

УДК 543.632.461:661.842.532

ЭКСПРЕССНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРНОГО АНГИДРИДА В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CHNS-АНАЛИЗАТОРА¹

© М. В. Подгузкова, Д. Л. Ворожцов²

Статья поступила 9 июня 2015 г.

Разработан экспрессный способ определения серного ангидрида в портландцементе с использованием элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar, Германия), предназначенного для CHNS-анализа органических и неорганических образцов. Показана возможность использования сульфаниламида в качестве стандарта при работе с пробами портландцемента. Проведена оценка метрологических характеристик предложенной методики. Ключевыми преимуществами представленного способа определения являются экспрессность и простота анализа. Время, затрачиваемое на один анализ, не превышает 15 мин.

Ключевые слова: элементный CHNS-анализатор; портландцемент; определение; общее содержание серы; метрологические характеристики.

Портландцемент служит одним из основных строительных материалов и находит обширное применение

в строительной индустрии. Одной из ключевых стадий его производства является помол клинкера с гип-

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н. И. Лобачевского, проект RFMEFI59414X0005).

² Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: dmvorozh@gmail.com

сом и рядом других добавок [1]. Содержание гипса в цементе влияет как на сроки схватывания, так и на нарастание прочности и равномерность изменения объема. При недостаточном содержании гипса многие цементы испытывают «мгновенное» схватывание с потерей пластичности теста при перемешивании и последующим слабым нарастанием прочности. Избыточное содержание гипса в портландцементе может вызывать ложное схватывание, что приводит к прогрессирующему уменьшению усадки (в сухих условиях) и нарастанию расширения в воде. Если расширение оказывается слишком велико, бетон может начать разрушаться. Эти процессы лимитируют допустимое содержание гипса в цементе, которое в пересчете на SO_3 обычно находится в пределах 2,5 – 3,0 % масс. [2].

Содержание серного ангидрида в портландцементе контролируют согласно ГОСТ 5382–91 с использованием гравиметрического, фототурбидиметрического и катионитового методов [1, 3]. Все перечисленные методы анализа требуют предварительной пробоподготовки, связанной с необходимостью перевода в раствор слабо растворимого сульфата кальция. Навеску пробы растворяют в кипящей соляной кислоте с последующим отделением и промывкой нерастворившегося осадка [3]. В фототурбидиметрическом методе перед растворением пробы ее предварительно сплавляют со смесью карбоната и тетрабората натрия [1]. Продолжительность одного анализа может составлять несколько часов, при этом существует риск возникновения систематической погрешности из-за неполного перевода пробы в растворимую форму и частичных потерь сульфат-ионов на разных стадиях пробоподготовки.

Проведение количественного рентгенофлуоресцентного анализа при работе с твердыми слабо растворимыми образцами осложняется необходимостью выполнения сложных процедур пробоподготовки для обеспечения сходимости результатов [4]. Точность определения общего содержания серы в образцах $\text{Rb}_2\text{U}(\text{SO}_4)_3$, достигнутая в работе [5], составила 13 %.

Таким образом, значительный интерес представляет разработка экспрессной методики определения серного ангидрида в пробах портландцемента для эффективного контроля качества производимой продукции. Предпочтительным является такой способ анализа, который позволил бы обойтись без перевода пробы в растворимую форму. В полной мере этому условию соответствует CHNS-элементный анализ с использованием приборов последнего поколения. В работе [6] была изучена возможность определения сульфатной серы в некоторых растворимых неорганических солях методом CHNS-элементного анализа. Авторам удалось добиться удовлетворительного согласия полученных результатов с теоретически рассчитанным содержанием сульфатов магния и цинка.

Сложность CHNS-элементного определения общей серы в пробах, содержащих CaSO_4 , заключается

в том, что активное разложение этой соли начинается при температурах более высоких, чем температура окислительной трубки элементного анализатора (1150 °C). Для локального повышения температуры в области разложения пробы можно использовать экзотермическую реакцию окисления порошка металла, смешанного с образцом, в токе дозируемого в окислительную трубку кислорода. В случае применения для этой цели олова температура в зоне сгорания пробы достигает 1800 °C [7], что является достаточным для разложения сульфата кальция.

Ранее нами было показано, что элементный анализатор Vario EL Cube (Elementar, Германия) можно эффективно применять для анализа таких трудноразлагаемых объектов, как карбид бора [8]. Среднеквадратичное отклонение результата единичного определения в CHNS-режиме, заявленное производителем, составляет не более 0,1 % от абсолютного значения. Это позволяет достичь требуемой сходимости результатов элементного определения для подавляющего большинства анализируемых соединений.

Цель настоящей работы — разработка экспрессного способа определения серного ангидрида в пробах портландцемента с использованием элементного анализатора Vario EL Cube.

Элементный анализ выполняли с применением CHNS-элементного анализатора Elementar Analysensysteme (Германия) модели Vario EL Cube. Взвешивание проводили на аналитических весах Mettler Toledo XS 205 DU (Швейцария). Все реактивы для исследования имели квалификацию чда, сульфаниламид, используемый в качестве стандартного образца для элементного анализа, стандартизован производителем прибора. Окислительную трубку анализатора заполняли гранулированным оксидом вольфрама (VI), входящим в стандартную комплектацию прибора. Оловянные капсулы, используемые в работе, имели диаметр 4,75 мм и высоту 11 мм (соответствующие объему 0,1 мл). К анализируемым пробам добавляли оловянный порошок марки ПО1 по ГОСТ 9723–73 (ЗАО «Завод металлов и сплавов»). Скорость потока кислорода, дозируемого в окислительную трубку анализатора, составляла 37 мл/мин для всех образцов.

Навеску анализируемого образца массой от 6 до 9 мг, взятую с точностью 0,01 мг, помещали в оловянную капсулу с оловянным порошком в массовом соотношении 10:1 с анализируемой пробой. Затем запечатывали капсулу, перемешивали ее содержимое энергичным встряхиванием и помещали в автосамплер прибора. Последующее сжигание образца и поглощение выделившегося SO_2 осуществляли в автоматическом режиме. Для каждой серии анализов проводили калибровку по стандартному образцу сульфаниламида. Для обработки аналитических данных и расчета содержания серы в образце (X_S) использовали программное обеспечение производителя прибора.

Содержание серного ангидрида (X_{SO_3}) рассчитывали по формуле

$$X_{\text{SO}_3} = 2,50X_{\text{S}}$$

Предварительно провели проверку метрологических характеристик [9] методики Elementar по определению серы в органических и неорганических пробах. В качестве стандартного образца использовали сульфаниламид, стандартизованный производителем элементного анализатора и входящий в комплектацию прибора. Метрологические характеристики результатов анализа навески сульфаниламида массой от 7 до 8 мг по данной методике ($n = 10$; $P = 0,95$) приведены ниже:

Найденное содержание, % масс.	18,67
Содержание в стандартном образце, % масс.	18,62
S	0,08
$\pm \delta$, % масс.	0,06
$t_{p, f=n-1}$	2,3
$t_{\text{найд}}$	2,0

Систематические погрешности, оцененные с помощью t -критерия, статистически незначимы.

Основной вклад в случайную погрешность определения вносит погрешность взвешивания. Относительное среднеквадратическое отклонение показаний весов Mettler Toledo X_{S} 205 DU для навески в 7 мг составляет 0,3 %, т.е. 3/4 от относительного среднеквадратического отклонения результата единичного определения серы в образце (0,4 %).

При работе с образцами, содержащими CaSO_4 , важно было оценить возможность использования органического соединения (сульфаниламида) в качестве стандартного образца. Различие механизмов разложения этих соединений в окислительной трубке элементного анализатора может приводить к разнице в объемном соотношении серосодержащих газов (H_2S , SO_2 , SO_3) в газовой смеси после сжигания образцов. Таким образом, при сохранении наполнения окислительной трубки прибора неизменным возможно появление систематической погрешности при использовании градуировочной зависимости, полученной при сжигании навесок сульфаниламида, для определения массовой доли серы в пробах, содержащих CaSO_4 .

Из литературы известно, что разложение сульфатов металлов II группы протекает по одинаковому механизму [10]. Поэтому представлялось рациональным выбрать одно из этих соединений в качестве стандартного образца для построения градуировочного графика зависимости «площадь пика – масса серы в образце» и провести его сравнение с графиком, построенным с использованием сульфаниламида. В качестве такого соединения был выбран MgSO_4 , так как его температура разложения не превышает рабочую температуру окислительной трубки элементного анализатора.

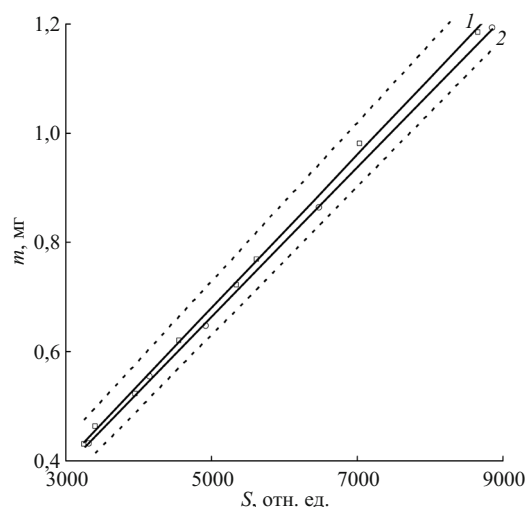


График градуировочной зависимости сигнала катарометра (S) от массы серы (m) в навесках сульфаниламида (1) и MgSO_4 (2): пунктиром указана доверительная полоса с прямолинейными границами, в которой с заданной вероятностью $P = 0,95$ содержится линия градуировочной зависимости 1

Анализ образцов MgSO_4 проводили с использованием методики Elementar, о полноте разложения образцов судили по разности площадей пиков серы в холостых опытах до и после разложения навески сульфата. Оптимальное время дозирования кислорода составило 50 с для образцов массой до 5 мг, при этом расхождение площадей пиков серы до и после анализа не превосходило утроенного среднеквадратического отклонения сигнала холостого опыта. График полученной зависимости сигнала катарометра от массы серы в навеске MgSO_4 представлен на рисунке. Статистический анализ проводили с использованием параметра регрессии в пакете анализа данных программы Excel. Для построения доверительного множества (полосы) с прямолинейными границами, в котором с заданной вероятностью $P = 0,95$ содержится линия регрессии, использовали метод Грейбилла и Боудена [11].

Градуировочная характеристика 2, полученная при разложении навесок сульфата магния, находится в доверительной области градуировочной характеристики 1 (см. рисунок). Систематические погрешности определения общего содержания серы в образце MgSO_4 , оцененные с помощью t -критерия, статистически незначимы (таблица). На основании этого нами было сделано заключение о возможности использования сульфаниламида в качестве стандартного образца при анализе проб портландцемента. Работа с этим соединением является предпочтительной, поскольку оно не гигроскопично в отличие от MgSO_4 .

Для оценки полноты разложения сульфата кальция в окислительной трубке элементного анализатора проводили анализ образцов CaSO_4 с использованием методики Elementar, как указано выше. Сравнение полученных результатов с теоретически рассчитанным содержанием серного ангидрида показало отсутствие статистически значимых систематических погрешно-

Метрологические характеристики методики определения серного ангидрида в образцах MgSO_4 , CaSO_4 и портландцемента ($n = 5$; $P = 0,95$; стандарт — сульфаниламид)

Образец	Найденное содержание, % масс.		s_r	$\pm\delta$, % масс.	Значение t -критерия	
	CHNS-анализатор	Гравиметрический анализ			Табличное	Расчетное
MgSO_4	67,1	—	1,0	1,2	2,8	1,3
CaSO_4	57,9	—	1,0	1,2	2,8	2,1
ПЦ 400-Д0	2,93	3,03	0,10	0,13	2,8	2,3
ПЦ 400-Д20	3,44	3,34	0,10	0,13	2,8	2,3

стей (см. таблицу), что позволяет сделать вывод о возможности использования анализатора Vario EL Cube для определения серного ангидрида в образцах портландцемента.

Аналогичным образом проводили анализ образцов портландцемента марок ПЦ 400-Д0 и ПЦ 400-Д20, широко используемых при проведении строительных работ. Оптимальное время дозирования кислорода (в течение которого происходило разложение образцов в окислительной трубке) составило 50 с для образцов массой от 6 до 9 мг. Сопоставление найденного содержания серного ангидрида с данными арбитражной методики (гравиметрический анализ по ГОСТ 5382–91) показало отсутствие статистически значимой систематической погрешности (см. таблицу).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение о возможности экспрессного определения серного ангидрида в портландцементе с использованием CHNS-анализатора Elementar модели Vario EL Cube с детектором по теплопроводности. Показано, что при работе с пробами портландцемента можно использовать сульфаниламид в качестве стандартного образца. Предложенный способ анализа отличается простотой пробоподготовки и выполнения, при этом получаемые результаты характеризуются высокой точностью. Время проведения анализа одного образца не превышает 15 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси: справочник. Ч. 2 / Под ред. П. Г. Комохова. — СПб.: Профессионал, 2009. — 610 с.
2. Тейлор Х. Химия цемента. — М.: Мир, 1996. — 560 с.
3. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. — Л.: ГХИ, 1959. — 1055 с.
4. Calle I., Cabaleiro N., Romero V., et al. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 90. P. 23–54.
5. Dhara S., Misra N. L., Aggarwal S. K. Determination of sulphur in uranium matrix by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. P. 1395–1398.

6. Экспиряндова Л. П., Федоров А. И., Степаненко Н. А. и др. Способ определения воды с помощью элементного анализатора / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 12. С. 8–11.
7. Сайт компании Elementar Analysensysteme GmbH. URL: <http://www.elementar.de/en.html>
8. Соколова О. В., Ворожцов Д. Л. Разработка экспрессного способа определения содержания общего углерода в образцах карбида бора с использованием элементного анализатора / Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 1600–1603.
9. Количественное описание неопределенности в аналитических определениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК / Пер. с англ. под ред. Л. А. Конопелько. — СПб., ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 149 с.
10. L'vov B. V., Ugolkov V. L. Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed thermogravimetrically by the third-law method / Thermochim. Acta. 2004. Vol. 411. P. 73–79.
11. Seber G. A. F., Lee A. J. Linear Regression Analysis, 2nd Edition. — New York, John Wiley & Sons Inc., 2003. — 582 p.

REFERENCES

1. Komokhova P. G. (ed.). Tsementy, betony, stroitel'nye rastvory i sukhie smesi: spravochnik [Cement, concrete, mortar and dry mixes: a guide]. Part 2. — St. Petersburg: Professional, 2009. — 610 p. [in Russian].
2. Taylor H. F. W. Cement Chemistry. — London: Acad. Press, 1990. — 475 p.
3. Knipovich Iu. N., Morachevskii Iu. V. Analiz mineral'nogo syr'ya [Analysis of minerals]. — Leningrad: Izd. GKHI, 1959. — 1055 p [in Russian].
4. Calle I., Cabaleiro N., Romero V., et al. Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: A tutorial review / Spectrochim. Acta. Part B. 2013. Vol. 90. P. 23–54.
5. Dhara S., Misra N. L., Aggarwal S. K. Determination of sulphur in uranium matrix by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 2008. Vol. 63. P. 1395–1398.
6. Ekspiriandova L. P., Fedorov A. I., Stepanenko N. A., et al. Sposob opredeleniya vody s pomoshch'yu elementnogo analizatora [Determination of Water Using Elemental Analyzer] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2010. Vol. 76. No. 12. P. 8–11 [in Russian].
7. Website of Elementar Analysensysteme GmbH. URL: <http://www.elementar.de/en.html>
8. Sokolova O. V., Vorozhtsov D. L. Razrabotka ékspressnogo sposoba opredeleniya soderzhaniya obshchego ugleroda v obraztsakh karbida bora s ispol'zovaniem élementnogo analizatora [Development of expert method for determining the content of total carbon in the samples of boron carbide using elemental analyzer] / Zh. Prikl. Khimii. 2014. Vol. 87. No. 11. P. 1600–1603 [in Russian].
9. Ellison S. L. R., Roesslein M., Williams A. (eds.) Eurachem/CITAC guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement. — London: LGC Limited, Eurachem, 2000. — 120 p.
10. L'vov B. V., Ugolkov V. L. Kinetics of free-surface decomposition of magnesium and barium sulfates analyzed thermogravimetrically by the third-law method / Thermochim. Acta. 2004. Vol. 411. P. 73–79.
11. Seber G. A. F., Lee A. J. Linear Regression Analysis, 2nd Edition. — New York, John Wiley & Sons Inc., 2003. — 582 p.