

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ АММОНИЯ В БЕТОННЫХ СМЕСЯХ И БЕТОНАХ

**И.И. Тимофеева, И.И. Хубайбуллин, А.В. Булатов, А.Л. Москвин**

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии  
Российская Федерация, 198504, Санкт-Петербург, Университетский просп., 26  
bulatov\_andrey@mail.ru*

Поступила в редакцию 27 марта 2014 г.,  
после исправления – 11 апреля 2014 г.

В последние пять лет строительная индустрия нескольких стран столкнулась с таким важным и сложным вопросом как выделение газообразного аммиака из стен монолитных новостроек, построенных из бетона. Как следствие, накопление в воздухе аммиака в ходе эксплуатации помещений приводит к их непригодности для использования по назначению. В связи с масштабностью данной проблемы существует потребность в определении ионов аммония в бетонных смесях на стадии строительства и в бетонных конструкциях уже построенных помещений с целью поиска источников выделения аммиака. Для решения этой проблемы были разработаны методики спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях и бетонах, основанные на реакции образования индофенольного комплекса. Первая методика предназначена для экспрессного внелабораторного контроля качества бетонных смесей и включает стадию извлечения ионов аммония в водную фазу с последующим их спектрофотометрическим определением. Вторая методика – для установления источников выделения аммиака в уже построенных помещениях, включающая стадию парофазной микроэкстракции, которая позволяет полностью исключить мешающее влияние многокомпонентной матрицы бетона. Разработанные методики обеспечивают диапазоны определяемых содержаний от 0.2 до 5 и от 0.1 до 1 мг/кг. Время анализа не превышает 15 мин.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, парофазная микроэкстракция, ионы аммония, бетонные смеси, бетоны.

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

**Область научных интересов:** проточные методы анализа, тест-методы.

**Хубайбуллин Ильнур Ильшатович** – бакалавр кафедры аналитической химии Санкт-Петербургского государственного университета.

**Область научных интересов:** проточные методы анализа, тест-методы.

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

**Область научных интересов:** проточные методы анализа, тест-методы, методы анализа нефти и нефтепродуктов.

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

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

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в строительной индустрии (в России и в ряде других стран) существует проблема выделения аммиака в новостройках, построенных из бетона. В процессе изготовления бетонных смесей добавляются различные добавки, в том числе морозостойкие, содержащие карбамиды [1]. В щелочной среде в бетонных смесях и в бетонах происходит гидролиз карбамидов с образованием летучего аммиака. Как следствие, на-

копление в воздухе аммиака в ходе эксплуатации помещений приводит к их непригодности для использования по назначению. В связи с масштабностью данной проблемы существует потребность в определении ионов аммония в бетонных смесях на стадии строительства и в бетонных конструкциях уже построенных помещений с целью поиска источников выделения аммиака.

На сегодняшний день разработано большое количество методик определения ионов аммония в различных объектах анализа: спектрофотометри-

ческих [2-8], электрохимических [9, 10], хроматографических [11, 12] и методом капиллярного электрофореза [13-15], а также предложено использовать проточные методы анализа с различными типами детектирования: спектрофотометрическими [16, 17], электрохимическими [18, 19] и флуориметрическими [20, 21]. 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 доступным для прикладных лабораторий остается спектрофотометрический метод. Спектрофотометрическое определение ионов аммония, как правило, основано на использовании высокочувствительной реакция Бертра [22] или её различных модификациях, предполагающих образование индофенольного комплекса [23-26]. Реакция образования индофенольного комплекса является многостадийной и зависит от условий ее проведения (*pH*, температуры и др.) и от состава пробы.

Устранить влияние состава пробы на результаты спектрофотометрического определения ионов аммония можно путем включения в схему анализа парофазной микроэкстракции, позволяющей выделять летучий аналит из пробы в жидкую фазу, которая максимально соответствует по составу условиям дальнейшего определения аналита [27, 28].

Целью данной работы была разработка спектрофотометрических методик определения ионов аммония в бетонных смесях и в бетонах. Первая предназначена для проведения экспрессного вне-лабораторного контроля качества бетонных смесей, вторая – для поиска источников выделения аммиака. Для этого в данной работе изучалась возможность применения реакции образования индофенольного комплекса и парофазной микроэкстракции ионов аммония в форме аммиака.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ионов аммония концентрацией 0.1 г/л готовили непосредственно перед экспериментом растворением навески  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в деионизованной воде. Рабочие растворы ионов аммония готовили последовательным разбавлением исходного раствора. Для приготовления щелочного раствора

салицилата и нитропрусида натрия смешивали 60 мМ раствор салицилата натрия, 6 мМ раствор нитропрусида натрия и 40 мМ раствор  $\text{NaOH}$  в соотношении 1 : 1 : 1. 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 [29]. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже ч.д.а.

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

Для измерения оптических плотностей использовали спектрофотометр SHIMADZU UV mini-1240 ( $\lambda = 705$  нм). В работе применяли кварцевые кюветы (длина оптического пути 10 мм, объем – 0.3 и 3 мл). Термостатирование и парофазное микроэкстракционное выделение ионов аммония проводили с помощью ультразвуковой ванны Сапфир (325 Вт, 35 кГц). *pH* растворов измеряли с помощью иономера И-500 (Аквион, Россия).

При определении ионов аммония методом капиллярного электрофореза (КЭ) использовали систему Капель 103 РТ (Люмэкс) с УФ-детектированием (254 нм). Электролитом служил раствор, содержащий 20 мМ бензимидазола, 4 мМ винной кислоты и 2 мМ 18-краун-6 эфира. Непосредственно перед измерениями капилляр последовательно промывали 0.1 М  $\text{NaOH}$  (5 мин), деионизованной водой (10 мин) и фоновым электролитом. Разделение выполняли при напряжении 13 кВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

**Оптимизация условий определения.** Для спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях и бетонах была выбрана высокочувствительная реакция образования индофенольного комплекса ( $\lambda_{\text{max}} = 705$  нм,  $\epsilon_{705} = 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), которая протекает в щелочной среде в присутствии гипохлорит- и салицилат-ионов и нитропрусида натрия; последний выступает в качестве катализатора. Литературные данные об условиях образования индофенольного комплекса (табл. 1) крайне противоречивы. По-

Таблица 1

Сравнение условий образования индофенольного комплекса

Условия образования индофенольного комплекса								Литература
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ , М	$\text{NaOH}$ , М	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , мМ	$\text{NaOCl}$ , % мас.	<i>pH</i>	<i>t</i> , °С	$\lambda$ , нм	Время, мин	
0.4	0.13	0.07	1	13.1	20	652	90	[6]
0.125	0.12	0.05	0.04	13.1	20	647	120	[7]
0.075	0.06	0.8	0.04	13	37	667	30	[24]
0.04	0.15	0.05	0.04	13.1	25	660	30	[25]
0.24	0.01	4.7	0.077	12	20	660	60	[26]
0.05	0.05	0.04	0.37	12	40	705	4	данная работа

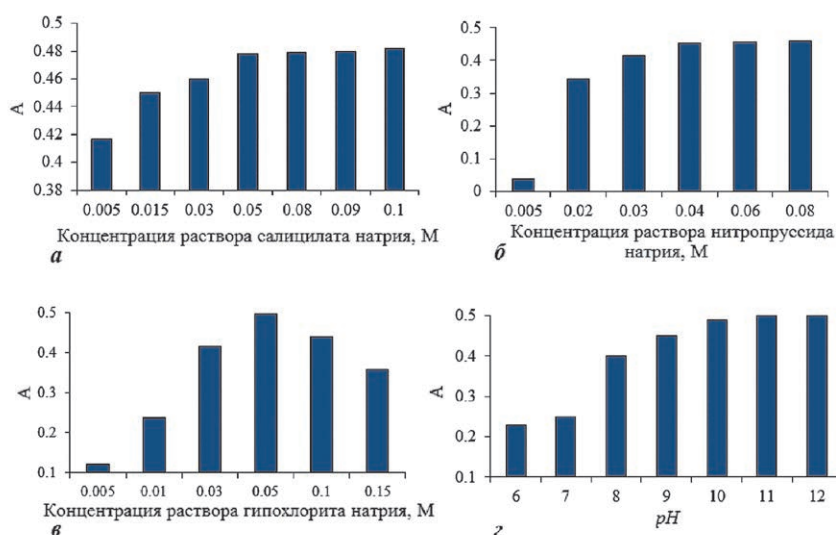


Рис. 1. Влияние концентраций растворов салицилата натрия (а), нитропрусида натрия (б), гипохлорита натрия (в) и значения  $pH$  (г) на величину оптической плотности ( $C_{NH_4^+} = 0.04$  мМ)

этому было изучено влияние концентраций реагентов и  $pH$  на величину оптической плотности.

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 нитропрусида 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 °С в течение 5 минут, охлаждали и измеряли оптическую плотность. Из полученных результатов видно (рис. 1, а и б), что оптимальными концентрациями салицилата и нитропрусида натрия являются 0.05 и 0.04 М соответственно.

При увеличении концентрации гипохлорита натрия больше 0.05 М наблюдается разрушение индофенольного комплекса (рис. 1, в). Для дальнейших экспериментов в качестве оптимальной была выбрана концентрация гипохлорита натрия 0.05 М, обеспечивающая максимальную оптическую плотность.

Кроме того, было изучено влияние температуры (в диапазоне от 20 до 60 °С) и времени проведения реакции на эффективность протекания аналитической реакции. Как видно из полученных результатов (рис. 2, а), начиная с температуры 40 °С, максимальная величина оптической плотности

практически не изменяется. Поэтому данная температура была выбрана в качестве оптимальной.

Для определения минимального времени образования индофенольного комплекса проводили серию экспериментов при различных временах термостатирования растворов при фиксированной температуре 40 °С. Как видно из полученных результатов (рис. 2, б), минимальное время, необходимое для полного протекания фотометрической реакции, составляет 4 минуты.

Таким образом, найденные оптимальные условия образования индофенольного комплекса позволили существенно сократить время реакции по сравнению с описанными в литературе (табл. 1). Эти условия позволяют обеспечить высокую экспрессность внелабораторного анализа.

Для изучения мешающего влияния компонентов, потенциально содержащихся в бетонных смесях, проводили серию опытов. Для этого к 2 мл 0.04 мМ раствора ионов аммония прибавляли 0.1 мл раствора примесных ионов различных концентраций, 2 мл щелочного раствора салицилата и нитропрусида натрия и 0.1 мл 0.04 М раствора гипохлорита натрия. Фотометрическую реакцию проводили при 40 °С в течение 4 минут. 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

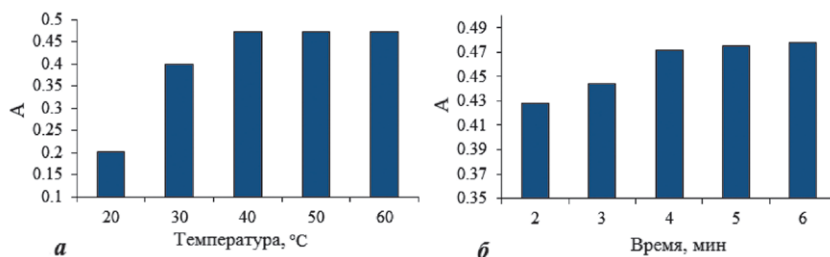


Рис. 2. Влияние температуры (а) и времени (б) термостатирования на величину оптической плотности ( $C_{NH_4^+} = 0.04$  мМ)

**Таблица 2**

Мешающее влияние примесных ионов на определение ионов аммония (концентрация  $\text{NH}_4^+ = 0.04 \text{ мМ}$ )

Ион X	Фактор селективности, $[X] / [\text{NH}_4^+]$
$\text{Ca}^{2+}$	100
$\text{SO}_4^{2-}$	> 200
$\text{NO}_3^-$	> 200
$\text{CO}_3^{2-}$	> 200
$\text{Mg}^{2+}$	20
$\text{F}^-$	> 200
$\text{Fe}^{3+}$	100

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 табл. 2, на образование индофенольного комплекса наиболее сильное мешающее влияние оказывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Введение в реакционную смесь ЭДТА позволило устранить мешающее влияние указанных катионов.

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 одинаковой. Стоит отметить, что при дальнейшей фильтрации вытяжек с применением картриджей для фильтрования могут получаться мутные коллоидные растворы. Однако при добавлении ЭДТА (концентрация 0.05 М) в вытяжку, полученную с применением 0.1 М  $\text{HCl}$ , происходит образование истинного раствора. Поэтому в дальнейшем в качестве экстрагента использовали 0.05 М раствор ЭДТА в 0.1 М  $\text{HCl}$ .

*pH* водных вытяжек оказывает существенное влияние на оптическую плотность раствора индофенольного комплекса. Эффективное образование индофенольного комплекса наблюдается при *pH* больше 12 (рис. 1, *в*). При анализе бетонных смесей различных производителей было установлено, что значение *pH* водных вытяжек не превышает 11. Поэтому необходимо контролировать *pH* получаемых водных вытяжек и корректировать его путем добавления раствора щелочи.

Для проведения спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонах была изучена возможность применения парофазной микроэкстракции с целью устранения мешающего влияния примесных компонентов и миниатюризации лабораторного анализа. Для этого пробу порошка бетона помещали в пенициллиновый флакон (рис. 3), под-



Рис. 3. Схема спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонах с использованием парофазной микроэкстракции

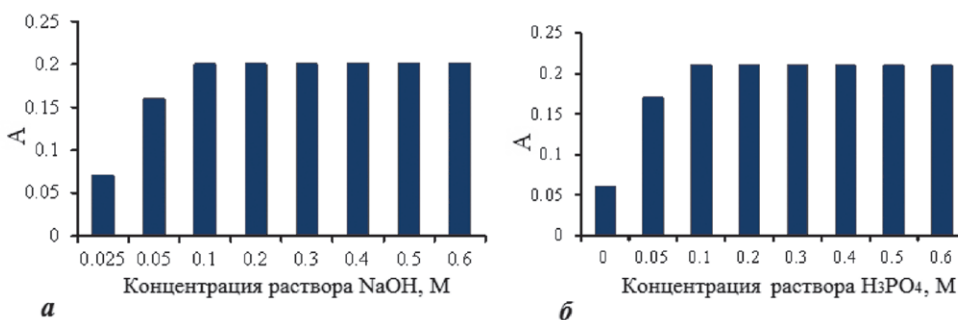


Рис. 4. Влияние концентраций NaOH (а),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (б) на величину оптической плотности ( $C_{\text{NH}_4^+} = 5 \text{ мкМ}$ )



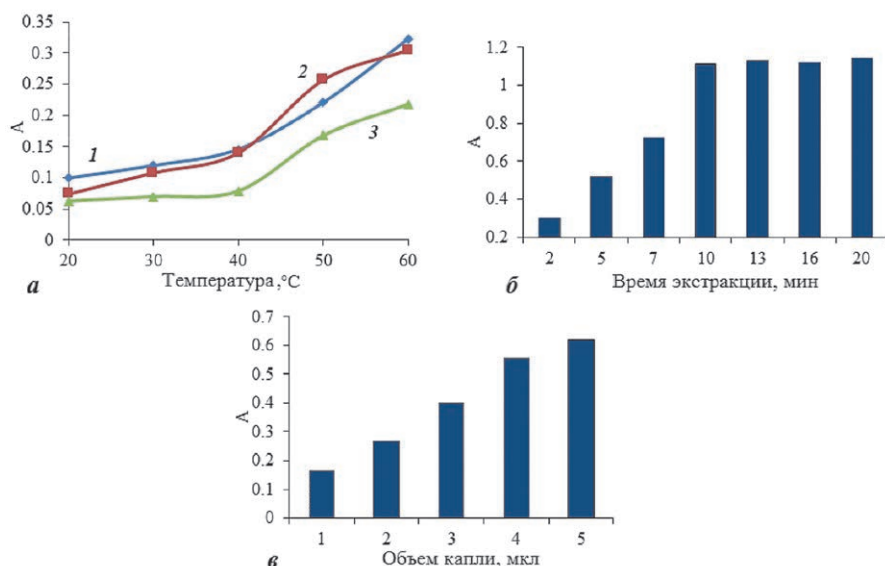


Рис. 5. Оптимизация условий парофазной микроэкстракции: влияние температуры (перемешивание: 1 – ультразвуковое, 2 – с помощью магнитной мешалки, 3 – барботаж воздуха;  $C_{\text{NH}_4^+} = 5 \text{ мкМ}$ ) – а, времени ( $C_{\text{NH}_4^+} = 30 \text{ мкМ}$ ) – б и объема капли ( $C_{\text{NH}_4^+} = 15 \text{ мкМ}$ ) – в на величину оптической плотности

щелачивали ( $pH > 10$ ), септу флакона прокалывали иглой хроматографического шприца и выдавливали каплю поглотительного раствора. Ионы аммония в щелочной среде переходят в форму летучего аммиака, который насыщает газовую фазу над суспензией. Аммиак из газовой фазы выделяется в каплю кислого поглотительного раствора, в качестве которого был выбран раствор фосфорной кислоты. Выбранный поглотительный раствор имеет сравнительно высокую температуру кипения, что предотвращает его испарение в паровую фазу.

В качестве первых параметров оптимизации парофазной микроэкстракции было изучено влияние концентрации NaOH, необходимой для конверсии ионов аммония в форму аммиака, и концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в поглотительном растворе. Концентрации 0.1 М NaOH и 0.1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рис. 4, а и б) были выбраны в качестве оптимальных.

На следующем этапе работы изучали различные способы перемешивания суспензии пробы: ультразвуковое, перемешивание с помощью магнитной мешалки и барботаж воздуха. Исследо-

вания проводили в диапазоне температур от 20 до 60 °C. В качестве оптимальных условий было выбрано перемешивание суспензии пробы в ультразвуковой ванне при 60 °C в течение 10 мин (рис. 5, а и б). При использовании более высоких температур наблюдалось конденсирование паров воды на капле, что приводило к ее падению с иглы шприца.

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

**Внелaborаторное спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонных смесях.** Из барабана бетоносмесителя отбирают навеску бетонной смеси массой 4 г, при этом не допускается попадание щебня (рис. 6). Навеску пробы встряхивают с 10 мл 0.05 М раствора ЭДТА в 0.1 М HCl в течение 1 минуты. После этого приготовленную суспензию переносят в картридж для фильтрации. С помощью штока картриджа в пробир-



Рис. 6. Схема спектрофотометрического определения ионов аммония в бетонных смесях

Таблица 3

Результаты определения ионов аммония и карбамидов в бетонных смесях и бетонах ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ).

Проба	Введено $\text{NH}_4^+$ , мг/кг	Найдено $\text{NH}_4^+$ , мг/кг		Найдено карбамидов, мг/кг
		СФ	КЭ	
Бетонная смесь 01	-	$0.27 \pm 0.02$	-	-
	0.50	$0.79 \pm 0.03$	-	-
Бетонная смесь 02	-	$0.34 \pm 0.02$	-	-
	0.50	$0.85 \pm 0.03$	-	-
Бетонная смесь 03	-	$0.22 \pm 0.02$	-	-
	0.50	$0.74 \pm 0.03$	-	-
Бетон 01	-	$0.56 \pm 0.05$	$0.47 \pm 0.04$	$60 \pm 15$
Бетон 02	-	$0.39 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.03$	$23 \pm 6$
Бетон 03	-	$1.10 \pm 0.07$	$1.06 \pm 0.07$	$382 \pm 95$

ку выдавливают 4 мл фильтрата, при этом первый 1 мл фильтрата отбрасывают. С помощью индикаторной бумаги контролируют значение  $pH$  водной вытяжки, которое должно быть больше 12. В противном случае  $pH$  корректируют добавлением 0.1 М NaOH. Затем отбирают 2 мл фильтрата и приливают к ним 2 мл щелочного раствора салицилата и нитропруссид натрия, добавляют 0.1 мл 0.04 М гипохлорита натрия. Полученный раствор термостатируют при температуре 40 °С в течение 4 минут. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность.

Градуировочную зависимость строят по водным растворам ионов аммония (от 0.2 до 5 мг/л). Массовую долю ионов аммония в бетонной смеси рассчитывают с учетом содержания щебня в смеси.

**Спектрофотометрическое определение ионов аммония в бетонах.** С помощью перфоратора из бетонной конструкции осуществляют отбор пробы на глубину 1 см, после чего проба отправляют в лабораторию (рис. 3). 1 г пробы помещают в пенициллиновый флакон вместимостью 10 мл, добавляют 2 мл деионизованной воды и 2 мл раствора 0.1 М гидроксида натрия. Флакон помещают в ультразвуковую ванну, септу флакона прокалывают иглой хроматографического шприца и выдавливают каплю 0.1 М раствора фосфорной кислоты объемом 5 мкл. В течение 10 мин при температуре 60 °С выполняют паровую микроэкстракцию.

Далее 5 мкл концентрата аналита отбирают в шприц и переносят в полимерную вialу, добавляют 0.2 мл щелочного раствора салицилата и нитропруссид натрия и 0.2 мл 0.004 М гипохлорита натрия. Полученный раствор термостатируют при температуре 40 °С в течение 4 минут. После этого раствор охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность.

Градуировочную зависимость строят по водным растворам ионов аммония (от 0.1 до 1 мг/л), которые проводят через все стадии пробоподготовки.

**Проверка методик на реальных объектах.** Анализ бетонных смесей различных производителей проводили непосредственно на строительных площадках г. Санкт-Петербурга. Правильность раз-

работанной методики проверяли методом «введено-найденно». Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения содержаний ионов аммония совпадают в пределах погрешности определения (табл. 2).

При определении ионов аммония в бетонных конструкциях отбор проб осуществляли в помещениях, в которых содержание аммиака в воздухе превышало среднесуточную допустимую концентрацию 0.04 мг/м<sup>3</sup> [30]. Из каждой стены отбирали по 2 пробы бетона с помощью перфоратора. Порошки бетона помещали в вialы и отправляли в лабораторию. Во всех отобранных пробах бетона были найдены значительные содержания ионов аммония, которые при повышенной влажности в помещении переходят в форму летучего аммиака. Образование ионов аммония в бетонах связано с щелочным гидролизом карбамидсодержащих присадок, содержание которых было так же установлено в отобранных пробах в соответствии с [31]. Правильность полученных результатов подтверждена методом капиллярного электрофореза (табл. 3).

## ВЫВОДЫ

Для внелабораторного определения ионов аммония в бетонных смесях разработана простая и надежная спектрофотометрическая методика, обеспечивающая диапазон определяемых концентраций от 0.2 до 5 мг/кг. Предел обнаружения составляет 0.06 мг/кг ( $3\sigma$ ) при массе пробы 4 г.

Для установления источников выделения аммиака в помещениях разработана спектрофотометрическая методика определения ионов аммония в бетонах, включающая паровую микроэкстракцию ионов аммония с последующим их определением по реакции образования индоферрозного комплекса. Применение паровой микроэкстракции позволило существенно сократить расход пробы и растворов реагентов и устранить мешающее влияние примесных компонентов. Диапазон определяемых концентраций от 0.1 до 1 мг/кг. Предел обнаружения составляет 0.03 мг/кг ( $3\sigma$ ) при массе пробы 1 г.

Таблица 4

Аналитические характеристики разработанных методик определения ионов аммония в бетонных смесях и бетонах.

Параметр	Бетонная смесь	Бетон
Масса пробы, г	4	1
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0.2-5	0.1-1
Коэффициент корреляции	0.998	0.998
Предел обнаружения, мг/кг	0.06	0.03
Границы относительной погрешности $\pm \delta$ , % ( $P = 0.95$ )	25	20
Время анализа, минут	12	15

Основные характеристики разработанных методик представлены в табл. 4.

## ЛИТЕРАТУРА

- Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. Bai [et al.] // *Environment International*. 2006. V. 32. P. 303-311.
- Crosby N. T. Determination of ammonia by the Nessler method in waters containing hydrazine // *Analyst*. 1968. V. 93. P. 406-408.
- Bolleter W.T., Bushman C.J., Tidwell P.W. On-line flow-injection monitoring of ammonium // *Analyt. Chem*. 1995. V. 33. P. 592-594.
- APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. (American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 1998).
- Fawcett J.K., Scott J.E. A rapid and precise method for the determination of urea // *J. Clinical Pathology*. 1960. V. 13. P. 156-159.
- Kempers A.J., Kok C.J. Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate // *Analytica Chimica Acta*. 1989. V. 221. P. 147-155.
- Kempers A.J., Zweers A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method // *Soil Sci. Plant Anal*. 1986. V. 17, № 7. P. 715-723.
- Stratis J.A. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content // *Intern. J. Environ. Anal. Chem*. 2010. V. 90, № 2. P. 115-126.
- Hämäläinen J.P., Tummavuori J.L., Aho M.J. Determination of  $\text{NH}_3$  in pyrolysis gases by ammonia selective electrode // *Talanta*. 1993. V. 40. P. 1575-1577.
- The electrochemical detection of ammonia in drinking water based on multi-walled carbon nanotube/copper nanoparticle composite paste electrodes / F. Valentini [et al.] // *Sensors and Actuators B*. 2007. V. 128. P. 326-333.
- Coulson D. M. Selective detection of nitrogen compounds in electrolytic conductivity gas chromatography // *J. Gas Chromatogr*. 1966. P. 285-287.
- Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia

and amines / N. Kashihiro [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 1982. V. 239. P. 617-624.

- Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction / B. Pranaitytė [et al.] // *Microchemical J*. 2007. V. 86. P. 48-52.
- Beck W., Engelhardt H. Capillary electrophoresis of organic and inorganic cations with indirect UV detection. // *Chromatographia*. 1992. V. 33. P. 313-316.
- Padaruskas A., Paliulionyte V., Pranaityte B. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater. // *Anal. Chem*. 2001. V. 73. P. 267-271.
- Determination of ammonia in beers by pervaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection / L. Wang [et al.] // *Talanta*. 2003. V. 60. P. 1269-1275.
- Pasquini C., de Oliveira W. A. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia, and phosphorus // *Anal. Chem*. 1985. V. 57. P. 2575-2579.
- Meyerhoff M.E., Fraticelli Y.M. Flow injection determination of ammonia-N using polymer membrane electrode-based gas sensing system. // *Analytical Letters*. 1981. V. 14, № 6. P. 415-432.
- Stepwise injection potentiometric determination of ammonium-ions in water / A.V. Bulatov [et al.] // *J. Flow Injection Anal*. 2009. V. 26. P. 49-52.
- Kérouel R., Aminot A. Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis // *Marine Chemistry*. 1997. V. 57, № 3-4. P. 267-275.
- Aminot A. A., Kérouel R., Birot D. A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to in situ analyses // *Wat. Res*. 2001. V. 35, № 7. P. 1777-1785.
- van Staden J.F., Taljaard R.E. Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol blue method using sequential injection analysis // *Anal. Chim. Acta*. 1997. V. 344, № 3. P. 281-289.
- Park G., Oh H., Ahn S. Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater // *Bull. Korean Chem. Soc*. 2009. V. 30, № 9. P. 2032-2038.
- Nelson D.W. Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method // *Comm. Soil Sci. Plant Anal*. 1983. V. 14. P. 1051-1062.
- Nkonge C., Balance G.M. A sensitive colorimetric procedure for nitrogen determination in micro-Kjeldahl digests // *J. Agric. Food Chem*. 1982. V. 30. P. 416-420.
- Verdouw H., Echteld C.J.A., Dekkers E.M.J. Ammonia determination based on indophenol formation with sodium-salicylate // *Water Research*. 1978. V. 12. P. 399-402.
- Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей / В.А. Крылов [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66, № 4. С. 341-360.
- Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction / B. Pranaityte [et al.] // *Microchemical J*. 2007. V. 86. P. 48-52.
- ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. М., 1976, 7 с.
- СанПиН 2.1.2.1002-00.
- Stepwise injection spectrophotometric determination of carbamides in construction materials / A.V. Bulatov [et al.] // *J. Flow Injection Anal*. 2013. V. 30. P. 51-54.



# SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF AMMONIUM IONS IN CONCRETE MIXTURES AND CONCRETE

I.I. Timofeeva, I.I. Khubaibullin, A.V. Bulatov, A.L. Moskvina

Institute of Chemistry, Saint-Petersburg State University  
University prsp., 26, Saint-Petersburg, 198504, Russian Federation  
[bulatov\\_andrey@mail.ru](mailto:bulatov_andrey@mail.ru)

In the last five years, the construction industry of several countries was faced with such a main and complex question as emission of gaseous ammonia into the indoor of residential buildings made of concrete. Consequently, the accumulation of ammonia in the air space of living quarters leads to their unsuitability. Therefore, there is a need to determine the ammonium ions in concrete mixtures before construction and in the walls of built buildings in order to find sources of ammonia emission. To determine ammonium ions in concrete mixtures and concrete the spectrophotometric techniques based on the indophenol-blue complex were developed. The first technique is designed for the express outside laboratory quality control of concrete mixtures and includes the step of ammonium ions extracting in aqueous phase followed by spectrophotometric determination. The second one is designed to establish the sources of ammonia in buildings constructed already and includes the step of headspace single-drop micro-extraction, which allows to eliminate multicomponent matrix interferences of concrete. The liner ranges are 0.2 – 5 mg/kg and 0.1 – 1 mg/kg respectively. Time of analyzes does not exceed 15 min.

**Key words:** spectrophotometry, headspace micro extraction, concrete mixtures, concrete, ammonium ions.

## REFERENCES

- Bai Z., Dong Y., Wang Z., Zhu T. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. *Environment International*, 2006, vol. 32, pp. 303-311.
- Crosby N. T. Determination of ammonia by the Nessler method in waters containing hydrazine. *Analyst*, 1968, vol. 93, pp. 406-408.
- Bolleter W.T., Bushman C.J., Tidwell P.W. On-line flow-injection monitoring of ammonium. *Analyt. Chem.*, 1995, vol. 33, pp. 592-594.
- APHA-AWWA-WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th. *American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation*, Washington, DC, 1998.
- Fawcett J.K., Scott J.E. A rapid and precise method for the determination of urea. *Journal of Clinical Pathology*, 1960, vol. 13, pp. 156-159.
- Kempers A.J., Kok C.J. Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate. *Analytica Chimica Acta*, 1989, vol. 221, pp. 147-155.
- Kempers A.J., Zweers A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. *Soil Sci. Plant Anal.*, 1986, vol. 17, no. 7, pp. 715-723.
- Stratis J. A. A new approach to indophenol blue method for determination of ammonium in geothermal waters with high mineral content. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2010, vol. 90, no. 2, pp. 115-126.
- Hamalainen J.P., Tummavuori J.L., Aho M.J. Determination of NH<sub>3</sub> in pyrolysis gases by ammonia selective electrode. *Talanta*, 1993, vol. 40, pp. 1575-1577.
- Valentini F., Biagiotti V., Lete C., Palleschi G., Wang J. The electrochemical detection of ammonia in drinking water based on multi-walled carbon nanotube/copper nanoparticle composite paste electrodes. *Sensors and Actuators B*, 2007, vol. 128, pp. 326-333.
- Coulson D.M. Selective detection of nitrogen compounds in electrolytic conductivity gas chromatography. *J. Gas Chromatography*, 1966, pp. 285-287.
- Kashihira N., Makino K., Kirita K., Watanabe Y. Chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography and its application to measurement of atmospheric ammonia and amines. *J. Chromatography A*, 1982, vol. 239, pp. 617-624.
- Pranaityte B., Jermak S., Naujalis E., Padaruskas A. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction. *Microchemical J.*, 2007, vol. 86, pp. 48-52.
- Beck W., Engelhardt H. Capillary electrophoresis of organic and inorganic cations with indirect UV detection. *Chromatographia*, 1992, vol. 33, pp. 313-316.
- Padaruskas A., Paliulionyte V., Pranaityte B. Single-run capillary electrophoretic determination of inorganic nitrogen species in rainwater. *Anal. Chem.*, 2001, vol. 73, pp. 267-271.
- Wang L., Cardwell T.J., Luque de Castro M.D., Cattrall R.W., Kolev S.D. Determination of ammonia in beers by per-vaporation flow injection analysis and spectrophotometric detection. *Talanta*, 2003, vol. 60, pp. 1269-1275.
- Pasquini C., de Oliveira W. A. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia, and phosphorus. *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, pp. 2575-2579.
- Meyerhoff M.E., Fraticelli Y.M. Flow injection determination of ammonia-N using polymer membrane electrode-based gas sensing system. *Analytical Letters*, 1981, vol. 14, i. 6, pp. 415-432.
- Bulatov A.V., Ivasenko P.A., Moskvina A.L., Moskvina L.N. Stepwise injection potentiometric determination of ammonium-ions in water. *J. Flow Injection Anal.*, 2009, vol. 26, pp. 49-52.
- Kérouel R., Aminot A. Fluorometric determination of ammonia in sea and estuarine waters by direct segmented flow analysis. *Marine Chemistry*, 1997, vol. 57, no. 3-4, pp. 267-275.
- Aminot A.A., Kérouel R., Birot D. A flow injection-fluorometric method for the determination of ammonium in fresh and saline waters with a view to in situ analyses. *Wat. Res.*, 2001, vol. 35, no. 7, pp. 1777-1785.
- van Staden J.F., Taljaard R.E. Determination of ammonia in water and industrial effluent streams with the indophenol



blue method using sequential injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 1997, vol. 344, no. 3, pp. 281-289.

23. Park G., Oh H., Ahn S. Improvement of the ammonia analysis by the phenate method in water and wastewater. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009, vol. 30, no. 9, pp. 2032-2038.

24. Nelson D.W. Determination of ammonium in KCl extracts of soils by the salicylate method. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1983, vol. 14, pp. 1051-1062.

25. Nkonge C., Balance G.M. A sensitive colorimetric procedure for nitrogen determination in micro-Kjeldahl digests. *J. Agric. Food Chem.*, 1982, vol. 30, pp. 416-420.

26. Verdouw H., Echteld C.J.A., Dekkers E.M.J. Ammonia determination based on indophenol formation with sodiumsalicylate. *Water Research*, 1978, vol. 12, pp. 399-402.

27. Krylov V.A., Krylov A.V., Mosiagin P.V., Matkivskaia Iu.O. [Liquid-phase micro extraction concentration of impurities]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no 4, pp. 341-360 (in Russian).

28. Pranaityte B., Jermak S., Naujalis E., Padaruskas A. Capillary electrophoretic determination of ammonia using headspace single-drop microextraction. *Microchemical J*, 2007, vol. 86, pp. 48-52.

29. GOST 11086-76. *Gipokhlorit natriia. Tekhnicheskie uslovia*. [State Standard 11086-76. Sodium hypochlorite. Technical conditions]. Moscow, 1976, 7 p. (in Russian).

30. SanPiN 2.1.2.1002-00 (in Russian).

31. Bulatov A.V., Timofeeva I.I., Moskvina A.L. Stepwise injection spectrophotometric determination of carbamides in construction materials. *J. Flow Injection Anal*, 2013, vol. 30, pp. 51-54.