

УДК 543.544.43

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМИАТА И НИТРИТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОТИВОМОРОЗНЫХ ДОБАВКАХ ДЛЯ БЕТОНОВ И РАСТВОРОВ

© О. В. Замуруев, О. М. Петрович, Т. В. Дубяков, А. И. Вовк¹*Статья поступила 8 октября 2014 г.*

Описана экспрессная методика определения формиата и нитрита натрия методом парофазной газовой хроматографии в комплексных противоморозных добавках для бетонов и растворов. Предложены оптимальные условия проведения анализа. Методика прошла апробацию и внедрена в практику аналитического контроля продукции предприятий ОАО «ГК «Полипласт».

Ключевые слова: парофазная газовая хроматография; противоморозные добавки для бетонов и растворов; формиат натрия, нитрит натрия; поликарбоксилаты; полиметиленафталинсульфонаты и лигносульфонаты натрия.

Среди широкого круга компонентов противоморозных добавок для бетонов и растворов можно выделить наиболее применяемые — формиат и нитрит натрия [1]. Их используют как самостоятельные добавки, но чаще всего в виде водных комплексов с пластификаторами [2]. В качестве пластификаторов применяют поликарбоксилаты (ПКБ), полиметиленафталинсульфонаты (ПНС) и лигносульфонаты (ЛСТ) натрия. Важно отметить, что химический состав добавки подбирается таким, чтобы обеспечить требования ГОСТ 24211–2010 к противоморозным добавкам для бетонов и растворов.

В настоящее время контроль качества противоморозных добавок, выпускаемых промышленностью, в основном базируется на результатах строительных испытаний и лабораторной оценки макросвойств продукции — плотности, pH, вязкости, внешнего вида, содержания влаги и т.п. Последние недостаточно характеризуют реальный химический состав добавки и, как следствие, не гарантируют ее надежной работы в бетонах и растворах. Строительные испытания более объективны при оценке эффективности добавки, но требуют значительных временных затрат (28 суток и более [3]) и во многом зависят от качества и вида применяемых материалов, используемого оборудования и квалификации персонала.

Поэтому для достоверной и экспрессной оценки качества противоморозных добавок целесообразно контролировать их состав с применением физико-химических методов анализа.

В работах [4, 5] предложены ионообменный метод определения формиата натрия и его потенциометрическое титрование с хлорной кислотой в неводной среде. Титрование в неводных средах непригодно для анализа водосодержащих растворов, какими по существу являются противоморозные добавки. Ионооб-

менный метод является трудоемким и неприменимым из-за присутствия мешающих компонентов (неорганических солей, ЛСТ, ПНС, ПКБ), которые искажают получаемые результаты. Разработан способ определения формиатов щелочных элементов в противогололедных реагентах с помощью обратного титрования [6]. Нитрит натрия определяют спектрофотометрически [7]. Последние два метода редко используют на практике для анализа промышленно выпускаемых комплексных противоморозных добавок, поскольку применение этих методов ограничивается анализом прозрачных растворов.

Известно [8, 9], что формиат и нитрит натрия способны к образованию сложных эфиров с этиловым спиртом в присутствии кислот. Применение метода парофазной газовой хроматографии (ПГХ) позволяет нивелировать негативное действие среды, содержащей мешающие компоненты, и экспрессно определять целевые соединения.

Целью работы является разработка методики определения формиата и нитрита натрия в комплексных противоморозных добавках методом ПГХ.

В работе использовали реагенты: спирт этиловый, медицинский; серную кислоту, разбавленную до 30 % (хч); формиат натрия с содержанием основного вещества 99,0 % (Perstorp, Швеция); нитрит натрия (хч); ПНС («Полипласт СП-1», ООО «Полипласт Новомосковск»); ЛСТ (ОАО «Кондопога»), ПКБ (LG Chem, Корея).

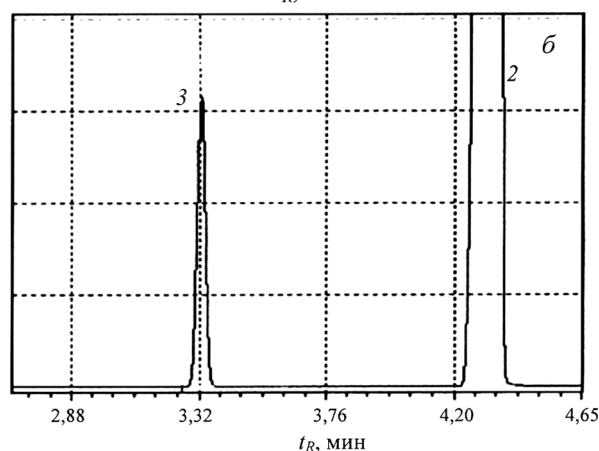
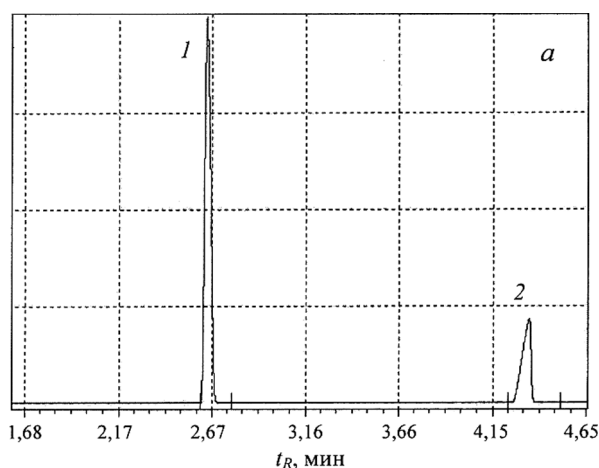
Методика определения. 0,3000 г жидкой добавки (или 0,1000 г сухого продукта) помещали в стеклянный герметично закрывающийся флакон, добавляли 3 см³ дистиллированной воды и растворяли пробу. Далее добавляли 5 см³ этилового спирта и 0,5 см³ 30 %-ной серной кислоты (для определения нитрита натрия — 0,1 см³ 30 %-ной серной кислоты), закрывали крышкой с устройством для отбора проб обогреваемым газовым шприцом, перемешивали и устанавливали в термостат дозатора равновесного пара

¹ Научно-технический центр ООО «Полипласт Новомосковск», г. Новомосковск, Россия;
e-mail: ozdmuruev@mail.ru

(ДРП-10, ООО «НПФ «Мета-хром», г. Йошкар-Ола, Россия). При анализе на формиат натрия пробу выдерживали в ДРП-10 при температуре 60 °С в течение 30 мин, а для определения нитрита натрия — при 25 °С в течение 1 мин. После достижения равновесия 1 см³ парогазовой фазы обогреваемым шприцом (входит в комплект ДРП-10) вводили в испаритель хроматографа.

Для исследования использовали газовый хроматограф «КристалЛюкс-4000М» (ООО «НПФ «Мета-хром», г. Йошкар-Ола, Россия) с модулем детектирования ПИД. Колонка Agilent (США): неподвижная фаза HP-FFAP, длина 50 м, диаметр 0,32 мм. Условия проведения анализа: температура колонки — 60 °С, температура детектора — 150 °С, температура испарителя — 120 °С. Время удерживания определяемых компонентов, мин: этилнитрит — 2,64, этилформиат — 3,33, этанол — 4,36. Хроматограммы, полученные при определении формиата и нитрита натрия, представлены на рисунке.

Содержание формиата и нитрита натрия определяли методом абсолютной градуировки с применением метода ПГХ. Для построения градуировочного графика готовили водные растворы формиата или нитрита натрия, %: 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00; 12,00. Результаты определения формиата и нитрита натрия



Хроматограммы, полученные при определении нитрита (а) и формиата натрия (б) в комплексной добавке, содержащей ПКБ: 1 — этилнитрит, 2 — этанол, 3 — этилформиат

в противоморозных добавках для бетонов и растворов представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таким образом, предложена методика определения формиата и нитрита натрия в комплексных противоморозных добавках методом парофазной газовой хроматографии. Наглядно показано (см. табл. 1 и 2), что наличие пластификаторов в системе не мешает определению формиата и нитрита натрия. Методика прошла апробацию и внедрена в практику аналитического контроля продукции предприятий ОАО «ГК «Полипласт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамачандран В. С. Добавки в бетон. — М.: Стройиздат, 1988. — 286 с.
2. Изотов В. С., Соколова Ю. А. Химические добавки для модификации бетона: монография. — М.: Палеотип, 2006. — 244 с.
3. ГОСТ 30459-2003. Добавки для бетонов и строительных растворов. Методы определения эффективности. — М.: МНТКС, 2003. — 21 с.
4. Вулих А. И. Ионообменный синтез. — М.: Химия, 1973. — 232 с.
5. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. — Л.: Химия, 1978. С. 260.

Таблица 1. Результаты определения формиата натрия ($n = 5$; $P = 0,95$)

Состав добавки, %		Найдено, %	S_r
пластификатор	формиат натрия		
—	5,34	5,39 ± 0,10	0,035
—	9,50	9,58 ± 0,11	0,039
Пластификатор — ПНС			
35,98	4,02	4,05 ± 0,04	0,014
33,68	6,32	6,39 ± 0,09	0,030
31,95	8,05	8,11 ± 0,10	0,035
29,80	10,20	10,22 ± 0,11	0,039
Пластификатор — ЛСТ			
35,94	4,06	4,06 ± 0,05	0,018
33,85	6,15	6,12 ± 0,10	0,034
31,55	8,45	8,41 ± 0,12	0,043
29,90	10,10	10,10 ± 0,10	0,036
Пластификатор — ПКБ			
35,92	4,08	4,09 ± 0,07	0,025
33,90	6,10	6,12 ± 0,07	0,024
31,77	8,23	8,19 ± 0,05	0,018
29,82	10,18	10,17 ± 0,06	0,022

Таблица 2. Результаты определения нитрита натрия ($n = 5$; $P = 0,95$)

Состав добавки, %		Найдено, %	S_r
ПКБ	нитрит натрия		
—	3,99	4,0 ± 0,04	0,016
—	10,00	9,98 ± 0,05	0,019
35,99	4,01	4,03 ± 0,06	0,021
33,80	6,20	6,22 ± 0,03	0,012
31,85	8,15	8,16 ± 0,05	0,018
29,80	10,20	10,22 ± 0,06	0,021

6. Пат. 2478203 Российская Федерация. МПК⁷ G01N 31/16. Способ определения содержания формиатов щелочных металлов в противогололедных реагентах / К. К. Булатицкий.; ФГУП «ИРЕА». — № 2012110103/15; заявл. 16.03.12; опубл. 12.03.13.
7. **Werner W.** Nachweis von Nitrit und Nitrat über die Bildung von Azogarnstücken / Fresenius Z. Anal. Chem. 1980. Bd. 304. N 2 – 3. P. 117 – 124.
8. **Быкова Н. Н., Кузьмин А. П.** Органический синтез: лабораторный практикум. — Тамбов: Издательство Тамбовского государственного технического университета, 2007. — 80 с.
9. **Горяев М. И., Евдакова Н. А.** Справочник по газожидкостной хроматографии органических кислот. — Алма-Ата: Наука, 1977. — 561 с.