

**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ДОБАВКАХ
ДЛЯ БЕТОНОВ СОГЛАСНО МЕТОДИКЕ СТБ 1112–98
(ИЗМЕНЕНИЕ № 1 ДАТА ВВЕДЕНИЯ 01.10.2016)**

КАЛЫСКА А. О., ДРОЗД А. А.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

В связи с выявлением случаев выделения аммиака из бетона в готовые помещения стали разрабатываться способы их предотвращения. Так, с изменением № 1 в СТБ 1112–98 [1] появились требования по ограничению содержания азотсодержащих соединений в добавках для бетонов. Вместе с требованиями в стандарт была введена методика определения содержания азотсодержащих соединений потенциометрическим методом (далее – методика). Настоящая работа проводилась в процессе аккредитации НИИЛ БиСМ на работу по методике. При подготовке и апробации методики были выявлены некоторые особенности, которые описаны далее.

Первое, что хотелось бы отметить, это описание применяемых в методике средств измерений (СИ). Ряд вопросов по ним можно было бы снять, добавив примечание о допустимости применения других СИ, обеспечивающих необходимую точность. Примеры:

1) В методике (п. 9.10.2 [1]) однозначная привязка к конкретным СИ: прописаны модели иономера (И160-МП), аммоний-селективного электрода (ЭКОМ-NH₄) и хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М2.1.

Стоило бы, на наш взгляд, указать характеристики необходимых средств измерений, а указанные модели можно было привести в качестве примера. В лабораториях уже используются различные модели подобных СИ, и при такой формулировке сразу возникает вопрос о необходимости и целесообразности их замены. Так, например, производитель указанного аммоний-селективного электрода может предложить ряд моделей иономеров и хлорсеребряных электродов. Более того, во время апробации методики в реестре СИ

Республики Беларусь можно было найти различные модели иономеров. Прописывание же в методике определенной модели необоснованно сужает выбор при необходимости оснастить организацию СИ для данной методики.

2) По п. 9.10.3.2 [1]. Указан вид применяемого стакана. Здесь же не указано чем или с какой точностью отмерять первично добавляемые 50 мл воды.

В данном случае нет необходимости строго привязываться к виду стакана. А при отмеривании воды, напротив, прописать больше определенности. При этом, т. к. далее вода будет снова добавляться, точность измерения первых 50 мл может быть небольшая (± 1 мл) с допущением применения весов с точностью ± 1 г

3) По п. 9.10.5 [1]. Так же указан вид применяемого стакана

4) По п. 9.10.6 [1]. Указано, что необходимо применять именно стеклянный ртутный термометр, но не указано с какой точностью необходимо измерять температуру.

В целом, можно сказать, что рассматриваемая методика основана на методике, прилагаемой к электроду ЭКОМ-NH₄ [4] с некоторыми изменениями. В частности, корректировка рН исследуемой пробы проводится для приведения ее в допустимый для электрода ЭКОМ-NH₄ диапазон (п. 9.10.6 [1]). При этом, не описаны действия в случае невозможности приведения рН в необходимый диапазон указанным способом. В случае возникновения такой ситуации следует сделать вывод о невозможности проведения измерений по данной методике либо предусмотреть возможность разбавления пробы с последующим пересчетом. Здесь же необходимо отметить, что в методике ничего не сказано о СИ для определения рН исследуемой пробы и точности ее измерения.

Перечисленные особенности, в большей части, несложно устранить и их можно отнести скорее к недочетам. Сюда же можно отнести и то, что п. 9.10.7 [1] есть формула проверки условия приемлемости полученных результатов, при невыполнении которого действия не описаны (т. е. при результате более 8 %).

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

Электрод ЭКОМ-NH₄ предназначен для измерения активности (концентрации) ионов аммония в водных растворах, не образующих нерастворимые пленки или осадки на поверхности мембраны [2].

Основная часть применяемых сегодня добавок для бетонов являются водорастворимыми. Однако, в современных добавках применяются и полимеры, которые могут подпадать под это ограничение из-за возможности повреждения электрода. Например, в работе [3] авторы исключили одну из добавок при измерениях электродом ЭКОМ-NH₄ в связи с тем, что в ней содержатся органические соединения (полимеры), которые могут вывести его из строя. Более того, далеко не всегда есть возможность узнать состав добавки в достаточной степени, чтобы не повредить электрод при работе с ней. Как быть в таких случаях вопрос открытый.

Далее, как упоминалось выше, методика СТБ [1] основана на методике выполнения измерений, прилагаемой к электроду ЭКОМ-NH₄, которая предназначена для определения массовой концентрации ионов аммония в воде и водных растворах с получением на выходе объемной концентрации ионов аммония в исследуемой жидкости. Однако, добавки для бетонов могут поставляться как в сухом виде, так и в виде растворов. При этом рабочие растворы некоторых добавок можно готовить, растворяя сухую добавку в воде или разбавляя раствор товарной концентрации. А некоторые поставляются только в виде раствора рабочей концентрации. В методике введен раздел (п. 9.10.3.2) подготовки аналитического раствора путем растворения 2 г добавки в дистиллированной воде. И далее, с полученным таким образом раствором, проводятся измерения так же, как и по методике, прилагаемой к электроду. В конце, после получения объемной концентрации в методике СТБ, проводится пересчет объемной концентрации в массовую в мг ионов аммония на 1 кг добавки. Требования по содержанию азотсодержащих веществ в так же представлены в мг ионов аммония на 1 кг добавки.

Когда добавка поставляется в виде сухого вещества никаких вопросов на данном этапе не возникает. В случае же жидких добавок нет определенности. При получения граничных значений по данному показателю, производитель может снизить товарную концентрацию, а необходимую дозировку соответственно увеличить. В бетоне при этом расход добавки останется прежним, а рассматриваемый показатель будет приведен в норму. Поэтому, когда это возможно, необходимо предусмотреть пересчет на сухое вещество. Лучше, если это сделать на стадии приготовления аналитического раствора,

определив сухой остаток, чтобы не пришлось определять плотность раствора добавки. Однако не для всех добавок можно корректно определить сухой остаток, поэтому в таких случаях вопрос остается.

В методике ничего не сказано о мешающих ионах при работе с предлагаемым электродом. Однако и в паспорте [2] к данному электроду и в методике к нему [4] перечислены мешающие его работе ионы и соотношение их количества с количеством определяемых ионов в исследуемой пробе. И указано, что сначала следует определить количество мешающих ионов любым общеизвестным методом (например, спектрофотометрическим) (п.п. 1.4, 9.2 [4]). При этом общеизвестные методы, которыми в [4] предлагается определять количество мешающих ионов дают абсолютное их количество, а не соотношение с искомыми в пробе ионами. Получается «замкнутый круг», когда для определения возможности работы с электродом необходимо знать и концентрацию искомых ионов и концентрацию мешающих, а чтобы узнать количество искомых – надо иметь возможность пользоваться электродом. Поэтому должен быть дан алгоритм действий. Например, сначала определение количества мешающих ионов, затем определение искомых ионов, несмотря на полученное значение количества мешающих. После этого, если соотношение полученных значений выходит за определенные рамки – давать заключение о невозможности использования данного метода (электрода) при исследовании анализируемой добавки.

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

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

$$X = \frac{C \cdot 3,60810^6}{m},$$

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

m – масса навески взятой для анализа добавки, г.

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

$$C = \frac{X \cdot m}{3,60810^6} = \frac{1002}{3,60810^6} = 5,54 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или } p\text{NH}_4 = 4,26.$$

А это есть практически нижний предел диапазона измерения электрода «ЭКОМ-NH₄» (рабочий диапазон по паспорту 4,3-1 pNH₄). При таких обстоятельствах повышается риск ошибки. Это означает, что небольшие колебания в получаемых показаниях могут приводить к противоположным выводам – то отбраковывая годную (относительно предлагаемой нормы) добавку, то пропуская негодную. К слову, в методике, прилагаемой к электроду, заявлены границы относительной погрешности результатов 10 %. Более того, сравнивать уложившиеся в норму добавки между собой при этом нельзя, потому что результаты необходимо будет констатировать как «ниже предела измерения электрода». В данном случае можно попытаться применить электрод с меньшим значением нижнего диапазона измерения.

На рис. 1 приведен полученный калибровочный график для электрода ЭКОМ-NH₄. Близкий по значениям график был получен и в работе [3]. Из него видно, что в нижнем диапазоне измерений проявляется еще и существенное отклонение от направления линейной части графика в средней части рабочего диапазона. Это приводит к тому, что результирующий график, по которому будут производиться измерения исследуемых образцов, завышает получаемые значения как раз в зоне нижнего диапазона измерений.

Здесь же стоит отметить, что при построении калибровочного графика крутизна градуировочной характеристики не получалась соответствующей паспортной (56 ± 6) мВ/pNH₄ (это видно и в [3]). Электрод ЭКОМ-NH₄ подлежит только первичной проверке у изготовителя (периодической проверке не подлежит). Это означает, что, в случае возникновения сомнений в его исправности (даже если он новый), повышается вероятность длительных перерывов в работе, так как на территории Республики Беларусь такой электрод не производится.

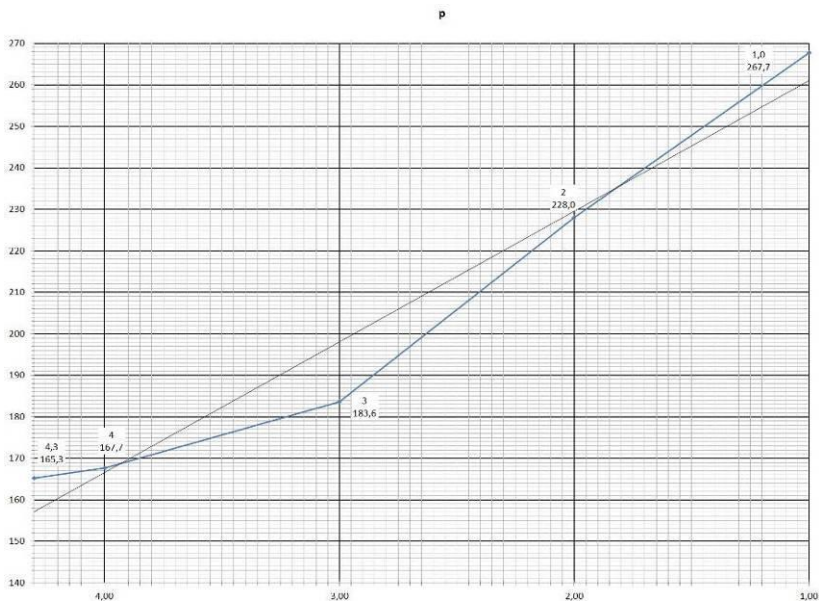


Рис. 1. Калибровочный график для электрода «ЭКОМ-NH₄»

Для примера приведем полученные нами при измерении по методике значения содержания ионов аммония для двух добавок, растворы которых будут содержать ионы мешающих металлов: СН (сульфат натрия) – 566 мг/кг, НК (нитрат калия) – 2095 мг/кг. При этом, согласно паспорту на электрод, в анализируемых растворах не допускается содержание ионов натрия в концентрациях, превышающих концентрацию ионов аммония более, чем в 300 раз. А присутствие ионов калия мешает определению уже при равных соотношениях с ионами аммония [2]. Поэтому правильность полученных значений в приведенном примере сомнительна.

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

Нет ясности так же и в значении нормы содержания ионов аммония в 100 мг/кг. А именно, каким образом такое содержание связано с ПДК по содержанию аммиака в воздухе помещений? Дозировки добавок в бетоне различаются более, чем на порядок, а норма установлена одна. Влиять на возможность миграции аммиака из бетона, а так же на интенсивность такой гипотетически возможной миграции могут условия твердения (например, различные способы интенсивной тепловой обработки), состав бетонной смеси. Можно предположить, что даже при наличии азотсодержащих соединений в добавке, применение ее в комплексе с другими существующими или специально разработанными добавками не будет вызывать появление аммиака в помещениях.

Учитывая выше сказанное, следует разработать методику измерения в пробах готовой бетонной смеси или заранее исследовать образцы бетона запланированного состава. Тем более, что работы в этом направлении уже проводились в УО «БрГТУ» [6] и РУП «Институт НИИСМ» [5] с разработкой, среди прочего, рекомендаций по определению безопасного содержания аммиака в бетоне.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добавки для бетонов. Общие технические условия (изменение №1, дата введения 01.10.2016): СТБ 1112–98.
2. Паспорт КДЦТ.418422.002-16ПС Электрод ионоселективный «ЭКОМ-NH₄».
3. Халецкая К. В. Аммиак и его соединения в железобетонных изделиях: обзор аналитических методик и результаты потенциометрического и фотометрического определения / К. В. Халецкая, Н. П. Яловая, Ю. С. Яловая // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F «Прикладные науки. Строительство». – 2015. – № 8. – С. 88–96.
4. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов «ЭКОМ-NH₄».
5. Реестр научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, зарегистрированных в 2014 г / под ред. А. Г. Шумилина. – Минск. ГУ «БелИСА», 2015. – 278 с.

6. Реестр научно-исследовательских, опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, зарегистрированных в 2015 г / под ред. А. Г. Шумилина. – Минск. ГУ «БелИСА», 2016. – 170 с.

УДК 691:620.1

КИНЕТИКА ТВЕРДЕНИЯ БЕТОНА С ДОБАВКОЙ «УКД-1» В ЗИМНИХ УСЛОВИЯХ ТВЕРДЕНИЯ РАБОТ

¹МАРКО О. Ю., ²БАТЯНОВСКИЙ Э. И.

¹Белорусско-Российский университет
Могилев, Беларусь

²Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Введение. Добавка «УКД-1» – новый вариант комплексной добавки в бетон, отличающийся тем, что кроме ускоряющего и пластифицирующего компонентов содержит в своем составе тонкодисперсный структурированный углеродный наноматериал. В настоящих исследованиях решалась задача оценки эффективности ее применения в монолитном бетоне, твердеющем по методу «горячего» термоса при пониженной положительной (+5 °С; 0 °С) и отрицательной температуре наружного воздуха (–5 °С; –10 °С; –20 °С). Эксперименты проводили на образцах базового (кубы с ребром 150 мм) размера при различающихся коэффициентах теплопередачи форм ($K_T \sim 0,6\text{--}3,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{С})$), при $V_B = 0$, м/с). Режимы твердения включали электродный разогрев до температуры 30 °С; 40 °С; 50 °С и последующее термостатирование без подвода энергии (основной режим) и с кратковременной изотермией (1–4 ч) в ряде случаев.

Результаты экспериментов свидетельствуют о высокой степени эффективности добавки «УКД-1» с позиций ускорения темпа роста прочности бетона при одновременном снижении энергетических затрат на его прогрев. Последнее обеспечивается тем, что для набора прочности бетона в 70–80 % от проектного значения достаточно разогрева его до $t \sim 40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{С}$ с последующим твердением по методу «термоса» в течение 18–24 ч, в основном в зависимости от типа