УДК 543.4

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАМИДОВ В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ

***А.В. Булатов, И.И. Тимофеева, П.А. Ивасенко, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин***

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет*
*198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26*
*bulatov_andrey@mail.ru*

Поступила в редакцию 22 июня 2012 г.

Разработана экспрессная методика фотометрического определения карбамидов в бетонных смесях, включающая стадию их извлечения в водную фазу с последующим образованием аналитической формы с *п*-диметиламинобензальдегидом. Предел обнаружения составляет 6 мг/кг в пересчете на мочевину при массе пробы 20 г. Время одного анализа – 10 мин.

***Ключевые слова:*** фотометрия, карбамиды, бетонная смесь, аммиак.

**Булатов Андрей Васильевич – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.**

**Область научных интересов: проточные методы анализа, анализ нефти и нефтепродуктов, тест-методы, разработка и аттестация государственных стандартных образцов.**

**Автор более 60 статей и 10 патентов.**

**Тимофеева Ирина Игоревна – аспирант кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.**

**Область научных интересов: проточные методы анализа, анализ объектов окружающей среды, тест-методы.**

**Имеет три научные публикации.**

**Ивасенко Полина Александровна – к.х.н., заведующая лабораторией Центра технического сопровождения образовательных программ Санкт-Петербургского государственного университета.**

**Область научных интересов: химическая метрология, анализ объектов окружающей среды.**

**Имеет 5 научных публикаций.**

**Москвин Алексей Леонидович – д.т.н., профессор кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.**

**Область научных интересов: автоматизация химического анализа, проточные методы анализа.**

**Имеет 40 научных публикаций.**

**Москвин Леонид Николаевич – заведующий кафедрой аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета, д.х.н., профессор.**

**Область научных интересов: методы разделения и концентрирования, хроматографические, проточные методы анализа, радиоаналитические методы, химические и радиохимические технологии в атомной энергетике.**

**Автор и соавтор более 800 публикаций, включая 3 монографии, учебник в трех томах, 450 статей в отечественных и зарубежных научных журналах и более 40 авторских свидетельств и патентов.**

## ВВЕДЕНИЕ

Строительная промышленность является одним из быстро развивающихся и крупнотоннажных производств в нашей стране и во всем мире. Широко используемым продуктом строительной промышленности являются бетонные смеси, для улучшения технических характеристик которых вводят различные добавки, в том числе карбамидсодержащие пластифицирующие добавки. Однако в ходе эксплуатации помещений, построенных с использованием бетонных смесей, содержащих

в значительных количествах эти добавки, возникают проблемы, связанные с их конверсией в форму аммиака. В результате в воздухе жилых и рабочих помещений наблюдаются повышенные содержания аммиака, который делает их непригодными для использования по назначению [1]. Учитывая масштабность и серьезность проблемы в России и в ряде других стран, существует потребность контроля содержания карбамидов в бетонных смесях.

Вследствие того, что срок годности бетонных смесей ограничен, возникает необходимость проведения их химического контроля в режиме «on site». Разработанные фотометрические методики определения карбамидов в различных объектах анализа [2-5] предполагают длительные стадии пробоподготовки в лабораторных условиях, что делает их непригодными для экспрессного контроля качества бетонных смесей в этом режиме.

Цель данной работы – разработка экспрессной фотометрической методики определения карбамидов в бетонных смесях в режиме «on site».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие растворы карбамида готовили непосредственно перед экспериментом последовательным разбавлением стандартного раствора с концентрацией 1 г/дм$^3$, полученного растворением навески препарата в дистиллированной воде. Раствор 30 г/дм$^3$ *п*-диметиламинобензальдегида

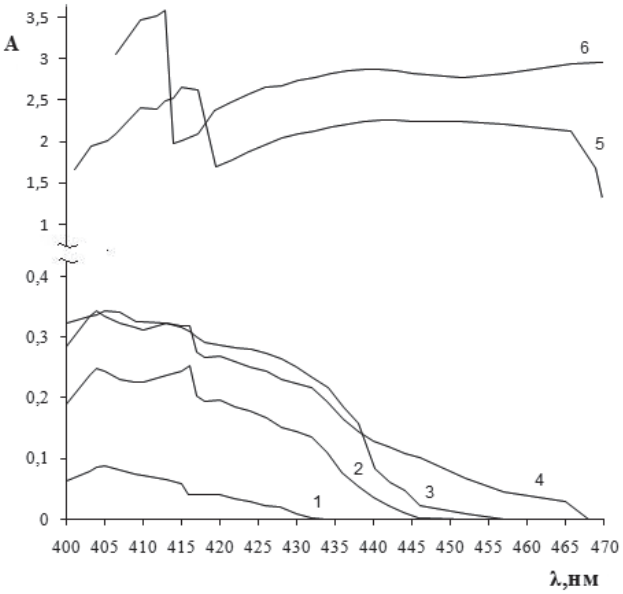


Рис. 1. Спектры поглощения продуктов взаимодействия *п*-диметиламинобензальдегида с различными азотсодержащими веществами (концентрация $3.3 \cdot 10^{-3}$ М): гидроксиламином сернокислым (1); трибутиламином (2); октадециламином (3); карбамидом (4); N-бензилмочевиной (5) и пластифицирующей добавкой «Криопласт П-20» (6) (концентрация добавки 30 мг/дм$^3$)

готовили растворением 1.5 г реагента в 5 см$^3$ концентрированной соляной кислоты с последующим добавлением 45 см$^3$ дистиллированной воды. Для приготовления карбамидсодержащих бетонных смесей смешивали цемент марки М 500, песок, щебень и раствор карбамида в соотношении 1 : 2.5 : 3 : 0.5 соответственно. Концентрации карбамида в растворе варьировали в диапазоне от 0.28 до 14 г/дм$^3$, что соответствовало содержанию карбамидов в бетонной смеси от 20 до 1000 мг/кг. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

Картридж для фильтрования представлял собой шприц вместимостью 10 см$^3$, в который последовательно помещали бумажный фильтр «красная лента» и вискозную вату (слой 10 мм).

Для измерения оптических плотностей в режиме «on site» использовали портативный фотоколориметр КФК-5М (длина оптического пути 10 мм, λ = 440 нм). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре SHIMADZU UV mini-1240 (длина оптического пути 10 мм, λ = 440 нм).

Для определения карбамидов в бетонных смесях была выбрана быстро протекающая фотометрическая реакция с *п*-диметиламинобензальдегидом, предложенная ранее для определения карбамидов в биологических жидкостях [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На предварительном этапе были сняты спектры поглощения продуктов взаимодействия *п*-диметиламинобензальдегида с различными азотсодержащими органическими соединениями (аминами и карбамидами), имеющимися в нашем распоряжении. Как видно из рис. 1, при взаимодействии аминов с фотометрическим реагентом максимумы в спектрах поглощения для всех продуктов наблюдаются при 405 нм (крив. 1-3). Для различных карбамидов характерны широкие спектры поглощения с максимумами при 440 нм (крив. 4 и 5). При этом значения молярных коэффициентов поглощения зависят от приро-

**Таблица 1**

Спектрофотометрические характеристики соединений, образующихся при взаимодействии различных азотсодержащих соединений с *п*-диметиламинобензальдегидом

| Вещество | $\lambda_{max}$, нм | $\varepsilon_{max}$, л/моль·см |
|---|---|---|
| N-бензилмочевина | 440 | 1195 |
| Карбамид | 440 | 146 |
| Октадециламин | 405 | 209 |
| Трибутиламин | 405 | 151 |
| Гидроксиламин сернокислый | 405 | 54 |

ды заместителей в молекуле азотсодержащего соединения (табл. 1).

Кроме того, был зарегистрирован спектр поглощения раствора продукта взаимодействия пластифицирующей добавки «Криопласт П-20» с *п*-диметиламинобензальдегидом. Из полученного спектра (рис. 1, крив. 6) видно, что его максимум поглощения совпадает с максимумами поглощения продуктов взаимодействия растворов карбамидов с реагентом (крив. 4 и 5).

С целью оптимизации условий определения карбамидов было изучено влияние pH в диапазоне от 1 до 10 на эффективность протекания фотометрической реакции (рис. 2) и влияние концентрации фотометрического реагента на величину оптических плотностей (рис. 3).

Из представленных на рис. 2 результатов видно, что в диапазоне pH от 1 до 5 оптическая плотность практически не изменяется, а при pH > 5 наблюдается уменьшение оптической плотности фотометрируемого раствора. Для дальнейших экспериментов был выбран pH = 1, обеспечивающий полноту протекания фотометрической реакции, а кроме того, исключающий возможность образования коллоидных растворов при анализе водных вытяжек бетонных смесей.

По данным, представленным на рис. 3, выбрана оптимальная концентрация п-диметиламинобензальдегида, которая составила 30 г/дм$^3$.

В качестве последнего параметра оптимизации условий определения карбамидов было исследовано влияние времени их извлечения из бетонной смеси на величину оптической плотности. Из приведенных данных (рис. 4) можно сделать вывод, что оптимальное время извлечения карбамидов составляет одну минуту.

На основании полученных данных предлагается следующая методика определения карбамидов в бетонных смесях.

Непосредственно из барабана бетоносмесителя отбирают 1 дм$^3$ жидкой бетонной смеси, которую просеивают через сито с размерами пор 55 мм для удаления щебня. 20 г просеянной пробы смешивают с 10 см$^3$ дистиллированной воды в течение 1 мин. После этого приготовленную суспензию переносят в картридж для фильтрования. С помощью штока картриджа в пробирку выдавливают 4 см$^3$ фильтрата. Затем отбирают 2 см$^3$ фильтрата и приливают к ним 2 см$^3$ 30 г/дм$^3$ солянокислого раствора *п*-диметиламинобензальдегида. Оптическую плотность приготовленного раствора пробы измеряют относительно раствора, приготовленного смешением 2 см$^3$ фильтрата с 2 см$^3$ 1 М HCl.

Градуировочную зависимость строят по водным растворам карбамида (от 70 до 700 мг/дм$^3$). Массовую долю карбамидов в пересчёте на мочевину ($X_i$, мг/кг) в бетонной смеси рассчитывают с учетом содержания щебня в смеси по формуле: $X_i = \frac{C_i \cdot V \cdot (1-\alpha)}{m_i}$, где $m_i$ – масса пробы (г), взятой для анализа, $\alpha$ – массовая доля щебня в бетонной смеси, $V$ – объем экстракта (см$^3$), $C_i$ – массовая концентрация карбамидов в фильтрате в пересчете на мочевину (мг/дм$^3$), рассчитываемая по градуировочной зависимости.

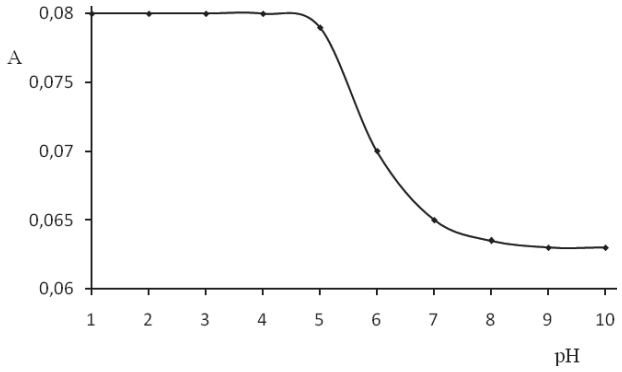


Рис. 2. Зависимость оптической плотности (*A*) раствора продукта взаимодействия карбамида с *п*-диметиламинобензальдегидом от pH

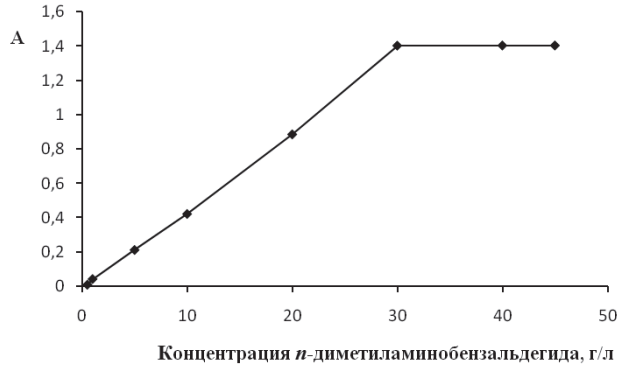


Рис. 3. Зависимость оптической плотности (A) раствора продукта взаимодействия карбамида с *п*-диметиламинобензальдегидом от концентрации последнего (концентрация карбамида 1 г/дм$^3$)

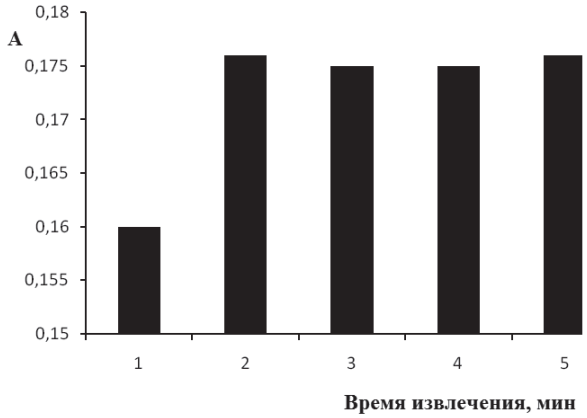


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (*A*) раствора аналитической формы от времени извлечения карбамидов из бетонной смеси (масса навески 20 г)

**Таблица 2**

Результаты определения карбамидов в модельных бетонных смесях ($n$ = 3, $P$ = 0.95).

| Введено, мг/кг | Найдено, мг/кг |
|---|---|
| 20 | 25 ± 5 |
| 55 | 50 ± 10 |
| 525 | 498 ± 99 |
| 1000 | 883 ± 177 |

Правильность разработанной методики проверялась методом «введено-найдено». Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения практически совпадают (табл. 2).

Разработанная методика была апробирована на реальных объектах. Анализ бетонных смесей различных производителей проводился непосредственно на строительных площадках в осенний период 2011 г. При выполнении анализов в режиме «on site» для измерения оптической плотности растворов использовали портативный фотоколориметр КФК-5М. Дополнительно бетонные смеси доставляли в лабораторию, где проводилось определение карбамидов после измельчения проб. Как видно из приведенных данных (табл. 3), результаты, полученные в режимах «on site» и «off-line», практически совпадают. Необходимо отметить, что в ряде проб было обнаружено повышенное содержание карбамидов, что подтвердило целесообразность организации их контроля в режиме «on site».

## ВЫВОДЫ

Разработанная экспрессная фотометрическая методика определения карбамидов в бетонных смесях в режиме «on site» обеспечивает диапазон определяемых концентраций от 20 до 200 мг/кг в пересчете на мочевину. Предел обнаружения составляет 6 мг/кг (3σ) при массе пробы 20 г. Время одного анализа не превышает 10 мин. Границы относительной погрешности ± 25 % (при $P$ = 0,95).

**Таблица 3**

Результаты определения карбамидов в бетонных смесях различных производителей г. Санкт-Петербурга ($n$ = 3, $P$ = 0.95).

| Бетонная смесь | Найденов в режиме «on site», мг/кг | Найдено в режиме«off-line», мг/кг |
|---|---|---|
| 1 | менее 20 | менее 20 |
| 2 | менее 20 | менее 20 |
| 3 | менее 20 | менее 20 |
| 4 | 27 ± 5 | 25 ± 5 |
| 5 | 30 ± 6 | 31 ± 5 |
| 6 | 22 ± 4 | 23 ± 4 |
| 7 | 21 ± 4 | 24 ± 4 |
| 8 | 50 ± 10 | 55 ± 10 |
| 9 | 50 ±10 | 56 ± 10 |
| 10 | 20 ± 4 | 22 ± 4 |

Разработанная методика прошла метрологическую экспертизу (ФР.1.31.2012.12152) и рекомендована союзом строителей г. Санкт-Петербурга для проведения контроля качества бетонных смесей по показателю содержания в них карбамидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. *Bai et [al].* // *Environment* International. 2006. V. 32. P. 303-311.
2. Rho Joon H. Direct fluorometric determination of urea in urine // Clinical Chemistry. 1972. V. 18. P. 476-478.
3. A room temperature procedure for the manual determination of urea in seawater / L. Goeyens *et [al].* // Coastal and Shelf Science. 1998. V. 47. P. 415-418.
4. With T. K., Petersen T.D., Petersen B. A simple spectrophotometric method for the determination of urea in blood and urine // Technical methods. 1960. P. 202-204.
5. Fawcett J. K., Scott J. E. A Rapid and precise method for the determination of urea // J. Clin. Pathol. 1960. V.13. P. 156-159.

# PHOTOMETRIC DETERMINATION OF UREA IN CONCRETE MIXTURES

***A.V. Bulatov, I.I. Timofeeva, P.A. Ivasenko, A.L. Moskvin, L.N. Moskvin***

*Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Saint-Petersburg State University*
*Saint-Petersburg, University prsp., 26, 198504*
*bulatov_andrey@mail.ru*

It was developed a rapid technique of photometric determination of carbamides in concrete mixtures, which includes the stage of their extraction into the aqueous phase followed by the formation an analytical form with p-dimethylaminobenzaldehyde. LOD is 6 $\mu gL^{-1}$ converted to urea at the sample weight 20 g. Time of analysis – 10 min.

***Key words*:** photometry, carbamides, concrete mixture, ammonia.