприца, при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывают, после чего собирают 4 мл фильтрата и перемешивают встряхиванием. Раствор должен быть прозрачным, в противном случае операцию фильтрования повторяют. Затем 2 мл полученного фильтрата смешивают с 2 мл щелочного раствора салицилата и нитропруссида натрия (5 и 0,4 мМ соответственно), а после

с 0,1 мл 1 мМ раствором гипохлорита натрия. Полученный раствор термостатируют при температуре 40 ^{0}С в течение 4 мин, после этого охлаждают и измеряют оптическую плотность при λ = 660 нм в кювете с длиной оптического пути 10 мм относительно деионизованной воды.

Рисунок 14. Схема спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях.

Для построения градуировочной зависимости используют стандартные водные растворы ионов аммония с концентрациями 0,3; 1,0; 2; 4; 6 мг/л. Типичная градуировочная зависимость представлена на рисунке 15.

Содержание ионов аммония (X_i, мг/кг) в пробе рассчитывают с учетом массовой доли щебня по формуле:

$$X_i = \frac{C_i \cdot V(1-\alpha)}{m_i} K,$$

где m_i – масса пробы, взятой для анализа г;

K – фактор разбавления (если разбавление фильтрата не проводилось, то K = 1);

α – массовая доля щебня в бетонной смеси (0,35);

V – объем экстрагента, мл (V = 10 мл);

C_i – массовая концентрация ионов аммония в фильтрате, мг/л, рассчитываемая по градуировочной зависимости.

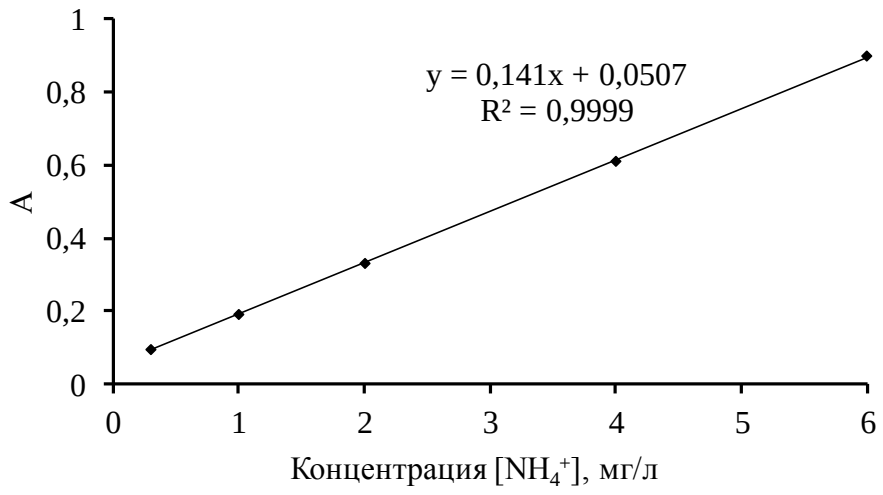


Рисунок 15. Градуировочная зависимость для определения ионов аммония в бетонных смесях.

Разработанная методика была применена для анализа бетонных смесей различных производителей непосредственно на строительных площадках г. Санкт – Петербурга. Правильность результатов разработанной методики проверялась методом «введено-найдено». Добавки раствора ионов аммония вводили непосредственно в бетонные смеси, после чего их тщательно перемешивали и проводили анализ. Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения ионов аммония удовлетворительно совпадают (Таблица 8). Разработанная спектрофотометрическая 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. Аналитические характеристики разработанной методики представлены в таблице 9.

Следует отметить, что экспрессность и достаточная чувствительность разработанной методики обеспечивает возможность осуществления эффективного контроля качества бетонных смесей по показателю содержания в них ионов аммония.

Разработанная методика была аттестована и внесена в Федеральный реестр (регистрационный номер № 01.10.03.046/01.00043/2012, свидетельство в приложении 5) и используется в настоящее время строительными компаниями

Санкт-Петербурга для проведения контроля качества бетонных смесей на строительных площадках.

Таблица 8. 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 ± 0,02
	0,50	0,79 ± 0,03
2	0	0,34 ± 0,02
	0,50	0,85 ± 0,03
3	0	0,22 ± 0,02
	0,50	0,74 ± 0,03
4	0	0,56 ± 0,03
	0,5	1,10 ± 0,04
5	0	0,45 ± 0,02
	0,5	0,98 ± 0,03

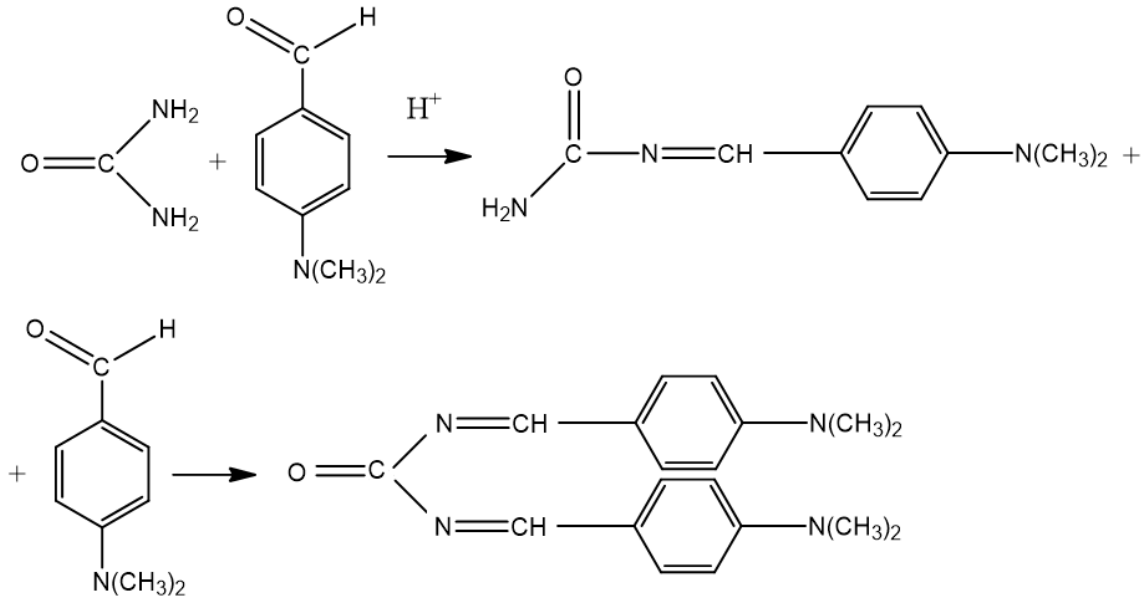
Таблица 9. Аналитические характеристики разработанной методики определения ионов аммония в бетонных смесях.

Параметр	
Масса пробы, г	4
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,5 – 10
Коэффициент корреляции	0,9999
Предел обнаружения, мг/кг	0,1
Границы относительной погрешности (P = 0,95), ± δ, %	25
Время анализа, мин	10

3.3. Спектрофотометрическое определение карбамида

Для спектрофотометрического определения карбамида в бетонных смесях была выбрана реакция образования основания Шиффа, обеспечивающая возможность экспрессного определения аналита, что является важным требованием при анализе такого рода объектов.

В работе [192] была изучена стехиометрия взаимодействия карбамида с п-диметиламинобензальдегидом методом молярных отношений. Авторы замечают, что в растворе могут происходить взаимодействия веществ как в соотношении 1:1, так и 1:2.



При исследовании проб бетонов, отобранных из помещений, в которых было обнаружено выделение аммиака, было установлено, что водные вытяжки всех проб вступают в реакцию с п-диметиламинобензальдегидом с образованием окрашенного основания Шиффа.

Для этого 10 г порошка бетона встряхивали с 20 мл деионизованной воды на перемешивающем устройстве в течение 5 мин. После этого полученную суспензию отфильтровывали через бумажный фильтр «красная лента». Из полученного фильтрата отбирали аликвотную пробу 2 мл и добавляли к ней 2 мл 20 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида. Спектр поглощения продуктов взаимодействия п-диметиламинобензальдегида с вытяжкой бетона снимали на

спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240» относительно холостой пробы (2 мл деионизованной воды и 2 мл 20 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида).

На рисунке 16 представлены спектры поглощения растворов, полученных при добавлении к водной вытяжке бетона (кривая 1) и раствору карбамида (кривая 2) солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида. Из полученных спектров видно, что их максимумы поглощения при 415 и 435 нм совпадают, что подтверждает возможность применения реакции образования основания Шиффа для определения карбамида в бетоне и бетонных смесях.

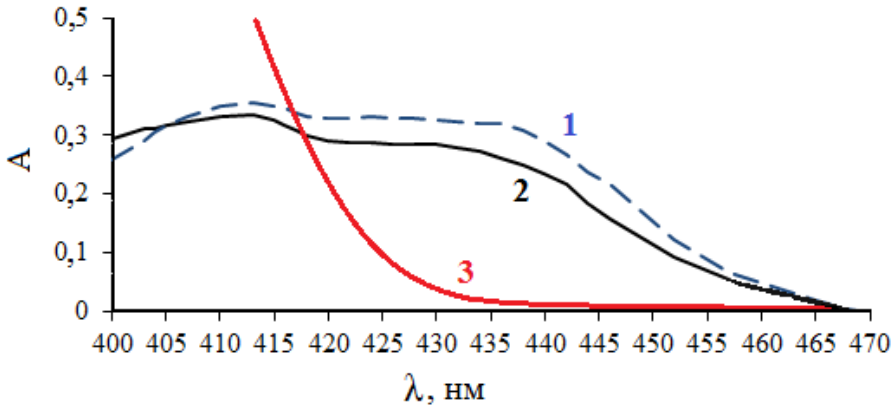


Рисунок 16. Спектры поглощения продуктов взаимодействия п-диметиламинобензальдегида с вытяжкой бетона (1) (масса пробы – 10 г), карбамидом (2) ($CCO(NH_2)_2$ = 200 мг/л), деионизованной водой (3).

Для дальнейших экспериментов была выбрана длина волны 435 нм, так как при этой длине волны анализ можно проводить, не используя холостую пробу, вследствие того, что реагент практически не поглощает свет при заданной длине волны (кривая 3).

Известно, что реакции карбонильных соединений с основаниями катализируют как слабые, так и сильные кислоты [193]. Поскольку карбамид является слабым основанием (pK_b = 13,82) [194], оттягивание электронов карбонильной группы катализирующей кислотой необходимо для увеличения реакционной способности карбонильной группы по отношению к нуклеофилу – атому азота карбамида. Таким образом, реакция протекает только в кислой среде. Однако в сильнокислой среде происходит преимущественное протонирование

нуклеофильного реагента (карбамид протонируется по атому кислорода, а не азота) и уменьшение реакционной способности свободной электронной пары, что приводит к снижению выхода реакции [192].

Принимая во внимание сказанное выше, в данной работе было изучено влияние кислотности и концентрации реагента на оптическую плотность.

Было установлено, что в диапазоне pH от 1 до 5 оптическая плотность практически не изменяется, а при pH > 5 наблюдается уменьшение оптической плотности фотометрируемого раствора (Рисунок 17 А). Для дальнейших экспериментов был выбран pH = 1, обеспечивающий полноту протекания фотометрической реакции, а также исключающий возможность образования коллоидных растворов при анализе водных вытяжек бетонных смесей.

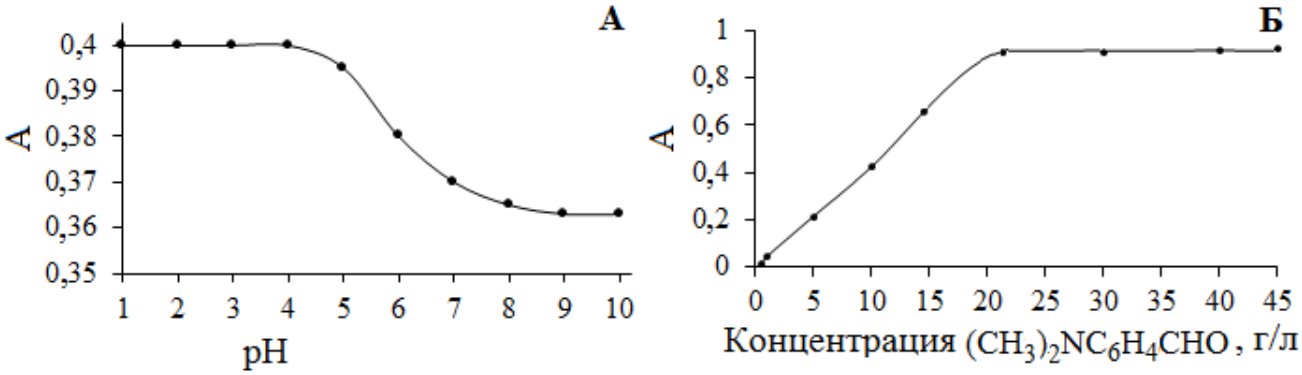


Рисунок 17. Влияние pH раствора (**А**) ($C_{CO(NH_2)_2}$ = 350 мг/л; $C_{(CH_3)_2NC_6H_4CHO}$ = 20 г/л; λ = 435 нм) и концентрации п-диметиламинобензальдегида (**Б**) ($C_{CO(NH_2)_2}$ = 700 мг/л; pH = 1; λ = 435 нм) на величину оптической плотности.

Также в работе было исследовано влияние концентрации п-диметиламинобензальдегида на величину оптической плотности продукта реакции. Для этого 2 мл 700 мг/л раствора карбамида смешивали с 2 мл раствора п-диметиламинобензальдегида различной концентрации (0,25 – 45 г/л). Раствор перемешивали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240» при длине волны 435 нм относительно деионизованной воды.

Из полученных данных (Рисунок 17 Б) можно сделать вывод, что оптимальной концентрацией п-диметиламинобензальдегида является 20 г/л, так

как в этом случае при минимальном расходе реагента достигается максимальное значение оптической плотности.

При выборе оптимальных условий проведения реакции образования основания Шиффа в работе также было изучено влияние температуры на величину оптической плотности. Для этого 2 мл 350 мг/л раствора карбамида смешивали с 2 мл 20 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида. Раствор перемешивали и термостатировали в диапазоне температур 20 – 60 °С в течение 1 мин. После этого, при необходимости, раствор охлаждали до комнатной температуры измеряли оптическую плотность на спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240» при 435 нм относительно деионизованной воды.

Полученные данные (Рисунок 18 А) свидетельствуют о том, что реакция образования Шиффа не зависит от температуры её проведения в изученном диапазоне температур. С учетом того, что при выполнении измерений непосредственно на строительных площадках температуры окружающей среды могут быть ниже 20 °С, было изучено протекание реакции при температуре 5 °С. Для этого растворы предварительно охлаждали в холодильнике, после их смешивания выдерживали при температуре 5 °С и измеряли оптическую плотность, которая практически не отличалась от значения оптической плотности раствора, приготовленного аналогично при температуре 20 °С.

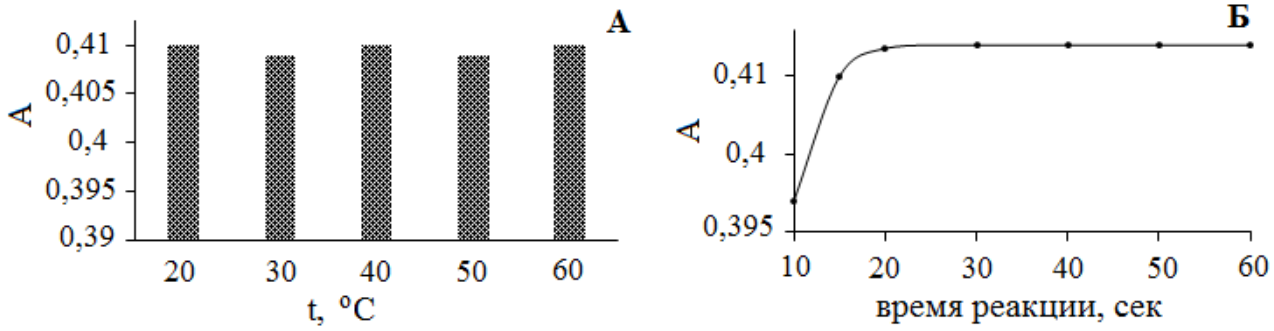


Рисунок 18. Влияние температуры (А) и времени (Б) на величину оптической плотности ($C_{CO(NH_2)_2}$ = 350 мг/л; $C_{(CH_3)_2NC_6H_4CHO}$ = 20 г/л; λ = 435 нм).

Учитывая необходимость экспрессного контроля качества бетонных смесей, было изучено время образования аналитической формы. Для этого 2 мл 350 мг/л раствора карбамида смешивали с 2 мл 20 г/л раствора п-

диметиламинобензальдегида. Раствор перемешивали в течение 10 – 60 сек, после чего измеряли оптическую плотность.

Из приведенной зависимости на рисунке 18 Б можно сделать вывод, что для проведения реакции образования Шиффа достаточно перемешать раствор карбамида и фотометрического реагента в течение 20 сек.

В качестве последнего параметра оптимизации условий определения карбамида в бетонной смеси было исследовано влияние времени экстракционного выделения карбамида из бетонной смеси на величину оптической плотности. Для этого 20 г пробы бетонной смеси с концентрацией карбамида 50 мг/кг встряхивали с 10 мл деионизованной воды на перемешивающем устройстве в течение 0,5 – 5 мин. После этого приготовленную суспензию переносили в картридж для фильтрования. С помощью поршня шприца выдавливали жидкость из картриджа, при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывали, после чего собирали остальной фильтрат и перемешивали его. Затем отбирали 2 мл фильтрата и приливали к ним 2 мл 20 г/л солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида. Оптическую плотность приготовленного раствора пробы измеряли на спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240» при длине волны 435 нм в кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Из приведенных данных (Рисунок 19) можно сделать вывод, что оптимальное время извлечения карбамида составляет одну минуту.

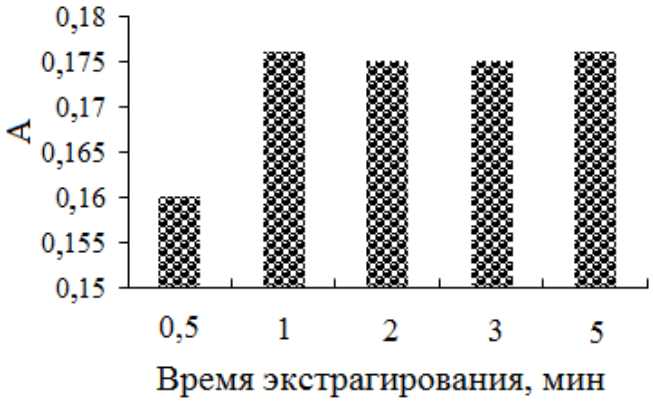


Рисунок 19. Влияние времени извлечения карбамида на величину оптической плотности ($C_{CO(NH_2)_2}$ = 50 мг/кг; $C_{(CH_3)_2NC_6H_4CHO}$ = 20 г/л; λ = 435 нм).

Стоит отметить, что измерения оптических плотностей растворов проводились относительно холостой пробы, в качестве которой выступал смешанный раствор 2 мл фильтрата с 2 мл 1 М HCl. Выбор такого состава холостой пробы обусловлен тем, что водные вытяжки бетонных смесей могут иметь свою собственную окраску, которая мешает определению карбамида, однако при добавлении соляной кислоты окраска раствора исчезает.

Из литературного обзора известно, что при определении карбамида по реакции образования основания Шиффа мешающее влияние оказывают амины. Поэтому в рамках данной работы были проведены анализы 5 различных проб бетонных смесей, содержащих карбамид, методом ГХ-МС. Для этого 4 г отобранной пробы смешивали с 10 мл 1М HCl в течение 1 мин. Затем суспензию пропускали под давлением через картридж для фильтрования и анализировали фильтрат. Температура инжектирования пробы составляла 220 °С, объем инжектируемой пробы – 1 мкл. В качестве газа-носителя был использован гелий со скоростью потока 2 мл/мин. Проведенные исследования подтвердили отсутствие аминов в исследуемых образцах.

Для изучения мешающего влияния неорганических компонентов, потенциально содержащихся в бетонных смесях, проводили серию экспериментов. Для этого к 2 мл 200 г/л раствора карбамида прибавляли 0,1 мл раствора примесных ионов (Таблица 10) различных концентраций и 2 мл 20 г/л раствора п-диметиламинобензальдегида, перемешивали в течение 20 сек и измеряли их оптические плотности на спектрофотометре «Shimadzu, UVmini-1240» при 435 нм. Как и для ионов аммония рассчитывали фактор селективности для каждого компонента в отдельности.

Как видно из таблицы 10, на образование основания Щиффа наиболее сильное мешающее влияние оказывают ионы Fe^{3+}, Cr^{6+} и NO_2^-.

Таблица 10. Изучение мешающего влияния различных ионов на определение карбамида.

[X]	Фактор селективности, $[X]/[CO(NH_2)_2]$
Cr^{6+}	1
NO_2^-	1,2
Fe^{3+}	1,6
SO_3^{2-}	10
Fe^{2+}	>30
Ca^{2+}	>50
Mg^{2+}	>50
SO_4^{2-}	>50
NO_3^-	>50
CO_3^{2-}	>50

Мешающее влияние Fe (III) и Cr (VI) устраняли добавлением в экстрагент раствора аскорбиновой кислоты (5 г/л), а влияние NO_2^- – введением в раствор иодид-ионов (2 г/л). Выбранный состав экстрагента обеспечивает селективное извлечение карбамида в пробах бетонных смесей.

С учетом найденных оптимальных условий, была разработана следующая методика экспрессного спектрофотометрического определения карбамида в бетонных смесях.

Методика анализа включает следующие операции (Рисунок 20): 20 г отобранной по п. 2.3 пробы смешивают с 10 мл экстрагента и встряхивают в течение 1 мин. После этого приготовленную суспензию переносят в картридж для фильтрования. С помощью поршня шприца выдавливают жидкость из картриджа,

при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывают, после чего 4 мл фильтрата собирают и перемешивают встряхиванием. Раствор должен быть прозрачным, в противном случае операцию фильтрования повторяют. Затем 2 мл фильтрата смешивают с 2 мл 20 г/л солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида, встряхивают в течение 20 сек и измеряют оптическую плотность относительно раствора, приготовленного смешением 2 мл фильтрата с 2 мл 1 М HCl, при 435 нм.

Рисунок 20. Схема спектрофотометрического определения карбамида в бетонных смесях.

Градуировочную зависимость строят по водным растворам карбамида (от 70 до 700 мг/л). Полученный градуировочный график представлен на рисунке 21.

Содержание карбамида (X_i, мг/кг) рассчитывают с учетом массовой доли щебня по формуле:

$$X_i = \frac{C_i \cdot V \cdot (1-\alpha)}{m_i} K ,$$

где m_i – масса пробы, взятой для анализа г;

K – фактор разбавления (если разбавление фильтрата не проводилось, то K = 1);

α – массовая доля щебня в бетонной смеси (0,35);

V – объем экстрагента, мл (V = 10 мл);

C_i – массовая концентрация карбамида в фильтрате, мг/л, рассчитываемая по градуировочной зависимости.

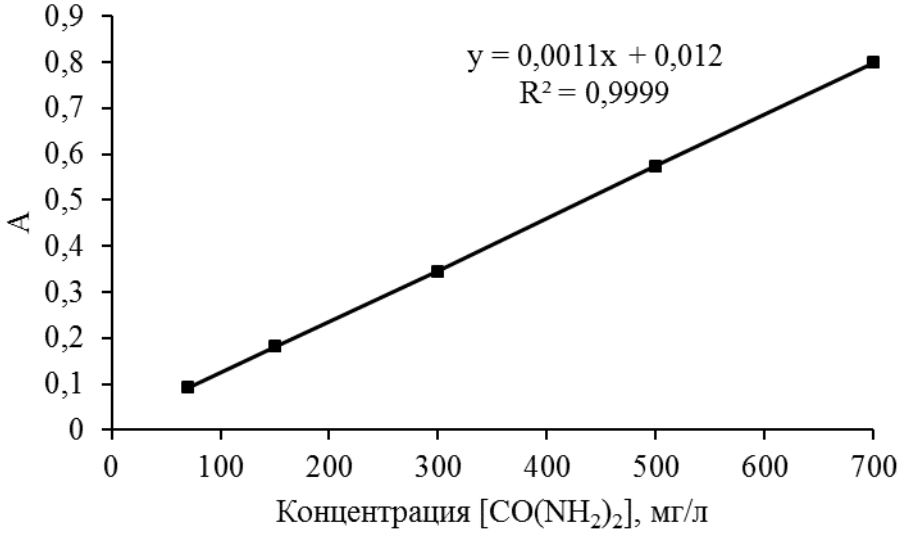


Рисунок 21. Градуировочная зависимость для определения карбамида в бетонных смесях.

Разработанная методика была апробирована на модельных бетонных смесях, приготовленных в лаборатории и на реальных объектах (Таблица 11). Анализ бетонных смесей различных производителей проводился непосредственно на строительных площадках г. Санкт-Петербурга в осенний период 2011 г. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено». Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения ионов аммония удовлетворительно совпадают (Таблица 11).

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 составляет 5 мин. Аналитические характеристики разработанной методики представлены в таблице 12.

Разработанная методика была аттестована и внесена в Федеральный реестр (регистрационный номер (№ 01.10.03.045/01.00043/2012, свидетельство в приложении 6) и нашла широкое применение в строительных компаниях г. Санкт – Петербурга для анализа бетонных смесей на строительных площадках.

Таблица 11. Результаты определения карбамида в модельных бетонных смесях и реальных объектах г. Санкт – Петербурга (n = 3, P = 0,95).

Бетонная смесь	**Введено $CO(NH_2)_2$, мг/кг**	**Найдено $CO(NH_2)_2$, 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
Модельная смесь 1	20	25 ± 5
Модельная смесь 2	55	50 ± 10

Таблица 12. Аналитические характеристики разработанной методики определения карбамида в бетонных смесях.

Параметр	
Масса пробы, г	20
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	20 – 200
Коэффициент корреляции	0,9999
Предел обнаружения, мг/кг	6
Границы относительной погрешности (P = 0,95), ± δ, %	25
Время анализа, мин	5

3.4. Скрининг-анализ бетонных смесей на содержание в них карбамида

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 10 различных носителей: оксида алюминия (Alusorb A 0,75; Alusorb N 200 и Alusorb A 200), силикагелей (5/40, L 100/40, L 100/160 и L 100/250), силикагелей с алкильными группами (Silasorb C 2 и Silasorb C 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 наполняли стеклянные трубки и опускали их в солянокислый раствор карбамида с концентрацией 100 мг/л. 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. Дополнительными преимуществами силохрома С-120 являются его механическая прочность и термическая устойчивость, а также незначительная собственная каталитическая активность [195].

Были сняты спектры отражения индикаторного порошка, полученного путем высушивания при атмосферном давлении и температуре 20 °С, на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 с приставкой интегрирующей сферы (спектральный диапазон 240 – 800 нм). Для этого на аналитических весах взвешивали 3,5000 ± 0,0005 г $BaSO_4$ и 0,0400 ± 0,0002 г индикаторного порошка (масса навесок выбиралась экспериментальным путем), тщательно растирали в ступке при помощи пестика, помещали в держатель для образца, спрессовывали и

проводили измерения. На рисунке 22 представлены спектры отражения индикаторного порошка до (кривая 1) и после (кривая 2) реакции с карбамидом. На кривой 2 отчетливо видно минимум при длине волны 415 нм, обусловленный образованием основания Шиффа на поверхности силохрома С-120.

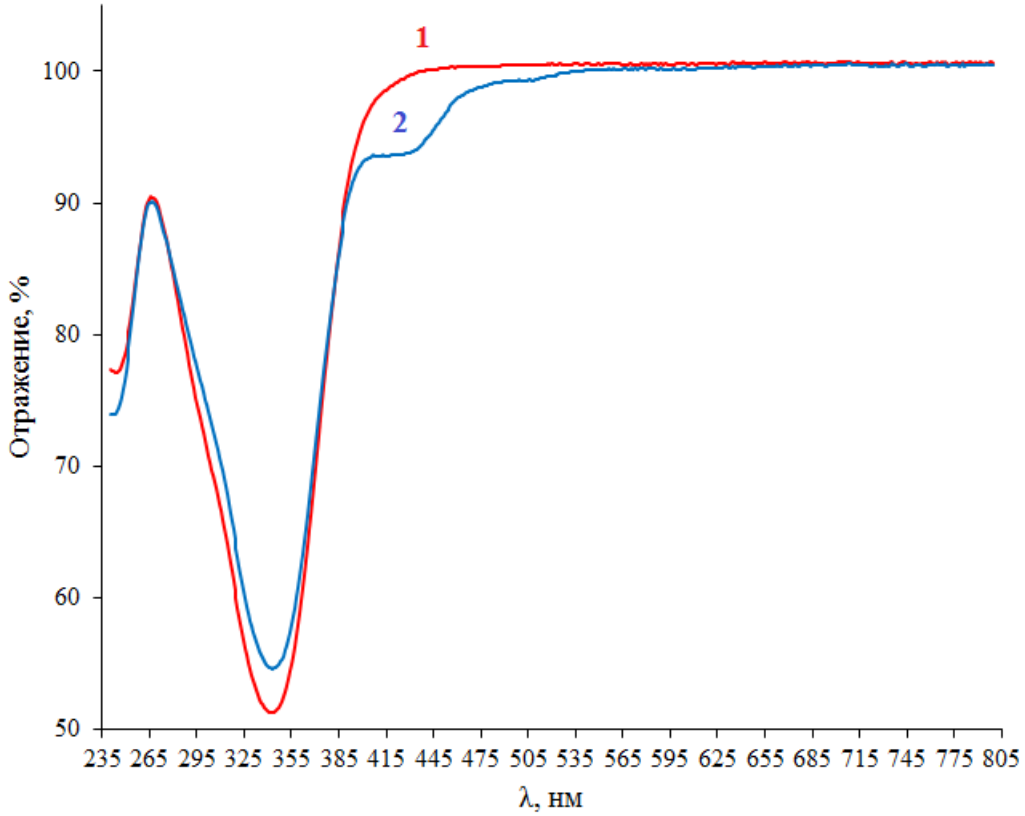


Рисунок 22. Спектры отражения индикаторного слоя до (1) и после (2) реакции с карбамидом ($C_{CO(NH_2)_2}$ = 20 мг/кг; $C_{CO(NH_2)_2}$ = 13 мг/г).

В работе было изучено влияние концентрации п-диметиламинобензальдегида на чувствительность определения. Для этого трубки заполняли индикаторными слоями с различными содержаниями в них реагента (5 – 50 мг/г носителя), таким образом, получили 5 × 3 наборов индикаторных трубок. Каждую трубку из набора опускали в солянокислый раствор карбамида с концентрациями 20, 50 и 100 мг/кг на 1 мин. Наибольшая чувствительность для невооруженного глаза человека при минимальном расходе реагента наблюдалось в случае набора индикаторных трубок с концентрацией реагента 13 мг/г, что подтверждает факт об увеличении чувствительности определения с уменьшением концентрации реагента [142]. Таким образом, эта концентрация была выбрана в

качестве оптимальной. Стабильность индикаторной фазы наблюдалась в течение 1 месяца при условии хранения в эксикаторе, без воздействия света и температуре + 4 °С.

Учитывая необходимость проведения хромогенной реакции в кислой среде, была изучена возможность непосредственного импрегнирования силохрома С-120 солянокислым раствором реагента в ацетоне. Однако импрегнирование такого рода приводило к окислению реагента в среде атмосферного воздуха, поэтому было принято решение добавлять 0,5 мл 2 М соляной кислоты к вытяжке пробы перед погружением в нее индикаторной трубки.

С целью обеспечения максимальной контрастности хромогенной реакции и сокращения расходов индикаторного порошка, были изучены следующие параметры: диаметр и высота трубки, высота индикаторного слоя.

Для этого трубки с разными диаметрами (3 – 10 мм) и высотой (20 – 60 мм) заполняли индикаторным порошком с высотой слоя от 2 до 20 мм и опускали в раствор солянокислого карбамида с концентрацией 100 мг/л. Максимальная контрастность при минимальном расходе реагентов наблюдалась в случае индикаторной трубки с высотой 30 мм, диаметром 5 мм и высотой слоя 5 мм (Рисунок 23).

Для удержания индикаторного порошка в полости трубки в нижний конец помещали плотный слой вискозной ваты высотой 2 мм.

Кроме того, для удобства транспортировки в верхний конец трубки также помещали слой ваты.

Для обеспечения селективности определения карбамида было предложено использовать вспомогательный (защитный) слой (Рисунок 23), который представляет собой носитель, импрегнированный раствором аскорбиновой кислоты и иодида калия в ацетоне. Было установлено, что слой высотой 3 мм с концентрациями аскорбиновой кислоты и иодида калия 0,03 г и 0,01 г на 1 г силохрома С-120 соответственно, обеспечивает селективное определение карбамида.

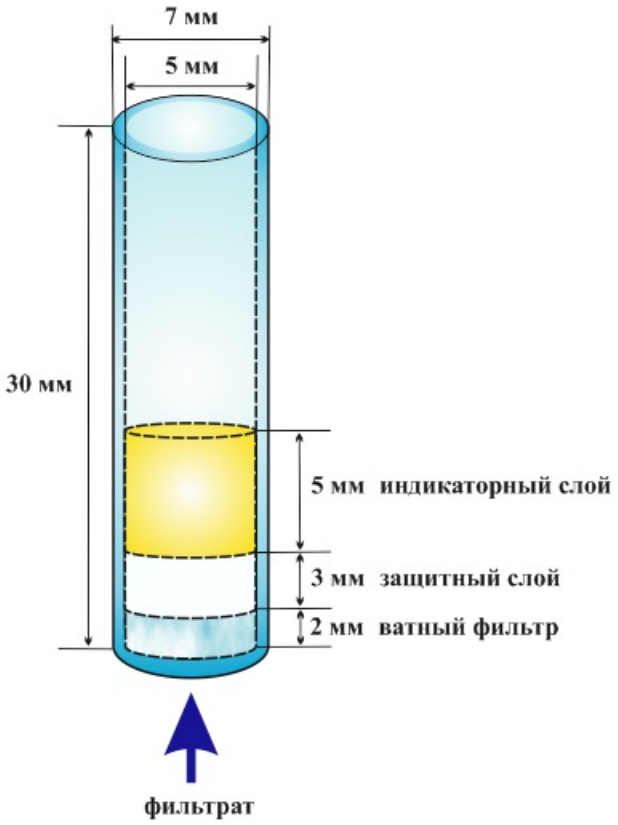


Рисунок 23. Схема индикаторной трубки для скрининг-анализа бетонных смесей.

Скрининг-анализ бетонных смесей на содержание в них карбамида с помощью разработанной визуальной колориметрической тест-системы в виде индикаторной трубки осуществлялся следующим образом: отбор пробы бетонной смеси проводили согласно п. 2.3, затем 10 г пробы смешивали с 5 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 1 мин. После этого суспензию переносили в картридж для фильтрования и собирали 1 мл фильтрата в плоскодонную виалу вместимостью 5 мл, при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывали. Затем в вытяжку пробы добавляли 0,5 мл 2 М соляной кислоты, перемешивали и помещали в раствор индикаторную трубку (Рисунок 23). Изменение окраски индикаторного слоя (образование основания Шиффа) наблюдалось при содержании карбамида в бетонных смесях более 20 мг/кг. Интенсивность окраски индикаторного слоя сравнивали относительно индикаторной трубки, опущенной в холостую пробу (1,5 мл 0,67 М HCl). Время одного анализа не превышало 5 мин.

Разработанная тест-система была апробирована на бетонных смесях различных производителей, правильность результатов подтверждена методом спектрофотометрии (Таблица 13).

Таблица 13. Результаты определения карбамида в бетонных смесях (n = 3, P = 0,95).

Бетонная смесь	**Визуальная колориметрия**	**Спектрофотометрия, мг/кг $CO(NH_2)_2$**
1	-	<20
2	+	21 ± 5
3	-	<20
4	-	10 ± 3
5	+	24 ± 6

Разработанная методика скрининг-анализа бетонных смесей обеспечивает экспрессное определение карбамида, проста в эксплуатации, не требует для выполнения специального оборудования и может быть использована на строительных площадках рабочими в независимости от уровня их подготовки.

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

4.1. Циклическое инжекционное спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонах

Для устранения мешающего влияния состава матрицы и миниатюризации анализа была изучена возможность парофазного выделения ионов аммония из проб бетонов в каплю поглотительного раствора. В щелочной среде ионы аммония переходят в форму летучего аммиака, который насыщает газовую фазу над суспензией пробы бетона. Аммиак из газовой фазы выделяется в каплю кислого поглотительного раствора, в качестве которого был выбран раствор фосфорной кислоты. Выбранный поглотительный раствор имеет сравнительно высокую температуру кипения, что предотвращает его испарение в паровую фазу.

В качестве 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. Эксперименты проводились следующим образом (Рисунок 24): 0,5 мл раствора ионов аммония помещали в полипропиленовую виалу и добавляли 1 мл раствора гидроксида натрия (0,01 – 1 М), виалу закрывали и помещали в УЗ ванну (Рабочая частота – 35 кГц, мощность генератора – 50 Вт). Мембрану виалы прокалывали стальной иглой, соединенной со шприцевым насосом через кран-переключатель 1. Затем с помощью шприцевого насоса в канал 7 подавали 0,1 мл (0,01 – 1 М) раствора фосфорной кислоты (канал 8) и формировали каплю объемом 5 мкл над поверхностью суспензии. Через 10 мин с помощью шприцевого насоса капля засасывалась обратно в канал 9. На следующем этапе капля подавалась в реакционную емкость (РЕ), куда также подавались 0,1 мл смешенного раствора салицилата и нитропруссида натрия (канал 4) и 0,1 мл 1 мМ раствор гипохлорита натрия (канал 3) с помощью крана-переключателя 1 и перистальтического насоса. Растворы в РЕ перемешивались потоком воздуха, подаваемого по каналу 1.

Температурный контроль (40 ºС) был осуществлен в течение 4 мин, необходимый для образования индофенольного комплекса. На последнем этапе фотометрируемый раствор из РЕ направлялся в кювету проточного детектора через канал 5 с помощью перистальтического насоса, где в режиме остановленного потока (20 сек) при длине волны 660 нм измерялся аналитический сигнал.

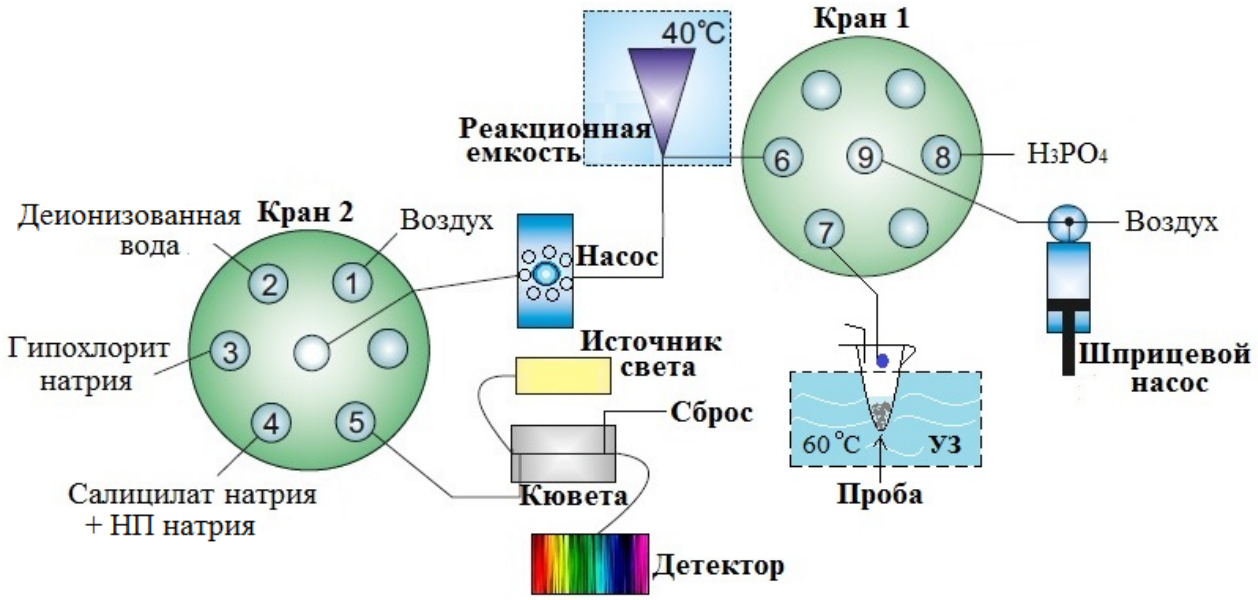


Рисунок 24. Схема ЦИА для определения ионов аммония в бетонах.

Полученные зависимости представлены на рисунке 25 (А и Б). Оптимальные значения реагентов: 0,1 М NaOH и 0,1 М H_3PO_4, так как дальнейшее увеличение их концентраций не приводит к значительному увеличению оптической плотности.

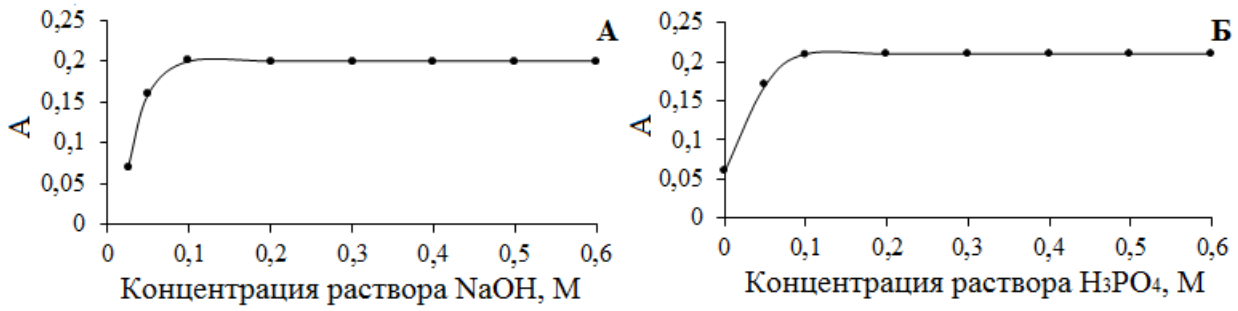


Рисунок 25. Влияние концентраций растворов NaOH (**А**) и H_3PO_4 (**Б**) на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+}$ = 0,2 мг/л, УЗ, 10 мин, 60 ºС).

На следующем этапе работы изучались различные способы перемешивания суспензии. Рассматривалось три способа перемешивания: ультразвук, механическое перемешивание с помощью магнитной мешалки и барботаж воздуха (V = 5 мл/мин). Эксперименты проводились при температурах от 20 °С до 60 °С (Рисунок 26 А). Для дальнейшей работы была выбрана система – перемешивание в ультразвуковой ванне при 60 °С, так как данная система представляет собой простой вариант, с точки зрения выполнения эксперимента, и делает возможным работу с различными объемами проб. При более высоких температурах происходила конденсация паров воды на капле, что приводило к её росту и падению с иглы.

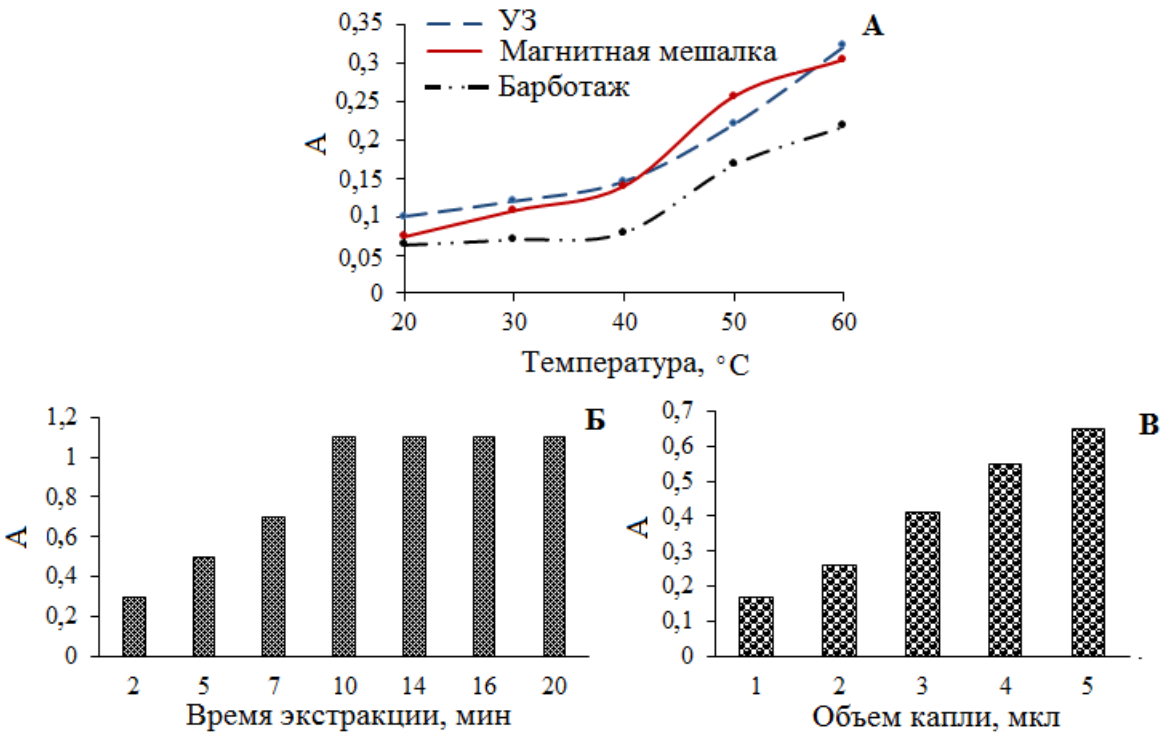


Рисунок 26. Влияние способов (**А**) ($C_{NH_4^+}$ = 0,3 мг/л, t = 10 мин) и времени (**Б**) ($C_{NH_4^+}$ = 0,9 мг/л, УЗ) перемешивания исходного раствора, и объема капли поглотительного раствора (**В**) ($C_{NH_4^+}$ = 0,6 мг/л, t = 10 мин, УЗ) на величину оптической плотности.

На последнем этапе оптимизации условий микроэкстракции было изучено влияние времени перемешивания в ультразвуковой ванне (Рисунок 26 Б) и объем

капли. Было установлено, что для наиболее полного извлечения необходимо УЗ перемешивание в течение 10 мин.

Также было установлено, что объем капли влияет на полноту экстракции. Величина аналитического сигнала увеличивалась с увеличением объема капли, однако капли объемом более 5 мкл нестабильны и спадают с кончика иглы (Рисунок 26 В).

Стоит отметить, что эффективность выделения ионов аммония при различной глубине погружения стальной иглы также была изучена. Было установлено, что различные вариации данного параметра не приводят к увеличению аналитического сигнала.

В соответствии с разработанной методикой, 0,5 г пробы, отобранной в соответствии с п. 2.3, помещали в полипропиленовую виалу и добавляли 1 мл 0,1 М NaOH, виалу быстро закрывали, содержимое тщательно перемешивали вращательными движениями и помещали в УЗ ванну, термостатируюмую при 60 ºС (Рисунок 24). Мембрану виалы прокалывали стальной иглой, соединенной со шприцевым насосом через кран-переключатель 1. Затем с помощью шприцевого насоса по каналу 8 подавали 0,1 мл 0,1 М H_3PO_4 в канал 9, меняли направление крана и направляли содержимое канала 9 в канал 7, и капля, объемом 5 мкл, размещалась на кончике иглы над поверхностью суспензии. Через 10 мин с помощью шприцевого насоса капля всасывалась обратно в канал 9, после чего потоком воздуха направлялась в РЕ, куда далее последовательно подавались 0,1 мл смешенного щелочного раствора салицилата и нитропруссида натрия (5 и 0,4 мМ соответственно) (канал 4) и 0,1 мл 0,1 мМ раствор гипохлорита натрия (канал 3) с помощью крана-переключателя 1 и перистальтического насоса. Растворы в РЕ перемешивались потоком воздуха в течение 4 мин при 40 ºС. Затем раствор из РЕ направлялся в кювету проточного детектора через канал 5 с помощью перистальтического насоса, где в режиме остановленного потока (20 сек) при длине волны 660 нм измерялась оптическая плотность. На заключительном этапе производилась промывка коммуникаций системы деионизированной водой и измерение фонового сигнала (A_0).

В качестве величины оптической плотности, соответствующей концентрации ионов аммония в пробе, используется разность:

$$A_a = A_1 - A_0.$$

Для обеспечения выбранной последовательности и длительности всех стадий анализа при управлении анализатора компьютером была составлена программа, позволяющая управлять анализатором и задавать состояния исполнительных элементов прибора в каждый момент времени. Каждая строка в этой программе соответствует определенной стадии, а столбцы отвечают положению каждого исполнительного элемента. Программа для разработанной методики представлена в приложении 7.

Для построения градуировочной зависимости в виалу помещали 0,4 г стандартоного образца бетона, добавляли 0,1 мл 0,5; 1,0; 2,0; 3,5 и 5,0 мг/л раствора ионов аммония, 1 мл 0,1 М раствора NaOH, закрывали виалу и проводили микроэкстракционное выделение аналита с его последующим спектрофотометрическим определением в условиях ЦИА. Градуировочная зависимость имела вид: $A = 0{,}2427 \cdot [NH_4^+] - 0{,}0056$, где A – оптическая плотность раствора, $[NH_4^+]$ – концентрация ионов аммония, мг/л. Диапазон определяемых концентраций ионов аммония в бетоне: 0,1 – 1 мг/кг. Предел обнаружения составляет 0,03 мг/кг (3σ) при массе пробы 0,5 г. Оптимальные условия и аналитические характеристики разработанной методики представлены в таблице 14.

Парофазная микроэкстракция позволила существенно сократить расход пробы и растворов реагентов по сравнению со спектрофотометрической методикой и устранить мешающее влияние примесных компонентов и pH матрицы бетона.

Разработанная методика была апробирована на реальных пробах бетонов. Во всех отобранных по п. 2.3 пробах бетона были найдены значительные содержания ионов аммония (Таблица 15), которые при повышенной влажности в помещении переходят в форму летучего аммиака.

Таблица 14. Оптимальные условия и аналитические характеристики методики определения ионов аммония в условиях ЦИА.

Параметр	
Масса пробы, г	0,5
Концентрация раствора гидроксида натрия, М	0,1
Концентрация раствора фосфорной кислоты, М	0,1
Объем поглотительного раствора, мкл	5
Время микроэкстракционного выделения, мин	10
Температура микроэкстракционного выделения, °С	60
Объем раствора салицилата и нитропруссида натрия, мл	0,1
Концентрация раствора салицилата натрия в конечном растворе, М	0,01
Концентрация раствора нитропруссида натрия в конечном растворе, М	0,001
Объем раствора гипохлорита натрия, мл	0,1
Концентрация раствора гипохлорита натрия в конечном растворе, М	0,001
Время термостатирования, мин	4
Температура термостатирования, °С	40
Диапазон определяемых концентрация, мг/кг	0,1 – 1
Коэффициент корреляции	0,9995
Предел обнаружения, мг/кг	0,03
R.S.D (n=5) (%) (для мин и макс конц.)	5 и 3
Время анализа, мин	16

Таблица 15. Результаты определения ионов аммония в бетонах (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 ± 0,05	0,48 ± 0,04	1,64	1,97
	1	1,58 ± 0,07	1,50 ± 0,07	1,83	2,22
Бетон 2	0	0,39 ± 0,03	0,38 ± 0,03	1,18	0,72
	1	1,36 ± 0,07	1,39 ± 0,07	1,50	0,82
Бетон 3	0	1,10 ± 0,06	1,06 ± 0,05	1,41	1,38
	1	2,05 ± 0,08	2,11 ± 0,09	1,99	1,44

Параллельно проводили определение аналита в пробах по методу капиллярного электрофореза (КЭ).

При проведении анализов методом КЭ использовали следующую схему проведения анализа. В пенициллиновый флакон помещали 1 г исследуемого образца бетона и добавляли 2 мл 0,1 М NaOH для щелочного гидролиза пробы. Флакон быстро закрывали пробкой и помещали в УЗ ванну с температурой 60 °С. Мембрану флакона протыкали иглой хроматографического шприца и выдавливали каплю 0,1 М раствора H_3PO_4 объемом 5 мкл (Рисунок 27). Далее следовало микроэкстракционное выделение аналита в течение 10 мин, после чего капля засасывалась обратно в хроматографический шприц и игла удалялась из флакона. После этого содержимое капли переносили в виалу, доводили деионизованной водой до 0,1 мл и анализировали в условиях КЭ по методике ГОСТ 53887-2010 с небольшими модификациями. Капилляр ежедневно промывали 0,1 М раствором гидроксида натрия в течение 5 мин, деионизованной водой в течение 5 мин и 10 мин фоновым электролитом, в качестве которого использовали смешанный раствор 20 мМ бензимидазола, 4 мМ винной кислоты, 2 мМ 18-краун-6 эфира. Для избежания «эффекта памяти» между измерениями проводилась промывка капилляра фоновым раствором электролита в течение 3 мин. Время инжектирования пробы – 5 сек, давление – 30 мбар. Разделение проводилось при постоянном напряжении в 13 кВ, косвенное УФ-детектирование – при 254 нм. Далее определяли площади пиков, соответствующие содержанию ионов аммония. При проведении анализов по методу КЭ использовали градуировку по стандартным растворам ионов аммония, градуировочная зависимость имела вид: $S=2,168 \cdot C+0,175$, где S – площадь пика, C – концентрация ионов аммония, мг/кг.

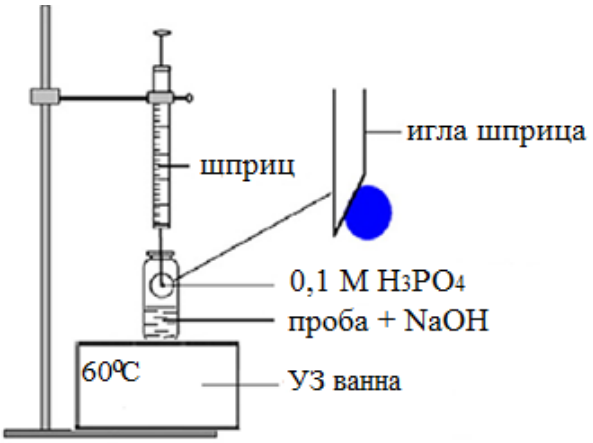


Рисунок 27. Схема ПМЭ в каплю для последующего измерения ионов аммония методом КЭ.

Результаты определения ионов аммония в бетонных образцах методом КЭ приведены в таблице 15. Пример электрофореграммы пробы бетона приведена на рисунке 28.

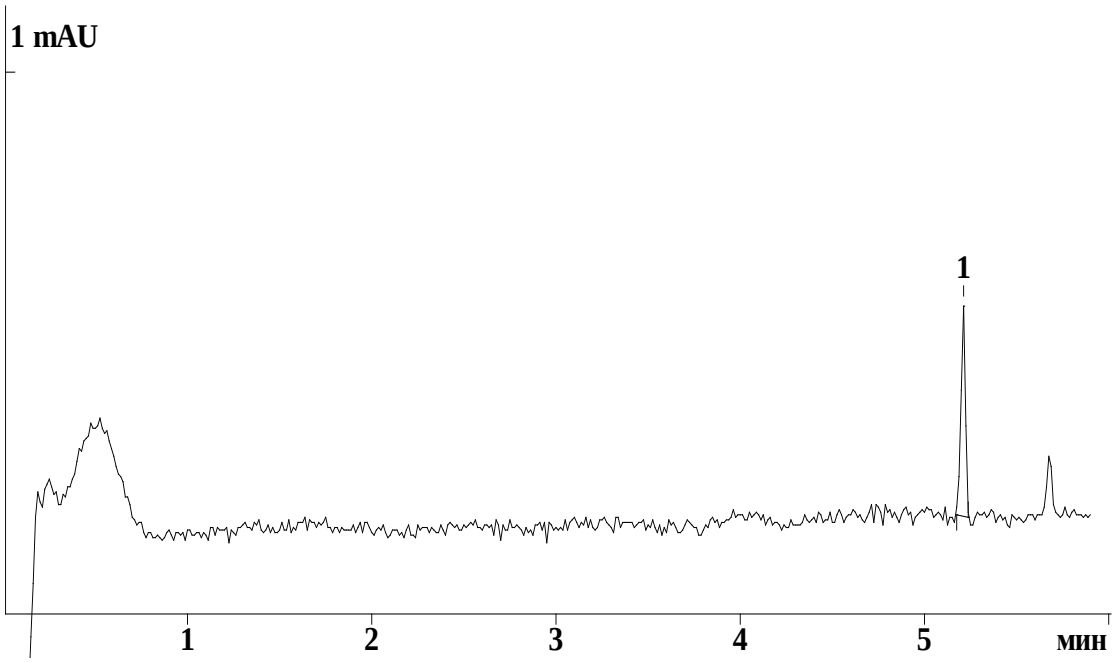


Рисунок 28. Электрофореграмма пробы «Бетон 1»: 1 – пик, соответствующий содержанию ионов аммония.

Результаты двух методик были сравнены с помощью F- и t-тестов и представлены в таблице 15. Полученные F-значения ≤ 6,39 указывают на незначительное различие в величинах стандартных отклонений, а полученные t-

значения ≤ 2,31 указывают на то, что нет статистически значимого различия между результатами, полученными при помощи двух методик.

4.2. Проточно-инжекционное спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонах

В рамках данной работы была изучена возможность применения метода газовой диффузии для выделения ионов аммония из проб бетонов. В этом случае может быть использовано спектрофотометрическое детектирование, основанное на реакциях аммиака с кислотно-основными индикаторами (крезоловым красным и тимоловым синим). Такие реакции обладают рядом преимуществ по сравнению с реакцией Бертло – одностадийностью и отсутствием кинетических ограничений.

На рисунке 29 представлена разработанная схема проточно-инжекционного анализа, включающая стадии щелочного гидролиза пробы и последующего газодиффузионного выделения (**ГДВ**) ионов аммония. В литературе подобных решений для определения NH_4^+ в твердофазных образцах ранее не было представлено.

В соответствии с разработанной схемой, выделенный после щелочного гидролиза твердофазной пробы аммиак направлялся в потоке азота в газодиффузионную ячейку (Рисунок 29), где через поры гидрофобной мембраны осуществлялась его диффузия в поглотительный раствор (смесь кислотно-основных индикаторов), что сопровождалось изменением его pH и окраски.

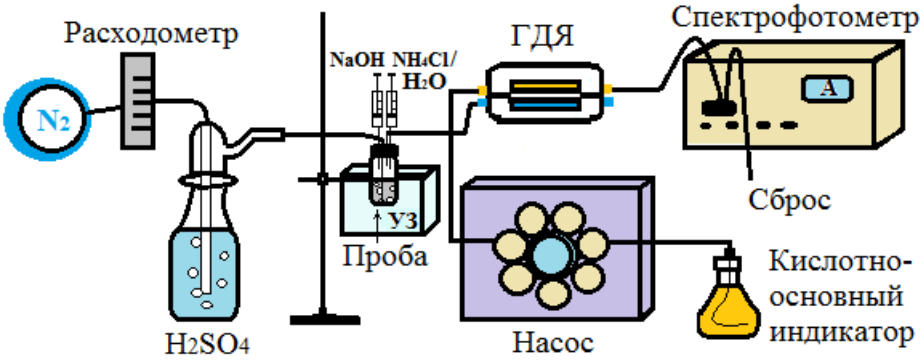


Рисунок 29. Схема ПИА для определения ионов аммония в бетонах.

Сложность схемы анализа заключалась в выборе способа доставки выделенного аналита в ГДЯ. В качестве решения было предложено пропускать через суспензию пробы азот. Кроме того, такое решение позволило решить другую проблему – перемешивание суспензии в процессе щелочного гидролиза пробы.

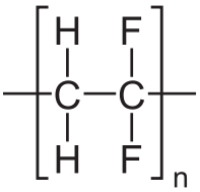
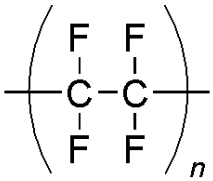
Азот подавался по специальной линии, с закрепленным на ней расходометром. Для дополнительной очистки подаваемого азота от возможных примесей летучих веществ, обладающих основными свойствами, газ пропускали через 0,5 М раствор серной кислоты (Рисунок 29). Мешающее влияние летучих веществ, обладающих кислотными свойствами (например, CO_2), устранялось в сильнощелочной среде суспензии.

Для обеспечения высокой чувствительности анализа, было предложено проводить газодиффузионное выделение в режиме остановленного потока поглотительного раствора.

В разработанных ранее методиках определения ионов аммония, включающих газодиффузионное выделение веществ, акцепторная и донорная камеры ГДЯ заполнялись растворами, что не оказывало влияние на свойства мембраны, так как давление в камерах было одинаковое при равных скоростях движения потоков. В данном же случае донорная камера заполняется газовой фазой, а значит, мембрана подвергается разным давлениям со сторон донорной и акцепторной камер.

Таким образом, для осуществления газодиффузионного разделения и концентрирования была изучена возможность использования двух поливинилиденфторидных (**ПВДФ**) (Durapore 0,22 мкм и SureVent 0,1 мкм) и двух политетрафторэтиленовых (**ПТФЭ**) (Plumbers tape ≥ 0,2 мкм и Fluoropore 0,2 мкм) мембран. Для дальнейших исследований была выбрана поливинилиденфторидная мембрана Durapore 0,22 мкм, так как она обладала высокой прочностью и обеспечивала лучшую воспроизводимость результатов (Таблица 16). Стоит отметить, что все эксперименты были проведены с использованием одной мембраны.

Таблица 16. Сравнение мембран, используемых в ГДЯ.

Мембрана	**Материал**	**Структурная единица**	**Диаметр пор, мкм**	**Поведение в рабочем режиме**	**S_r, % (n = 5, $C_{NH_4^+}$ = 5 мг/л)**
Durapore	ПВДФ		0,22	стабильна	1,7
SureVent			0,1	разрыв	-
Plumbers tape	ПТФЭ		≥ 0,2	разрыв	-
Fluoropore			0,2	стабильна	2,5

Учитывая полученные ранее данные о наиболее полном выделении аммиака из проб бетонов при ультразвуковом воздействии, выбор оптимальных условий выделения аммиака в условиях ПИА проводился в условиях УЗ-воздействия (Рабочая частота – 50 кГц, мощность генератора – 50 Вт). Стоит отметить, что нагревание суспензионного резервуара не представляется возможным в связи с конденсацией паров в донорном канале.

Для выбора оптимального времени перемешивания пробы 0,2 г модельного образца бетона ($C_{NH_4^+}$ = 0) помещалось в суспензионный резервуар, который закрывали крышкой (с мембраной) и помещали в УЗ ванну. Затем через мембрану резервуара прокалывали иглу полипропиленового шприца (1 мл) и инжектировали 0,1 мл 5 мг/л раствора ионов аммония, через другой идентичный шприц с иглой выдавливали 0,3 мл 2 М NaOH для конверсии ионов аммония в форму аммиака. После этого через мембрану прокалывали стальную иглу, соединенную с трубкой, по которой подавался азот. При этом происходило перемешивание пробы с помощью пузырьков газа N_2. Поток азота смешивался с выделенным аналитом и поступал в ГДЯ по донорному каналу в течение 1 – 15 мин. По завершении времени выделения аналита, поглотительный раствор, в

качестве которого использовалась смесь кислотно-основных индикаторов с помощью перистальтического насоса направлялся в проточную кювету спектрофотометра, где происходило измерение его оптической плотности в проточном режиме при длине волны 580 нм (Рисунок 29).

Из приведенной зависимости (Рисунок 30) видно, что для эффективного выделения аммиака достаточным является продувание пробы азотом в течение 5 мин.

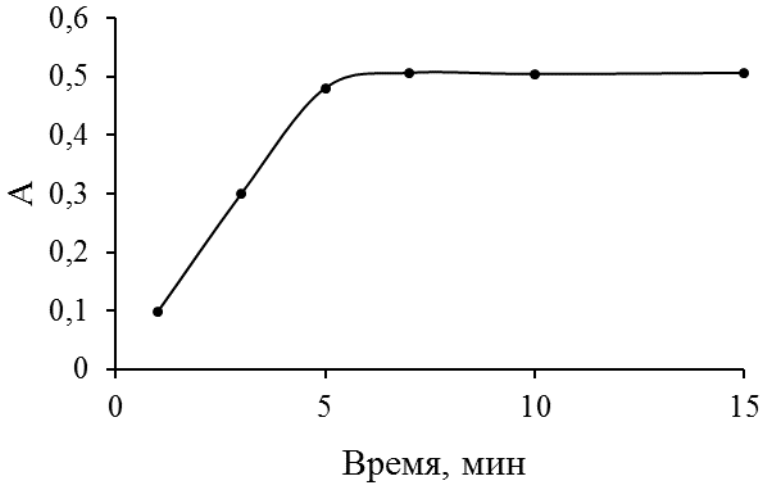


Рисунок 30. Влияние времени газодиффузионного разделения и концентрирования на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+}$ = 2,5 мг/кг, УЗ, скорость N_2 и потока раствора – 22,5 и 0,94 мл/мин соответственно).

С помощью регулирования ручки расходометра было изучено влияние скорости потока азота. При увеличении скорости потока азота от 8,4 до 45 мл/мин наблюдался рост оптической плотности, что связано с увеличением эффективности переноса аммиака к мембране. Однако, при скоростях потока больше 22,5 мл/мин наблюдалось сильное вспенивание суспензии и засорение донорного канала ею. Таким образом, в качестве оптимальной скорости подачи азота была выбрана 22,5 мл/мин.

Кроме того, было изучено влияние скорости потока кислотно-основного индикатора на чувствительность и воспроизводимость результатов в диапазоне 0,3 – 1,6 мл/мин. Было установлено, что с увеличением скорости потока поглотительного раствора происходит рост оптической плотности, однако ухудшается воспроизводимость. Это объясняется тем, что при высоких скоростях

общий процесс массообмена сильно зависит от конвекции в потоке, а, следовательно, более чувствителен даже к незначительным флуктуациям в скоростях потока. При более низких скоростях потока существенное влияние оказывает дисперсия, которая приводит к снижению чувствительности анализа. В качестве компромисса была выбрана скорость потока 0,94 мл/мин, в равных степенях обеспечивающая высокую чувствительность и воспроизводимость результатов анализа (S_r = 3 % при n = 5, $C_{NH_4^+}$ = 2 мг/л).

В рамках данной работы было изучено влияние pH кислотно-основного индикатора, представленного смесью двух индикаторов: крезолового красного и тимолового синего, в диапазоне pH от 6,80 до 7,15.

Как видно из представленной зависимости, оптимальным значением pH для данной системы является 7,05 (Рисунок 31).

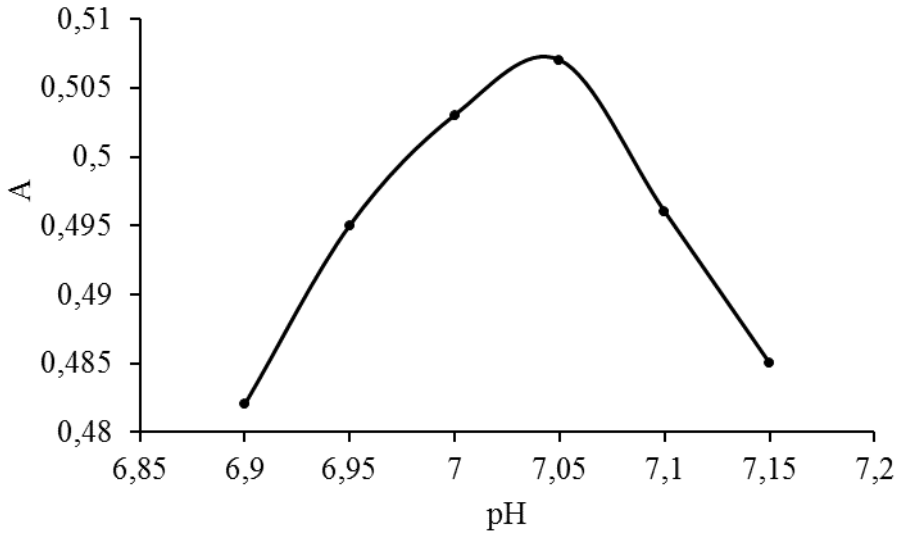


Рисунок 31. Влияние значения pH смеси кислотно-основных индикаторов (крезолового красного и тимолового синего) на величину оптической плотности ($C_{NH_4^+}$ = 2,5 мг/кг).

В таблице 17 представлены оптимальные параметры газодиффузионного разделения и диапазоны их изучения.

Таблица 17. Параметры оптимизации ГДВ, их диапазон и оптимальные значения.

Параметр оптимизации (ед. изм.)	**Диапазон**	**Оптимальное значение**
Время остановки потока (мин)	1 – 15	5
Скорость потока поглотительного раствора (мл/мин)	0,3 – 1,6	0,94
Скорость потока N_2 (мл/мин)	8,4 – 45,0	22,5
pH поглотительного раствора	6,80 – 7,15	7,05

Использование газодиффузионного выделения аммиака из пробы бетона позволяет избавиться от мешающего влияния его многокомпонентной матрицы. Однако, на спектрофотометрическое определение ионов аммония с использованием кислотно-основного индикатора мешающее влияние могут оказывать летучие амины. Таким образом, было изучено мешающее влияние двух наиболее летучих представителей этого класса: метиламина и этиламина. Результаты показали, что при эквимолярных концентрациях с ионами аммония (0,1 мМ), метиламин и этиламин увеличивают значение оптической плотности на 10 и 15 % соответственно. Однако, как уже отмечалось ранее, наличие аминов в пробах бетонов методом ГХ-МС не было обнаружено.

Согласно разработанной методике, в суспензионном резервуаре взвешивают 0,2 г образца бетона, отобранного в соответствии с п. 2.3, закрывают его крышкой и помещают в УЗ ванну (температура – 20 °С). Затем через мембрану резервуара прокалывают иглу полипропиленового шприца и выдавливают 0,1 мл ультрачистой воды, через другой идентичный шприц с иглой выдавливают 0,3 мл 2 М раствора NaOH для конверсии ионов аммония в форму аммиака. После этого через мембрану прокалывают стальную иглу, соединенную с трубкой, по которой подается азот со скоростью 22 мл/мин. При этом происходит перемешивание пробы с помощью пузырьков газа N_2. Поток азота смешивается с выделенным аналитом и поступает в ГДЯ по донорному каналу, где происходит диффузия аммиака через поры мембраны. Через 5 мин концентрирования поглотительный раствор смеси кислотно-основных индикаторов (pH = 7,05) с помощью перистальтического насоса направляется в проточную кювету спектрофотометра,

где происходит измерение его оптической плотности в проточном режиме при длине волны 580 нм относительно раствора смешанного индикаторного раствора (pH = 7,05). На заключительном этапе производится продувка донорного канала потоком азота в течение 1 мин.

Градуировочную зависимость строили добавлением к модельному образцу бетона ($C_{NH_4^+}$ = 0) 0,1 мл стандартного раствора ионов аммония с концентрациями 0,2; 1,0; 2,5; 5,0; 10 мг/л. Зависимость оптической плотности от концентрации ионов аммония в бетоне представлены уравнением: $A = 0{,}1893 \cdot [NH_4^+]$, где A – оптическая плотность раствора, $[NH_4^+]$ – концентрация ионов аммония, мг/л. 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. Методика проточно-инжекционного определения ионов аммония позволила увеличить производительность до 10 проб в час.

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах с проверкой правильности результатов методом «введено-найдено» (Таблица 18).

Таблица 18. 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 ± 0,04
	1,50	1,51 ± 0,09
Бетон 2	0	0,23 ± 0,03
	0,50	0,70 ± 0,07
	1,50	1,65 ± 0,08
Бетон 3	0	0,16 ± 0,02
	0,50	0,65 ± 0,06
	1,50	1,61 ± 0,08
Бетон 4	0	<ПО
	0,50	0,51 ± 0,04
	1,50	1,50 ± 0,07

Бетон 5	0	<ПО
	0,50	0,50 ± 0,04
	1,50	1,49 ± 0,07
Модельный образец №1	3,20	3,00 ± 0,16
	0,50	3,51 ± 0,17
	1,50	4,47 ± 0,20
Модельный образец №2	0,22	0,19 ± 0,03
	0,50	0,71 ± 0,07
	1,50	1,65 ± 0,09

В таблице 19 приведено сравнение аналитических характеристик разработанных методик определения ионов аммония в условиях ЦИА и ПИА.

Таблица 19. Сравнение аналитических характеристик методик определения ионов аммония в условиях ЦИА и ПИА.

Параметр	**ЦИА**	**ПИА**
Масса пробы, г	0,5	0,2
Метод разделения и концентрирования	ПМЭ	ГДЯ
Время концентрирования, мин	10	5
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,1 - 1	0,1 - 5
Коэффициент корреляции	0,9995	0,9997
ПО (мкг/кг)	30	8
R.S.D (n=5) (%) (для мин и макс конц.)	5 и 3	6 и 2
Суммарное время анализа, мин	16	6

Очевидным недостатком методики ЦИА по сравнению с методикой ПИА является её низкая производительность – 4 определения в час, что объясняется лимитирующими стадиями парофазной микроэкстракции и реакции образования индофенольного комплекса. Однако на практике определение ионов аммония в условиях ЦИА с предварительной микроэкстракцией аналита в каплю реализовать проще, так как нет необходимости использования ГДЯ и газа-носителя, от скорости которого зависит прецизионность метода.

4.3. Циклическое инжекционное спектрофотометрическое определение карбамида в бетонах

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 автоматизации, так как в максимальной степени позволяет обеспечить полноту протекания реакции Шиффа и устранить дисперсию пробы в потоке носителя за счет включения стадии конвективного перемешивания зон пробы и растворов реагентов в реакционной емкости (Рисунок 32).

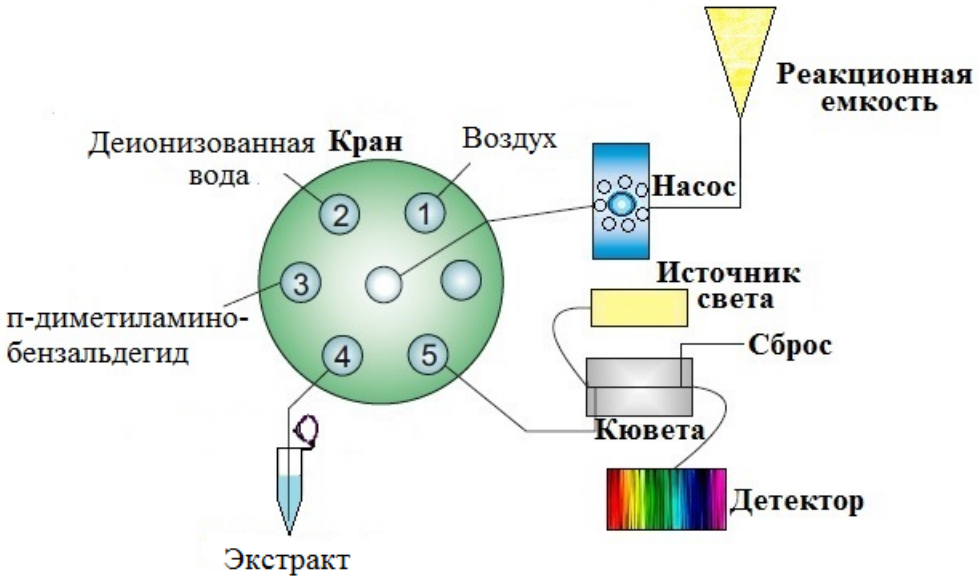


Рисунок 32. Схема ЦИА для определения карбамида в пробах бетонов.

Особенностями метода ЦИА является то, что оптимальные условия проведения фотометрической реакции в стационарных условиях могут быть легко адаптированы к условиям ЦИА без потери чувствительности анализа, а использование проточных кювет с большей длиной оптического пути может привести даже к её увеличению.

Оптимальные условия циклического инжекционного спектрофотометрического определения карбамида представлены в таблице 20 и практически совпадают с условиями внелабораторного спектрофотометрического анализа. Принципиальное отличие заключается в существенном сокращении проб

реагентов и образующихся отходов. Масса пробы была выбрана экспериментальным путем и составила 0,5 г.

Таблица 20. Оптимальные условия определения карбамида в условиях ЦИА.

Параметр	**Значение**
Масса пробы, г	0,5
Объем раствора экстрагента, мл	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

Для проведения анализа 0,5 г отобранной по п. 2.3 пробы бетона помещали в пробирку для центрифугирования и добавляли 0,5 мл раствора экстрагента ([АК] = 5 г/л, [KI] = 2 г/л). После встряхивании фаз в течение 1 мин суспензию центрифугировали (4000 об/мин) 1 мин. Затем 0,2 мл экстракта (канал 4), полученного после извлечения карбамида в водную фазу и разделения фаз центрифугированием, с помощью перистальтического насоса и крана подается в реакционную емкость, куда также направляется 0,2 мл 20 г/л солянокислого раствора п-диметиламинобензальдегида. С помощью пузырьков воздуха, подаваемых по каналу 1 со скоростью 5 мл/мин, происходит перемешивание раствора в РЕ в течении 20 с, после чего он направляется в кювету детектора, где в режиме остановленного потока измеряется оптическая плотность при 415 нм в 5 см кювете относительно фонового раствора реагента.

Для обеспечения выбранной последовательности и длительности всех стадий анализа при управлении анализатора компьютером была составлена программа, позволяющая управлять анализатором и задавать состояния исполнительных элементов прибора в каждый момент времени. Каждая строка в этой программе соответствует определенной стадии, а столбцы отвечают положению каждого исполнительного элемента. Программа для разработанной методики представлена в приложении 8.

Градуировочная зависимость строилась по водным растворам карбамида 20, 50, 100, 200 и 400 мг/л и имела следующий вид: $A = 0{,}0037 \cdot [CO(NH_2)_2] + 0{,}0257$, где A – оптическая плотность раствора, $[CO(NH_2)_2]$ – концентрация карбамида, мг/л (Рисунок 33).

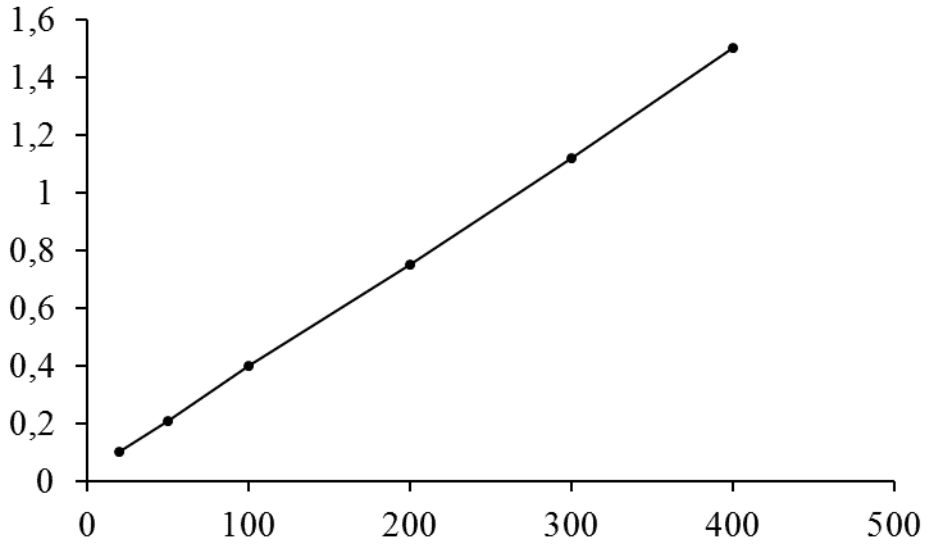


Рисунок 33. Градуировочная зависимость для определения карбамида в бетонах.

Методика обеспечивает определение карбамида в бетоне в диапазоне концентраций 20 – 400 мг/кг. Предел обнаружения – 6 мг/кг (3σ), производительность – 25 проб в час. Аналитические характеристики разработанной методики представлены в таблице 21.

Таблица 21. Аналитические характеристики спектрофотометрического определения карбамида в пробах бетонов в условиях ЦИА.

Параметр	**Значение**
Диапазон определяемых концентрация, мг/кг	20 – 400
Коэффициент корреляции	0,9996
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 22, существует тенденция снижения содержания карбамида в пробах от зимнего к летнему периодам, что может быть причиной отсутствия необходимости добавления

морозостойких добавок в теплое время года. Разработанная методика подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 22. Результаты определения карбамида в пробах бетонов (n = 3, P =0,95).

Проба (период строительства)	**Введено $CO(NH_2)_2$, мг/кг**	**Найдено $CO(NH_2)_2$, мг/кг**
Бетон №1 (зима)	0 50	382 ± 8 428 ± 10
Бетон №2 (весна)	0 50	60 ± 3 112 ± 5
Бетон №3 (лето)	0 50	23 ± 2 72 ± 3

Выводы

1. Подтверждена взаимосвязь между эмиссией аммиака из бетонов в воздух помещений и присутствия 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 иммобилизированным 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 инжекционного спектрофотометрического определения карбамида с пределом обнаружения – 6 мг/кг и производительностью – 25 проб в час;

– 6.2. методика циклического инжекционного спектрофотометрического определения ионов аммония, включающая стадию парофазной микроэкстракции, с пределом обнаружения – 30 мкг/кг и производительностью – 4 пробы в час;

– 6.3. методика проточно-инжекционного спектрофотометрического определения ионов аммония, включающая стадию выделения ионов аммония методом газовой диффузии, с пределом обнаружения – 8 мкг/кг и производительностью – 10 проб в час.

Принятые условные сокращения и обозначения

ТЭС – тепловые электростанции

КЭ – капиллярный электрофорез

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

НПА – непрерывный проточный анализ

ПИА – проточно-инжекционный анализ

SIA – последовательный инжекционный анализ

MCFIA – мультикоммутационный проточно-инжекционный анализ

MSFIA – многошприцевой проточно-инжекционный анализ

MPFS – многонасосный проточно-инжекционный анализ

ЦИА – циклический инжекционный анализ

РЕ – реакционная емкость

ПЯ – потенциометрическая ячейка

ГД – газовая диффузия

ИХ – ионная хроматография

МСК – метансульфоновая кислота

ПТФЭ – политетрафторэтилен

БТС – бромтимоловый синий

ЖМЭ – жидкостная микроэкстракция в каплю

МЭ – мицеллярная экстракция

МЭК – мицеллярно-экстракционное концентрирование

ПАВ – поверхностно-активные вещества

НПАВ – неионогенные ПАВ

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид

ПФМЭ – парофазная микроэкстракция

ТФЭ – твердофазная экстракция

ОФД – о-фтальдегид

ЖХ-ФЛД – жидкостной хроматограф с флуоресцентным детектором

АТФ – аденозинтрифосфат

АДФ – аденозиндифосфат

ЖХ – жидкостная хроматография

ЖХВР – жидкостная хроматография высокого разрешения

ГДЯ – газодиффузионная ячейка

ГДВ – газодиффузионное выделение

АК – аскорбиновая кислота

ПВДФ – поливинилиденфторид

Список литературы

1. Корчагина, О.А. Материаловедение. Бетоны и строительные растворы: учебное пособие / О.А. Корчагина, В.Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2004. – 80 с.

2. Колокольников, В.С. Производство цемента: учебное пособие / В.С. Колокольников. – М.: Высшая школа, 1967. – 303 с.

3. ГОСТ 31108-2003 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: ФГУП ЦПП, 2004. – 27 с.

4. ГОСТ 25818-91 Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия. – М.: ИПК изд-во стандартов, 2003. – 11 с.

5. Шиманов, В.Н. Проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций / В.Н. Шиманов // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – 19 сентября.

6. Изотов, В.С. Химические добавки для модификации бетона: монография / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.

7. Карибаев, К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов: монография / К.К. Карибаев. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1980. – 336 с.

8. Румянцева, Е.Е. Экологическая безопасность строительных материалов, конструкций и изделий: учебное пособие / Е.Е. Румянцева, Ю.Д. Губернский, Т.Ю. Кулакова. – М.: Университетская книга, 2011. – 200 с.

9. Bai, Z. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang , T. Zhu // Environment International. – 2006. – № 32. – P. 303–311.

10. Liu, J. Study of the current status and factors that influence indoor air pollution in 138 houses in the urban area in Xi’an / J. Liu, Y. Guo, X. Pan // Ann NY Acad Sci. – 2008. – № 1140. – P. 246–255.

11. Lindgren, T. A case of indoor air pollution of ammonia emitted from concrete in a newly built office in Beijing Building and Environment / T. Lindgren // Building and Environment. – 2009. – № 45. – P. 596–600.

12. Петровский, Г.В. Краткая медицинская энциклопедия / Под ред. Г.В. Петровского. – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1989. – 1 т. – 624 с.

13. Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1977. – 3 т. – 608 с.

14. Jarnstrom, H. Reference values for indoor air pollutant concentrations in new, residential buildings in Finland / H. Jarnstrom, K. Saarela, P. Kalliokoski, A.-L. Pasanen // Atmospheric Environment. – 2006. – № 40. – P. 7178–7191.

15. Чистый цемент в чистые вагоны // Строительство. – 2005. – № 1–2. – 9 марта.

16. Сивков, С.П. Эмиссия аммиака из цементных бетонов / С.П. Сивков // Технологии бетона. – 2012. – № 5–6. – С. 15–17.

17. Rathbone, R. F. A Study of the effects of post-combustion ammonia injection on fly ash quality: characterization of ammonia release from concrete and mortars containing fly ash as a pozzolanic admixture / R. F. Rathbone, T. L. Robl. – Kentucky: University of Kentucky Center for Applied Energy Research, 2001. – P. 63.

18. Crosby, N. T. Determination of ammonia by the Nessler method in waters containing hydrazine / N. T. Crosby // Analyst. – 1968. – № 93. – P. 406–408.

19. Bolleter, W.T. On-line flow-injection monitoring of ammonium / W.T. Bolleter, C.J. Bushman, P.W. Tidwell // Analytical Chemistry. – 1995. – № 33. – P. 592–594.

20. Fawcett, J.K. A rapid and precise method for the determination of urea / J.K. Fawcett, J.E. Scott // Journal of Clinical Pathology. – 1960. – № 13. – P. 156–159.

21. Kempers, A.J. Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate / A.J. Kempers, C.J. Kok // Analytica Chimica Acta. – 1989. – № 221. – P. 147–155.

22. Kempers, A.J. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method / A.J. Kempers, A. Zweers // Soil Science Plant Analysis. – 1986. – № 17. – P. 715–723.

23. Stratis, J. A. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content / J. A. Stratis // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2010. – № 90. – P. 115–126.

24. Hamalainena, J.P Determination of NH_3 in pyrolysis gases by ammonia selective electrode / J.P. Hamalainena, J.L. Tummavuorib, M.J. Ahoa // Talanta. – 1993. – № 40. – P. 1575–1577.

25. Valentini, F. The electrochemical detection of ammonia in drinking water based on multi-walled carbon nanotube copper nanoparticle composite paste electrodes / F. Valentini, V. Biagiotti, C. Lete, G. Palleschi, J. Wang // Sensors and Actuators B. – 2007. – № 128. – P. 326–333.

26. Giovanelli, D. Determination of ammonia based on the electro-oxidation of hydroquinone in dimethylformamide or in the room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / D. Giovanelli, M.C. Buzzeo, N.S. Lawrence, C. Hardacre, K.R. Seddon, R.G. Compton // Talanta. – 2004. – № 62. – P. 904–911.

27. Tan, L.L. Determination of ammonium ion using a reagentless amperometric biosensor based on immobilized alanine dehydrogenase / L.L. Tan, A. Musa, Y.H. Lee // Sensors. – 2011. – № 11. – P. 9344–9360.

28. Bulatov, A.V. Stepwise injection potentiometric determination of ammonium-ions in water / A.V. Bulatov, P.A. Ivasenko, A.L. Moskvin, L.N. Moskvin // Journal of Flow Injection Analysis. – 2009. – № 26. – P. 49–52.

29. Coulson, D.M. Selective detection of nitrogen compounds in electrolytic conductivity gas chromatography / D.M. Coulson // Journal of Gas Chromatography. – 1966. – № 4. – P. 285–287.

30. Kashihira, N. Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia and amines / N. Kashihira, K. Makino, K. Kirita, Y. Watanabe // Journal of Chromatography A. – 1982. – № 239. – P. 617–624.

31. Pranaityte, B. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction / B. Pranaityte, S. Jermak, E. Naujalis, A. Padarauskas // Microchemical. – 2007. – № 86. – P. 48–52.

32. Beck, W. Capillary electrophoresis of organic and inorganic cations with indirect UV detection / W. Beck, H. Engelhardt // Chromatographia. – 1992. – № 33. – P. 313–316.

33. Padarauskas, A. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater / A. Padarauskas, V. Paliulionyte, B. Pranaityte // Analytical Chemistry. – 2001. – № 73. – P. 267–271.

34. Wang, L. Determination of ammonia in beers by pervaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection / L. Wang, T.J. Cardwell, M.D. Luque de Castro, R.W. Cattrall, S.D. Kolev // Talanta. – 2003. – № 60. – P. 1269–1275.

35. Pasquini, C. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia, and phosphorus / C. Pasquini, W. A. de Oliveira // Analytical Chemistry. – 1985. – № 57. – P. 2575–2579.

36. Meyerhoff, M.E. Flow injection determination of ammonia-N using polymer membrane electrode-based gas sensing system / M.E. Meyerhoff, Y.M. Fraticelli // Analytical Letters. – 1981. – № 14. – P. 415–432.

37. Gibb, S.W. Analysis of ammonia and methylamines in natural waters by flow-injection gas-diffusion coupled to ion chromatography / S.W. Gibb, R.F.C. Mantoura, P.S. Liss // Analytical Chimica Acta. – 1995. – № 316. – P. 291–304.

38. Gibb, S.W. Automation of flow injection gas diffusion ion chromatography for the nanomolar determination of methylamines and ammonia in seawater and atmospheric samples / S.W. Gibb, J.W. Wood, R. Fauzi, R.F.C. Mantoura // Journal of Automatic Chemistry. – 1995. – № 17. – P. 205–212.

39. Kerouel, R. Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis / R. Kerouel, A. Aminot // Marine Chemistry. – 1997. – № 57. – P. 267–275.

40. Aminot, A.A. A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to in situ analyses / A.A. Aminot, R. Kerouel, D. A. Birot // Water Research. – 2001. – № 35. – P. 1777–1785.

41. Волынец, В.Ф. Аналитическая химия азота / В.Ф. Волынец, М.П. Волынец. – М.: Наука, 1977. – 80 с.

42. Krug, F.G. Determination of ammonium ion in low concentrations with Nessler's reagent by flow injection analysis / F.G. Krug, J. Ruzichka, E.H. Hansen // Analyst. – 1979. – № 104. – P. 47–54.

43. van Staden J.F. Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis / J.F. van Staden, R.E. Taljaard // Analytical Chimica Acta. – 1997. – № 344. – P. 281–289.

44. Гривдель, И.М. Фотометрические методы в почвенном анализе / И.М. Гривдель. – М.: МГУ, 1982. – 248 с.

45. Park, G. Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater / G. Park, H. Oh, S. Ahn // Bulletin of Korean Chemical Society. – 2009. – № 30. – P. 2032–2038.

46. Nelson, D.W. Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method / D.W. Nelson // Communication in Soil Science and Plant Analysis. – 1983. – № 14. – P. 1051–1062.

47. Nkonge, C. A sensitive colorimetric procedure for nitrogen determination in micro-Kjeldahl digests / C. Nkonge, G.M. Balance // Journal of Agricultural Food Chemistry. – 1982. – № 30. – P. 416–420.

48. Verdouw, H. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium salicylate / H. Verdouw, C.J.A. Echteld, E.M.J. Dekkers // Water Research. – 1978. – № 12. – P. 399–402.

49. Li, Q.P. Continuous colorimetric determination of trace ammonium in seawater with a long-path liquid waveguide capillary cell / Q.P. Li, J.Z. Zhang, F.J. Millero, D.A. Hansell // Marine Chemistry. – 2005. – № 96. – P. 73–85.

50. Azzaro, F. Automatic colorimetric analyzer prototype for high frequency measurement of nutrients in seawater / F. Azzaro, M. Galletta // Marine Chemistry. – 2006. – № 99. – P. 191–198.

51. Jodo, M. Determination of nutrients in seawater by segmented-flow analysis with higher analysis rate and reduced interference on ammonia / M. Jodo, K. Kawamoto, M. Tochimoto, S.C. Coverly // Journal of Automatic Chemistry. – 1992. – № 14. – P. 163–167.

52. Laua, K.T. Solid-state ammonia sensor based on Berthelot's reaction / K. T. Laua, S. Edwardsb, D. Diamond // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – № 98. – P. 12–17.

53. Coverly, S. A re-examination of matrix effects in the segmented-flow analysis of nutrients in sea and estuarine water / S. Coverly, R. Kerouel, A. Aminot // Anaytica Chimica Acta. – 2012. – № 712. – P. 94–100.

54. Москвин, Л.Н. Проточные методы анализа / Л.Н. Москвин, А.В. Булатов, А.Л. Москвин. – СПб.: ВВМ, 2004. – 48 с.

55. Oliveira, S.M. Determination of ammonium in marine waters using a gas diffusion multicommuted flow injection system with in-line prevention of metal hydroxides precipitation / S.M. Oliveira, T.I.M.S. Lopes, I.V. Toth, A.O.S.S. Rangel // Journal of Environmental Monitoring. – 2009. – № 11. – P. 228–234.

56. Segundo, R.A. Development of a sequential injection gas diffusion system for the determination of ammonium in transitional and coastal waters / R.A. Segundo, R.B.R. Mesquita, M.T.S.O.B. Ferreira, C.F.C.P. Teixeira, A.A. Bordalo, A.O.S.S. Rangel // Analytical Methods. – 2011. – № 3. – P. 2049–2055.

57. Plant, J.N. NH_4-Digiscan: an in situ and laboratory ammonium analyzer for estuarine, coastal, and shelf waters / J.N. Plant, K.S. Johnson, J.A. Needoba, L.J. Coletti // Limnology and Oceanography: Methods. – 2009. – № 7. – P. 144–156.

58. Van Son, M. Determination of total ammoniacal nitrogen in water by flow-injection analysis and a gas-diffusion membrane / M. Van Son, R.C. Schothorst, G. Den Boef // Analytica Chimica Acta. – 1983. – № 153. – P. 271–275.

59. Gray, S.M. Spectrophotometric determination of ammonia in estuarine waters by hybrid reagent-injection gas-diffusion flow analysis / S.M. Gray, P.S. Ellis, M.R. Grace, I.D. McKelvie // Spectroscopy Letters. – 2006. – № 39. – P. 737–753.

60. Willason, S.W. A rapid, highly sensitive technique for the determination of ammonia in seawater / S.W. Willason, K.S. Johnson // Marine Biology. – 1986. – № 91. – P. 285–290.

61. Su, X.L. Flow-injection determination of total ammonia and total carbon dioxide in blood based on gas-diffusion separation and with a bulk acoustic wave impedance

sensor / X.L. Su, B.S. Yu, H.W. Tan, X.R. Yang, L.H. Nie, S.Z. Yao // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 1998. – № 16. – P. 759–769.

62. Cerda, A. Evaluation of flow injection methods for ammonium determination in wastewater samples / A. Cerda, M.T. Oms, R. Forteza, V. Cerda // Analytica Chimica Acta. – 1995. – № 311. – P. 165–173.

63. Schulze, G. Different approaches to the determination of ammonium ions at low levels by flow injection analysis / G. Schulze, C.Y. Liu, M. Brodowski, O. Elsholz // Analytica Chimica Acta. – 1988. – № 214. – P. 121–136.

64. Hunter, D.A. A technique for the measurement of total ammonia in small volumes of seawater and hemolymph / D.A. Hunter, R.F. Uglow // Ophelia. – 1993. – № 37. – P. 31–40.

65. Watson, R.J. Flow-injection analysis with fluorescence detection for the determination of trace levels of ammonium in seawater / R.J. Watson, E.C.V. Butler, L.A. Clementson, K.M. Berry // Journal of Environmental Monitoring. – 2005. – № 7. – P. 37–42.

66. Jones, R.D. An improved fluorescence method for the determination of nanomolar concentrations of ammonium in natural waters / R.D. Jones // Limnology and Oceanography. – 1991. – № 36. – P. 814–819.

67. Masserini, R.T. A sensor package for the simultaneous determination of nanomolar concentrations of nitrite, nitrate, and ammonia in seawater by fluorescence detection / R.T. Masserini, K.A. Fanning // Marine Chemistry. – 2000. – № 68. – P. 323–333.

68. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.

69. Москвин, Л. Н. Мембранные методы разделения веществ в аналитической химии. Избранные труды кафедры аналитической химии СПбГУ 1983–2008 гг. / Л.Н. Москвин, Т.Г. Никитина. – СПб.: Соло, 2008. – С. 248–275.

70. Fang, Z. Flow injection separation and preconcentration / Z. Fang. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio: VCH, 1993. – 259 p.

71. Valcarcel, M. Non-chromatographic continuous separation techniques / M. Valcarcel, M.D. Luque de Castro. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. – 290 p.

72. Cee, R. Sampling of inorganic gases and vapours / R. Cee., J.C. Ku // Analyst. – 1994. – № 119. – P. 57–63.

73. Mornane, P. Thin layer distillation for matrix isolation in flow analysis / P. Mornane, J. Haak, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, P. K. Dasgupta, S.D. Kolev // Talanta. – 2007. – № 72. – P. 741–746.

74. O'Connor Sraj, L. Analytical challenges and advantages of using flow-based methodologies for ammonia determination in estuarine and marine waters / L. O'Connor Sraj, M.I.G.S. Almeida, S.E. Swearer, S.D. Kolev, I.D. McKelvie // Trends in Analytical Chemistry. – 2014. – № 59. – P. 83–92.

75. Ariza, A.C. Flow-injection analysis for online monitoring of nutrients (ammonia and nitrite) in aquaculture / A.C. Ariza, P. Linares, M.D. Luque de Castro, M. Valcarcel // Journal of Automatic Chemistry. – 1992. – № 14. – P. 181–183.

76. Tovar, A. Simultaneous determination of nutrients (ammonium and phosphate) in marine aquaculture effluents by flow analysis / A. Tovar, C. Moreno, M.P. Manuel-Vez, M. Garcia-Vargas // Quimica Analitica. – 2001. – № 20. – P. 37–45.

77. Chen, G. On-line solid phase extraction and spectrophotometric detection with flow technique for the determination of nanomolar level ammonium in seawater samples / G. Chen, M. Zhang, Z. Zhang, Y. Huang, D. Yuan // Analytical Letters. – 2011. – № 44. – P. 310–326.

78. Muraki, H. Fully automated system for the continuous monitoring of ammonium ion in fish farming plant seawater by flow-injection analysis / H. Muraki, K. Higuchi, M. Sasaki, T. Korenaga, K. Toei // Analytica Chimica Acta. – 1992. – № 261. – P. 345–349.

79. Shoji, T. Flow injection analysis with spectrophotometry for ammonium ion with 1-naphthol and dichloroisocyanurate / T. Shoji, E. Nakamura // Journal of Flow Injection Analysis. – 2009. – № 26. – P. 37–42.

80. Roth, M. Fluorescence reaction for amino acids / M. Roth // Analytical Chemistry. – 1971. – № 43. – P. 880–882.

81. Genfa, Z. Fluorimetric measurement of aqueous ammonium ion in a flow injection system / Z. Genfa, P.K. Dasgupta // Analytical Chemistry. – 1989. – № 61. – P. 408–412.

82. Amornthammarong, N. Shipboard fluorometric flow analyzer for high-resolution underway measurement of ammonium in seawater / N. Amornthammarong, J.-Z. Zhang // Analytical Chemistry. – 2008. – № 80. – P. 1019–1026.

83. Abi Kaed Bey, S. A high-resolution analyser for the measurement of ammonium in oligotrophic seawater / S. Abi Kaed Bey, D.P. Connelly, F.E. Legiret, A.J.K. Harris, M.C. Mowlem // Ocean Dynamics. – 2011. – № 61. – P. 1555–1565.

84. Frank, C. A fast sequential injection analysis system for the simultaneous determination of ammonia and phosphate / C. Frank, F. Schroeder, R. Ebinghaus, W. Ruck // Microchimica Acta. – 2006. – № 154. – P. 31–38.

85. Frank, C. Using sequential injection analysis to improve system and data reliability of online methods: determination of ammonium and phosphate in coastal waters / C. Frank, F. Schroeder // Journal of Automated Methods and Management in Chemistry. – 2007. – № 2007. – P. 1–6.

86. Horstkotte, B. A miniature and field-applicable multipumping flow analyzer for ammonium monitoring in seawater with fluorescence detection / B. Horstkotte, C.M. Duarte, V. Cerda // Talanta. – 2011. – № 85. – P. 380–385.

87. Wang, L. Pervaporation-flow injection determination of ammonia in the presence of surfactants / L. Wang, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, M.D. Luque de Castro, S.D. Kolev // Analytica Chimica Acta. – 2000. – № 416. – P. 177–184.

88. Choengchan, N. A membraneless gas diffusion unit: design and its application to determination of ethanol in liquors by spectrophotometric flow injection / N. Choengchan, T. Mantim, P. Wilairat, P.K. Dasgupta, S. Motomizu, D. Nacapricha // Analytica Chimica Acta. – 2006. – № 579. – P. 33–37.

89. Almeida, M.I.G.S. A membraneless gas-diffusion unit – multisyringe flow injection spectrophotometric method for ammonium determination in untreated environmental

samples / M.I.G.S. Almeida, J.M. Estela, M.A. Segundo, V. Cerda //Talanta. – 2011. – № 84. – P. 1244–1252.

90. Senra-Ferreiro, S. Ion pair-based liquid-phase microextraction combined with cuvetteless UV–vis micro-spectrophotometry as a miniaturized assay for monitoring ammonia in waters / S. Senra-Ferreiro, F. Pena-Pareira, I. Costas-Mora, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho // Talanta. – 2011. – № 85. – P. 1448–1452.

91. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе этилена. Перевод с немецкого / Н. Шенфельд. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

92. Кущевская, Н.Ф. Мицеллярно-экстракционное концентрирование микрокомпонентов фазами неионных ПАВ при температуре помутнения / Н.Ф. Кущевская, А.Н. Горбачевский, В.А. Дорощук, С.А. Куличенко // Химия и технология воды. – 2008. – № 5. – С. 521.

93. Shemirani, F. Laser induced thermal lens spectrometry for cobalt determination after cloud point extraction / F. Shemirani, N. Shokoufi // Analytica Chimical Acta. – 2006. – № 577. – P. 238–243.

94. Shariati, S. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES / S. Shariati, Y. Yamini // Journal of colloid and interface science. – 2006. – № 298. – P. 419–425.

95. Afkhami, A. Micelle-Mediated Extraction and Spectrophotometric Determination of Ammonia in Water Samples utilizing Indophenol Dye Formation / A. Afkhami, R. Norooz-Asl // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2008. – № 19. – P. 1546–1552.

96. Крылов, В.А. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов, А.В. Крылов, П.В. Мосягин, Ю.О. Маткивская // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 4. – С. 341–360.

97. Liu, S. Liquid droplet. A renewable gas sampling interface / S. Liu, P.K. Dasgupta // Analytical Chemistry. – 1995. – № 67. – P. 2042–2049.

98. Liu, H. A renewable liquid droplet as a sampler and a windowless optical cell. An automated sensor for gaseous chlorine / H. Liu, P.K. Dasgupta // Analytical Chemistry. – 1995. – № 67. – P. 4221–4228.

99. Hata, N. Micro-phase sorbent extraction for trace analysis via in situ sorbent formation: application to the preconcentration and the spectrophotometric determination of trace ammonia / N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi // Analytical Sciences. – 2002. – № 18. – P. 697–699.

100. Shoji, T. Collection of indonaphthol blue on a membrane filter for the spectrophotometric determination of ammonia with 1-naphthol and dichloroisocyanurate / T. Shoji, E. Nakamura // Analytical Sciences. – 2010. – № 26. – P. 779–783.

101. Hata, N. Spectrophotometric determination of ammonia-nitrogen after preconcentration as indothymol on a glass-fiber filter in the presence of a cationic surfactant / N. Hata, K. Teraguchi, M. Yamaguchi, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto // Mikrochimica Acta. – 1992. – № 106. – P. 101–108.

102. Martinez, Y.M. Improved detection limit for ammonium/ammonia achieved by Berthelot's reaction by use of solid-phase extraction coupled to diffuse reflectance spectroscopy / Y.M. Martinez, R.H. Hernandez, P.C. Falco // Analytica Chimica Acta. – 2005. – № 534. – P. 327–334.

103. Martinez, Y.M. Influence of the presence of surfactants and humic acid in waters on the indophenol-type reaction method for ammonium determination / Y. M. Martinez, P.C. Falco, R. H. Hernandez // Talanta. – 2006. – № 69. – P. 1038–1045.

104. Okumura, M. A simple and rapid in situ preconcentration method for trace ammonia nitrogen in environmental water samples using a solid-phase extraction followed by spectrophotometric determination / M. Okumura, S. Honda, K. Fujinaga, Y. Seike // Analytical. Sciences. – 2005. – № 21. – P. 1137–1140.

105. Sarangapani, M. Determination of ammonium in aqueous samples using new headspace dynamic in-syringe liquid-phase microextraction with in situ derivitazation coupled with liquid chromatography–fluorescence detection / M. Sarangapani, C.T. Yan, H.K. Shih // Analytica Chimica Acta. – 2012. – № 754. – P. 54–60.

106. Bremner, J. M. Determination of ammonia and nitrate in soil / J. M. Bremner, K. Shaw // Journal of Agricultural Science. – 1995. – № 46. – P. 320–328.

107. ГОСТ Р. 53219-2008 Качество почвы. Определение содержания нитратного азота, аммонийного азота и общего азота в воздушно-сухих почвах с помощью хлорида кальция в качестве экстрагирующего вещества. – М.: Стандартинформ, 2009. – 15 с.

108. Francis, P.S. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends / P.S. Francis, S.W. Lewis, K.F. Lim // Trends in analytical chemistry. – 2002. – № 21. – P. 389–400.

109. Revilla, M. Urea analysis in coastal waters: Comparison of enzymatic and direct methods / M. Revilla, J. Alexander, P. Glibert // Limnology and Oceanography: Methods. – 2005. – № 3. – P. 290–299.

110. Morishita, Y. Kinetic assay of serum and urine for urea with use of urease and leucine dehydrogenase / Y. Morishita // Clinical Chemistry. – 1997. – № 43. – P. 1932–1936.

111. Reis Lima, M. J. Enzymatic determination of urea in milk by sequential injection with spectrophotometric and conductometric detection / M. J. Reis Lima, S.M.V. Fernandes, A.O.S.S. Rangel // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1997. – № 52. – P. 6887–6890.

112. Ruzicka, J. Enzymatic determination of urea in serum based on pH measurement with flow injection method / J. Ruzicka, E.H. Hansen, K. Ghose // Analytical Chemistry. – 1979. – № 51. – P. 199–206.

113. Bretaudiere, J.P. Direct enzymatic determination of urea in plasma and urine with a centrifugal analyzer / J.P. Bretaudiere, H.T. Phung, M. Bailly // Clinical Chemistry. – 1976. – № 22. – P. 1614–1617.

114. Бусев, А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / А.И. Бусев. – М.: Иностранной Литературы, 1963. – 467 с.

115. Rho, J.H. Direct fluorometric determination of urea in urine / J.H. Rho // Clinical Chemistry. – 1972. – № 18. – P. 476–478.

116. Butler, A.R. The chemistry of the diacetyl monoxime assay of urea in biological fluids / A. R. Butler, I. Hussain, E. Leitch // Clinical Chemistry. – 1981. – № 112. – P. 357–360.

117. Goeyens, L. A room temperature procedure for the manual determination of urea in seawater / L. Goeyens, N. Kindermans, M. Abu Yusuf, M. Elskens // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 1998. – № 47. – P. 415–418.

118. Newell, B.S. The determination of urea in seawater / B.S. Newell, B. Morgan, J. Cundy // Journal of Marine Research. – 1967. – № 25. – P. 201–202.

119. Mulvenna, P.F. A modified manual method for the determination of urea in seawater using diacetylmonoxime reagent / P.F. Mulvenna, G. Savidge // Estuarine, Coastal and Shelf Science. – 1992. – № 34. – P. 429–438.

120. With, T.K. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine / T.K. With, T.D. Petersen, B. Petersen // Journal of Clinical Pathology. – 1961. – № 14. – P. 202–204.

121. Geiger, P.J. The use of p-dimethylaminobenzaldehyde for the micro determination of urea in urine / P.J. Geiger // Microchemical Journal. – 1968. – № 13. – P. 481–490.

122. Roijer, A.F.M. The determination of urea with p-dimethylaminobenzaldehyde / A.F.M. Roijers, M.M. Tas // Clinica Chimica Acta. – 1964. – № 9. – P. 197– 202.

123. Yatizidis, H. An improved method for the simple and accurate colorimetric determination of urea with Ehrlich's reagent / H. Yatizidis, M. Garidi, C. Vassilikos, D. Mayopoulou, A. Akilas // Journal of Clinical Pathology. – 1964. – № 17. – P. 163–164.

124. Hoseney, R.C. Spectrophotometric determination of urea, thiourea, and certain of their substitution products with p-dimethylaminobenzaldehyde and diacetylmonoxime / R. C. Hoseney, K. F. Finney // Analytical Chemistry. – 1964. – № 36. – P. 2145–2148.

125. With, T.K. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine / T.K. With, T.D. Petersen, B. Petersen // Technical methods. – 1960. – P. 202–204.

126. Abshahi, A. Simultaneous Determination of Urea and Ammonia Nitrogen in Soil Extracts and Water by High Performance Liquid Chromatography/ A. Abshahi, S.S. Goyal, D.S. Mikkelsen // Soil Science Society of America. – 1988. – № 52. – P. 969–973.

127. Matsudo, T. Determination of urea and citrulline in fermented foods and beverages / T. Matsudo, M. Sasaki // Bioscience, Biotechnology and Biochemistry. – 1995. – № 59. – P. 827–830.

128. Kodama, S. Highly sensitive method for urea detection in wine / S. Kodama, T. Suzuki // Journal of Food Science. – 1995. – № 60. – P. 1097–1099.

129. Knorst, M.T. Analytical methods for measuring urea in pharmaceutical formulations / M.T. Knorst, R. Neubert, W. Wohlrab // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. – 1997. – № 15. – P. 1627–1632.

130. Dallet, P. Determination of urea, allantoin and lysine pyroglutamate in cosmetic samples by hydrophilic interaction chromatography / P. Dallet, L. Labat, E. Kummer, J.P. Dubost // Journal of Chromatography B. – 2000. – № 742. – P. 447–452.

131. Clark, S. Determination of urea using high-performance liquid chromatography with fluorescence detection after automated derivatisation with xanthydrol / S. Clark, P.S. Francis, X.A. Conlan, N.W. Barnett // Journal of Chromatography A. – 2007. – № 1161. – P. 207–213.

132. M.J. Veiga, P. Herbert, T. Simoes, A. Oliveira, A. Alves, Presented at the 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis: Modern Trends and Applications, Iraklion, Greece, October 2005, Poster P-III-16.

133. Martinek, R.G. Review of methods for determining urea nitrogen in biologic fluid / R.G. Martinek // The American Journal of Medical Technology. – 1969. – № 31. – P. 678–683.

134. Hirota, K. High-performance liquid chromatographic method for the determination of plasma allantoin / K. Hirota, M. Kawase, S. Ohmori, T. Kishie // Journal of Chromatography B. – 1983. – № 277. – P. 165–172.

135. Andersson, G. Determination of milk urea by flow injection analysis / G. Andersson, L. Andersson, G. Carlstrom //Journal of Veterinary Medicine Series A. – 1986. – № 33. – P. 53–58.

136. Baumgartner, M. Evaluation of flow injection analysis for determination of urea in sheep's and cow's milk / M. Baumgartner, M. Flock, P. Winter, W. Luf, W. Baumgartner // Acta Veterinaria Hungarica. – 2002. – № 50. – P. 263–271.

137. Lima, J.L.F.C. Flow Injection System with Potentiometric Detection for the Determination of Urea Content in Milks / J.L.F.C. Lima, C.D. Matos, M.C.V.F. Vaz // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 1998. – № 46. – P. 1386–1389.

138. Abdel-Latif, M.S. Fluorometric determination of urea by flow injection analysis / M.S. Abdel-Latif, G.G. Guilbault // Journal of Biotechnology. – 1990. – № 14. – P. 53–61.

139. Hu, X. Determination of trace amounts of urea by using flow injection with chemiluminescence detection / X. Hu, N. Takenaka, M. Kitano, H. Bandow, Y. Maeda, M. Hattori //Analyst. – 1994. – № 119. – P. 1829–1833.

140. Tabata, M. A chemiluminometric method for the determination of urea in serum using a three-enzyme bioreactor / M. Tabata, T.J.Murachi //Journal of Bioluminescence and Chemiluminescence. – 1988. – № 2. – P. 63–67.

141. Ohnishi, N. Automatic electrochemical sequential processing in a microsystem for urea detection / N. Ohnishi, W. Satoh, K. Morimoto, J. Fukuda, H. Suzuki // Sensors and Actuators B. – 2010. – № 144. – P. 146–152.

142. Золотов, Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: УРСС, 2002. – 302 с.

143. Золотов, Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы / Ю.А. Золотов // Вестник Российской Академии наук. – 1997. – Т.67. – № 6. – С. 508–513.

144. Bishop, E. Indicators / E. Bishop. – Oxford: Pergamon, 1972. – 746 p.

145. Macho, H.K. Gap between layers, melt adhesive / H.K. Macho, K.D. Hungenberg, N. Becker // Patent № US5096836A. – 1992.

146. Arai, F. Analysis material sheet / F. Arai, K. Yazawa, H. Takeuchi, M. Kitajima // Patent № US4783315A. – 1988.

147. Jina, A.N. Test strip with an asymmetrical end insuring correct insertion for measuring / A.N. Jina, L.R. Larson, J.L. Smith // Patent № US5526120A. – 1996.

148. Rapkin, M.C. Support with hydrophobic barrier layer with affixed spaced apart reagents responsive to various materials / M.C. Rapkin, D.L. Tabb // Patent № US4301115A. – 1981.

149. Chaimaneewong, K. Powdered Reagent for Spectrophotometric Determination of Nitrite / K. Chaimaneewong, E. Nakamura, H. Namiki // Science reports of the Yokohama National University. Section I. – 1988. – № 35. – P. 45-49.

150. Morosanova, E.I. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E.I. Morosanova, A.A. Velikorodnyi, Y.A. Zolotov // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – № 361. – P. 305–308.

151. Ширинова, А.Г. Кинетика образования и химико-аналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов / А.Г. Ширинова, В.М. Иванов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т.49. – № 4. – С. 266–273.

152. Ширинова, А.Г. Реагент для колориметрического и фотометрического определения нитритов в водных растворах / Ширинова А. Г., Иванов В. М. // Патент № 2038579. – 1995.

153. Zolotov, Y.A. Analytical tools for everybody: express test method / Y.A. Zolotov //Annales de Chimie (Paris). – 1997. – № 87. – P. 285–295.

154. Максимова, И.М. Определение кобальта (II) и железа (III) с использованием индикаторных трубок с органическими реагентами, иммобилизованных на гидрофобных / И. М. Максимова, А.А. Кухто, Е.И. Моросанова, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т.49. – № 7. – С. 628–631.

155. Максимова, И.М. Линейно-колористическое определение меди (II) и железа (III) с использованием нековалентно иммобилизованных реагентов / И.М. Максимова, А.А. Кухто, Е.И. Моросанова, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т.49. – № 11. – С. 1090–1093.

156. Марченко, Д.Ю. Индикаторные трубки для определения восстановителей в растворах / Д.Ю. Марченко, Е.И. Моросанова, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т.52. – № 12. – С. 1162–1167.

157. Марченко, Д.Ю. Индикаторные трубки для определения анилина в растворе / Д.Ю. Марченко, Н.А. Морозкин, Е.И. Моросанова, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т.52. – № 12. – С. 1167–1170.

158. Morosanova, E.I. Length-of-stain indicator tubes for the determination of metals in water and solutions / E.I. Morosanova, N.M. Kuz’min, Y.A. Zolotov // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1997. – № 357. – P. 853–859.

159. Андреев, В.Р. О математическом моделировании тест-методов, основанных на использовании индикаторных трубок для анализа состава жидких проб / В.Р. Андреев, Н.С. Плисс, Е.И. Моросанова, Ю.А. Золотов // Научное приборостроение. – 1999. – Т.9. – № 3. – С. 116–128.

160. Моросанова, Е.И. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах / Е.И. Моросанова, А.А. Великородный, И.В. Никулин, Е.А. Пуганова, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т.55. – № 5. – С. 539–545.

161. Азарова, Ж.Л. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля / Ж.Л. Азарова, Е.И. Моросанова, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55. – № 7. – С. 714–719.

162. Сорокин, В.И. Использование экспресс-тестов при исследовании наркотических и сильнодействующих средств / В.И. Сорокин, А.В. Гаевский, Е.В. Дегтярев, С.К. Волков. – М.: Экспертно-криминалистический центр МВД РФ, 1996. – 72 с.

163. Rampy, G.A. Device for the quantitative colorimetric analysis of fluids / G.A. Rampy // Patent № US3634038A. – 1972.

164. Rampy, G.A. Disposable titration device / G.A. Rampy, H.B. Castaneda // Patent № US4332769A. – 1982.

165. Urea/Ammonia (Rapid) Assay Procedure K-URAMR 11/05, Megazyme International, Bray, Ireland. – 2004.

166. Е.И. Моросанова. Тест-методы анализа: классификация и возможности// Тезисы конференции «Экспресс-методы химического анализа: достоинства и недостатки, области применения» . Часть 1. М. 2005. С.3

167. Kallies, K.H. Capillary tube indicator for the determination of urea concentrations / K.H. Kallies // Patent № US4248973A. – 1981.

168. Weisz, H. A short survey of semiquantitative methods of analysis and some new contributions / H. Weisz, H. Lepper // Analytica Chimica Acta. – 1985. – № 172. – P. 265–271.

169. Амелин, В.Г. Тест-метод определения суммарных показателей качества вод с использованием индикаторных бумаг / В.Г. Амелин // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т.55. – № 5. – С. 532–538.

170. Osnowski, C. Indicator paper for determination of pH / C. Osnowski // Polish Patent № 92803. – 1977.

171. Lange, H.R. Reagent for analytical purposes / H.R. Lange, E. Geisler, W. Werner // German Patent № 3048799. – 1982.

172. Lange, H. Test strips / H. Lange, W. Rittersdorf, H.G. Rey, P. Rieckmann // Patent № US 3802842A. – 1978.

173. Senillou, A. A miniaturized urea sensor based on the integration of both ammonium based urease enzyme field effect transistor and a reference field effect transistor for in a single chip / A. Senillou, N.J. Renault, C. Martelet, S. Consnier // Talanta. – 1999. – № 50. – P. 219–226.

174. Yashuda, K. Determination of urea in whole blood using a urea electrode with immobilized urease membrane / K. Yashuda, H. Miyagi, Y. Hamada, Y. Takata // Analyst. – 1984. – № 109. – P. 61–64.

175. Guilbault, G.G. Enzyme electrode based on the use of carbon dioxide sensor / G.G. Guilbault, F.R. Shu // Analytical Chemistry. – 1972. – № 44. – P. 2161–2165.

176. Guilbault, G.G. Specific enzyme electrode for urea / G.G. Guilbault, M.A. Trap // Analytica Chimica Acta. – 1974. – № 73. – P. 355–365.

177. Alizar, U. A biosensor for urea from succinimide-modified acrylic microspheres based on reflectance transduction / U. Alizar, Y.H. Lee, A. Musa // Sensors. – 2011. – № 11. – P. 8323–8338.

178. Singh, M. Urea biosensors / M. Singh, N. Verma, A.K. Garg, N. Redhu // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – № 134. – P. 345–351.

179. Bertocchi, P. Amperometric ammonium ion and urea determination with enzyme based probe / P. Bertocchi, D. Compagnone, G. Palleschi // Biosensors and Bioelectronics. – 1996. – № 11. – P. 1–10.

180. Eggenstein, C. A disposable biosensor for urea determination in blood based on an ammonium sensitive transducer / C. Eggenstein, M. Borchardt, C. Diekmann, B. Grundig, C. Dumschat, K. Cammann, M. Knoll, F. Spener // Biosensors and Bioelectronics. – 1999. – № 14. – P. 33–41.

181. Pandey, P.C. A new solid-state pH sensor and its application in the construction of solid-state urea biosensor / P.C. Pandey, S. Upadhyay, G. Singh, R. Prakash, R.C. Srivastava, P.K. Seth // Electroanalysis. – 2000. – № 12. – P. 517–521.

182. Pizzariello, A. Urea biosensor based on pH-sensing with hematein as a pH-sensitive redoxmediator / A. Pizzariello, M. Stredansky, S. Stredanska, S. Miertus // Talanta. – 2001. – № 54. – P. 763–772.

183. Kovacs, B. Optical biosensor for urea with improved response time / B. Kovacs, G. Nagy, R. Dombi, K. Toth // Biosensors and Bioelectronics. – 2003. – № 18. – P. 111–118.

184. Ortega, M.M.C. Conductometric uric acid and urea biosensor prepared from electroconductive polyaniline-poly(n-butyl methacrylate) composites / M.M.C. Ortega, D.E. Rodriguez, J.C. Ensinas, M. Plascencia, F.A.M. Velarde, R. Olayo // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – № 85. – P. 19–25.

185. Zhengpeng, Y. Piezoelectric urea biosensor based on immobilization of urease onto nanoporous alumina membranes / Y. Zhengpeng, S. Shihui, D. Hongjuan, Z. Chunjing // Biosensors and Bioelectronics. – 2007. – № 22. – P. 3283–3287.

186. Geiger, P.J. The use of p-dimethilaminobenzaldegyde for the microdetermination of urea in urine / P.J. Geiger // Microchemical. – 1968. – № 13. – P. 481–490.

187. Jenkin, D.M. Manometric biosensor for on-line measurement of milk urea / D.M. Jenkin, M.J. Delwiche // Biosensors and Bioelectronics. – 2000. – № 17. – P. 557–563.

188. Jenkin, D.M. Refinement of pressure assay for milk urea nitrogen / D.M. Jenkin, M.J. Delwiche, E.J. De Peters, R.H. Bon Durant // Journal of Dairy Science. – 2002. – № 83. – P. 2042–2048.

189. Verma, N. A disposable microbial based biosensor for quality control in milk / N. Verma, M. Singh // Biosensors and Bioelectronics. – 2003. – № 18. – P. 1219–1224.

190. Renny, E.F. Enzyme based biosensor for detection of urea in milk / E.F. Renny, D.K. Daniel, A.I. Krastanov, C.A. Zachariah, R. Elizabeth // Biotechnology & Biotechnological Equipment. – 2005. – P. 198–201.

191. ГОСТ 11086-76 Гипохлорит натрия. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 1976. – 7 с.

192. Басова, Е.М. Фотометрическое определение мочевины в природных водах / Е.М. Басова, М.А. Буланова, В.М. Иванов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2011. – Т.52. – № 6. – С. 419–425.

193. Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. – М.: Мир, 1977. – 658 с.

194. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам / М.И. Булатов, И.П. Калинкин. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

195. Лисичкина, Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе, хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986. – 248 с.

Приложение 1

196608, Санкт-Петербург, г. Пушкин,
Автомобильная ул., д.3, лит. Б
тел./факс: +7 (812) 334-31-10, 334-31-12
E-mail: dsk_slav@baltros.ru

СЛАВЯНСКИЙ ™
Домостроительный Комбинат

В Диссертационный совет Д 212.232.37

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

АКТ

о практическом применении результатов диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях»

Настоящим удостоверяется практическое применение результатов диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» в производственной деятельности ООО «ДСК «Славянский».

Результаты исследования были использованы при строительстве жилых многоквартирных зданий общей площадью 1,5 млн.кв.м в новом жилом районе Санкт-Петербурга «Славянка», заказчиком по строительству которых являлось наше предприятие в рамках государственных контрактов с Министерством Обороны РФ и с Комитетом по строительству Санкт-Петербурга.

Методология, предложенная в диссертации, использовалась для оценки содержаний аммонийных соединений и карбамида в материалах монолитных бетонных конструкций вновь построенных зданий и позволила с применением методических подходов, изложенных в диссертации, смоделировать в рамках нашей компании дальнейшее поведение помещений с превышением концентраций выше предельно допустимых норм в среднесрочной перспективе (до 10 лет).

Разработанные и аттестованные с участием автора диссертационного исследования методики экспрессного контроля бетонных смесей были внедрены в

строительную практику для входного контроля бетонных смесей, что позволило после их внедрения обезопасить вновь возводимые объекты от повышенных содержаний аммиака в воздухе вновь построенных помещений.

Необходимо отметить, что указанное строительство имело существенную социальную значимость, поскольку жилые дома возводились, в основном, в целях предоставления жилья военнослужащим, уволенным в запас.

Наша компания выражает глубокую признательность Тимофеевой И.И. и ее научному руководителю д.т.н. Москвину А.Л. за предоставленную возможность практического применения результатов настоящего диссертационного исследования, позволившую существенно снизить риски при выполнении работ на наших объектах по технологии монолитного домостроения.

Генеральный директор А.О.Павленко

Приложение 2

СлавДорСервис
(общество с ограниченной ответственностью)
196608 Санкт-Петербург,
г.Пушкин, ул. Автомобильная, д.3, лит.Б, пом.72
Тел./факс: (+7 812) 406-9802
Эл. почта: Link@baltros.ru

Исх.№ _____ от ____.____.2014

В Диссертационный совет Д 212.232.37

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Акт

о практическом применении результатов диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях»

Настоящим удостоверяется практическое применение результатов диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» в производственной деятельности ООО «СлавДорСервис».

Указанные результаты были использованы при строительстве зданий 2-х общеобразовательных школ на 825 мест и площадью 18 тыс.кв.м каждая и 4-х детских образовательных учреждений (детских садов) на 220 мест и площадью 4,9 тыс.кв.м каждое в новом жилом районе Санкт-Петербурга «Славянка», заказчиком по строительству которых являлось наше предприятие в рамках Соглашения о государственно-частном партнерстве № 45-с от 26.11.2012 с правительством Санкт-Петербурга.

В частности, использовалась предложенная в диссертации методология оценки содержания аммонийных соединений и карбамида в монолитных бетонных конструкциях вновь построенных зданий и предложенные методические подходы для определения максимально допустимого их содержания в бетонных смесях с учетом требова-

ний к объектам образования, установленных санитарно-гигиеническими нормами Российской Федерации по составу воздуха в помещениях.

В процессе строительного контроля, осуществляемого заказчиком при производстве строительных работ, при приемке бетонных смесей использовались разработанные и аттестованные с участием автора диссертационного исследования методики экспрессного контроля этих смесей, что позволило обезопасить строящиеся здания от превышения ПДК по аммиаку.

Наша компания выражает глубокую признательность Тимофеевой И.И. и ее научному руководителю д.т.н. Москвину А.Л. за предоставленную возможность практического применения результатов настоящего диссертационного исследования, позволившую существенно снизить риски при выполнении работ на наших объектах по технологии монолитного домостроения.

Генеральный директор К.В.Линк

Приложение 3

Перемена
Управляющая компания
Управляющая компания «Перемена»
(общество с ограниченной ответственностью)
196608, Россия, Санкт-Петербург, г.Пушкин,
ул. Автомобильная, д.3, литера Б, пом.82
Тел./факс: (+7 812) 325-5085, 777-5557
Эл. почта: karacharov@baltros.ru

Исх.№ _____ от ____.____.2014

На № _____ от ____.____.2014

В Диссертационный совет Д 212.232.37

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

А К Т

о практическом применении результатов диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях»

Настоящим удостоверяем, что в ООО «Управляющая компания «Перемена» использовались результаты диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» при строительстве комплексов двух общеобразовательных школ на 825 мест каждая и трех детских садов на 110 мест каждый в новых жилых районах Санкт-Петербурга «Славянка» и «Новая Ижора», заказчиком на которые выступала наше предприятие в рамках Соглашения о государственно-частном партнерстве №13-с от 26.04.2011 с правительством Санкт-Петербурга.

Методология, предложенная в диссертации, использовалась для оценки содержания аммонийных соединений и карбамида в монолитных бетонных конструкциях вновь построенных зданий. На основе такой оценки и применения методических подходов, изложенных в диссертации, специалистами нашего подразделения технического контроля был разработан прогноз эмиссии аммиака в помещениях строящихся зданий на срок до 10 лет, и с учетом установленных ПДК для общественных зданий выработаны требования к максимально возможному содержанию аммонийных соединений и карбамида в поступающих на стройку бетонных смесях.

2

Далее, в рамках входного контроля при приемке бетонных смесей использовались разработанные и аттестованные с участием автора диссертационного исследования методики экспрессного контроля этих смесей, что позволило обезопасить строящиеся здания от превышения ПДК по аммиаку.

Наша компания выражает глубокую признательность Тимофеевой И.И. и ее научному руководителю д.т.н. Москвину А.Л. за предоставленную возможность практического применения результатов настоящего диссертационного исследования, позволившую существенно снизить риски при выполнении работ на наших объектах по технологии монолитного домостроения.

Генеральный директор А.С.Карачаров

Приложение 4

ООО «КВС»
Место нахождения: 194292, Санкт-Петербург, 5-й Верхний пер., д. 1, корп. 5, лит. А
Дополнительный офис: 194292, Санкт-Петербург, 6-й Верхний пер., д. 12, лит. А
тел.: +7 (812) 670-50-30, e-mail: info@kvsspb.ru
ОГРН 103 780 803 256 9 , ИНН 780 416 8380, КПП 785 050 001, р/с 407 028 108 800 000 027 62
в Филиал ОПЕРУ ОАО Банк ВТБ в Санкт-Петербурге г. Санкт- Петербург
к/с 301 018 102 000 000 007 04, БИК 044 030 704, ОКПО 138 910 12, ОКВЭД 45.21

В Диссертационный совет Д 212.232.37

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Справка о внедрении

Настоящим подтверждаем, что результаты диссертационного исследования Тимофеевой И.И. на тему: «Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях» обладают актуальностью, представляют практический интерес и были использованы компанией «ООО «КВС» при разработке типовой схемы входного контроля бетонных смесей на строительных площадках на предмет содержания в их составе компонентов, способных к последующему выделению аммиака в воздух вновь построенных помещений.

Методика была использована на следующих строящихся объектах ООО «КВС»:

1. Жилой комплекс «Линкор», адрес объекта: Санкт-Петербург, Петергофское шоссе, участок 23 (севернее пересечения с улицей Пограничника Гарькавого, квартал 39-3).Площадь квартир: 64 428 м^2.
2. Жилой комплекс «Иван-да-Марья». Адрес объекта: Калининский район, пр. Маршала Блюхера, дом 12, литер У. Площадь квартир:24 345 м^2.
3. Жилой комплекс «Амазонка». Адрес объекта: Кронштадт, ул. Сургина, д.14 литера А. Площадь квартир:13 593 м^2.
4. Жилой комплекс «Крутой берег». Адрес объекта: Ленинградская область, г. Кировск, ул. Набережная, д.5/1. Площадь:10 540 м^2.

Управляющий ООО «КВС» И.Б. Потомский

Приложение 5

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Аккредитованная метрологическая служба
(Аттестат аккредитации № 01.00043-2011)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 01.10.03.046/01.00043/2012

Методика измерений *массовой доли ионов аммония в бетонных смесях,*

предназначенная *для применения в испытательных и химико-аналитических лабораториях, осуществляющих контроль качества бетонных смесей,*

разработанная *Химическим факультетом СПбГУ, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., д.26, совместно с ООО «Росаналит», Россия, 191014, Санкт-Петербург, Саперный пер., 13-26*

и содержащаяся в *методике измерений № 01.11.33, 2012 г., 9 страниц*

Методика (метод) аттестована(ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.*

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. проректора по направлениям
математика, механика,
процессы управления, физика и химия А.В. Лезов

Главный метролог А.А. Шелих

Дата выдачи: 14.05.2012 г.

Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений:

Россия, 198504, г.Санкт-Петербург, Университетский пр., д.26
Тел./факс (812) 428-68-98, E-mail: metrolog@pobox.spbu.ru

Приложение 6

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Аккредитованная метрологическая служба
(Аттестат аккредитации № 01.00043-2011)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений
№ 01.10.03.045/01.00043/2012

Методика измерений *массовой доли карбамидов в бетонных смесях,*

предназначенная *для применения в испытательных и химико-аналитических лабораториях, осуществляющих контроль качества бетонных смесей,*

разработанная *Химическим факультетом СПбГУ, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., д.26, совместно с ООО «Росаналит», Россия, 191014, Санкт-Петербург, Саперный пер., 13-26*

и содержащаяся в *методике измерений № 01.11.32, 2012 г., 10 страниц*

Методика (метод) аттестована(ан) в соответствии с Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.*

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. проректора по направлениям
математика, механика,
процессы управления, физика и химия — А.В. Лезов

Главный метролог — А.А. Шелих

Дата выдачи: 13.04.2012 г.

Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений:

Россия, 198504, г.Санкт-Петербург, Университетский пр., д.26
Тел./факс (812) 428-68-98, E-mail: metrolog@pobox.spbu.ru

Приложение 7

Матрица для циклического инжекционного спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонах

Время, с	Положение крана	Объем, мл	Направление вращения насоса (+1;0;-1)*	Измерение (0;1)**	Комментарий
6	8	0,1	+1	0	Подача H_3PO_4 в канал 9
4	9	-	+1	0	Подача H_3PO_4 в канал 7
600	7	-	0	0	Микроэкстракция в каплю
6	9	-	-1	0	Забор концентрата в канал 9
8	6	0,1	+1	0	Подача капли в РЕ
6	4	0,1	+1	0	Подача смешанного раствора нитропруссида и салицилата натрия
6	3	0,1	+1	0	Подача раствора гипохлорита натрия
240	1	-	+1	0	Подача воздуха в РЕ
15	5	-	-1	0	Подача раствора аналитической формы из РЕ в кювету детектора
7	5	-	0	1	Измерение оптической плотности
15	5	-	-1	0	Сброс
24	2	0,4	+1	0	Подача деионизованной воды в РЕ
35	5	-	-1	0	Сброс
18	2	0,3	+1	0	Подача деионизованной воды в РЕ
15	5	-	-1	0	Подача деионизованной воды из РЕ в кювету детектора
7	5	-	0	1	Измерение фонового сигнала
20	5	-	-1	0	Сброс
*+1 – вращение насоса по часовой стрелке, 0 – остановка насоса, -1 – вращение насоса против часовой стрелки; ** 0 – измерения не производят, 1 – измерения производят					

Приложение 8

Матрица для циклического инжекционного спектрофотометрического определения карбамида в бетонах

Время, с	Положение крана	Объем, мл	Направление вращения насоса (+1; 0; -1)*	Измерение (0; 1)**	Комментарий
8	4	0,2	+1	0	Подача экстракта/стандартного раствора карбамида в РЕ
8	3	0,2	+1	0	Подача раствора п-диметиламинобензальдегида в РЕ
30 (20+10)	1	-	+1	0	Подача воздуха в РЕ
30	5	-	-1	0	Подача раствора аналитической формы из РЕ в кювету детектора
10	5	-	0	1	Измерение оптической плотности
20	5	-	-1	0	Сброс
20	2	0,5	+1	0	Подача деионизованной воды в РЕ
20	5	-	-1	0	Сброс
8	2	0,2	+1	0	Подача деионизованной воды в РЕ
8	3	0,2	+1	0	Подача раствора п-диметиламинобензальдегида в РЕ
30	1	-	+1	0	Подача воздуха в РЕ
30	5	-	+1	0	Подача раствора аналитической формы из РЕ в кювету детектора
10	5	-	0	1	Измерение оптической плотности холостой пробы
20	5	-	-1	0	Сброс
*+1 – вращение насоса по часовой стрелке, 0 – остановка насоса, -1 – вращение насоса против часовой стрелки; ** 0 – измерения не производят, 1 – измерения производят					