

К. В. КОСТРЮКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТНОГО И ГИДРОКАРБОНАТНОГО ИОНОВ В РАСТВОРАХ ГАЗОВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Определение общего содержания ионов CO_3^{-2} и HCO_3^{-1} в растворах можно производить газоволюмометрическим методом, основанным на измерении объема выделившегося углекислого газа при разложении соляной кислотой растворимых в воде карбонатов и гидрокарбонатов. Для простоты в дальнейшем будем говорить об определении CO_2 в растворах газоволюмометрическим методом.

Преимущество этого метода по сравнению с титриметрическим заключается в том, что присутствие солей других слабых кислот не мешает определению суммарного содержания CO_3^{-2} и HCO_3^{-1} .

При разработке экспресс-метода определения суммы CO_3^{-2} и HCO_3^{-1} в растворах газоволюмометрическим методом были использованы растворы карбоната натрия с концентрациями от 0,07 до 2,5% с добавлением в них хлористого натрия в разных соотношениях. Чтобы учесть количество CO_2 , растворенного в объеме анализируемого раствора, определялся объем выделившегося углекислого газа для 5 стандартных объемов раствора 20, 30, 40, 50 и 75 мл с содержанием карбоната в них от 0,05 до 0,5 г. Если определение CO_2 производить из аликвота, приготовленного на общий химический анализ, т. е. при навесках солей 5 или 10 г при водном разведении в 500 мл, то следует брать на единичное определение 50 мл раствора.

Все исследования проводились при 17—22°C. В этом интервале температур изменение растворимости CO_2 в солянокислых растворах невелико и не выходит за границу погрешности определения. Определение CO_2 в карбонатных растворах производилось с помощью ранее описанного прибора*.

Трехходовый кран газовой бюретки открывается на атмосферу, и с помощью уравнительной трубки затворная жидкость устанавливается на нулевой отметке. После этого с помощью крана соединяется система очистки газа с воздухом. Затем пипеткой отбирается 50 мл анализируемого раствора (можно брать 20, 30, 40, 50 или 75 мл) и помещается в реакционную колбу. В специальный подвесной стаканчик наливается 5 мл концентрированной соляной кислоты, стаканчик подвешивается на крючок, после чего реакционная колба плотно закрывается пробкой. Соединяя поворотом крана реакционную колбу с газовой бюреткой, систему герметизируют. Уровень жидкости в газовой бюретке при этом несколько опускается, в результате чего в системе создается небольшое разрежение. Если через 1—2 мин. уровень жидкости в газовой бюретке не изменится, значит система герметична и можно начинать анализ.

* См. стр. 146 этого сборника.

Наклоном колбы стаканчик с кислотой сбрасывается в раствор. Температура раствора за счет химической реакции несколько повышается, в связи с чем объем выделенного CO_2 следует измерять через 25 и повторно через 30 мин. от начала опыта. Перед измерением следует встряхивать раствор в реакционной колбе до тех пор, пока уровень жидкости в газовой бюретке не установится и не останется неизменным в течение 30 сек.

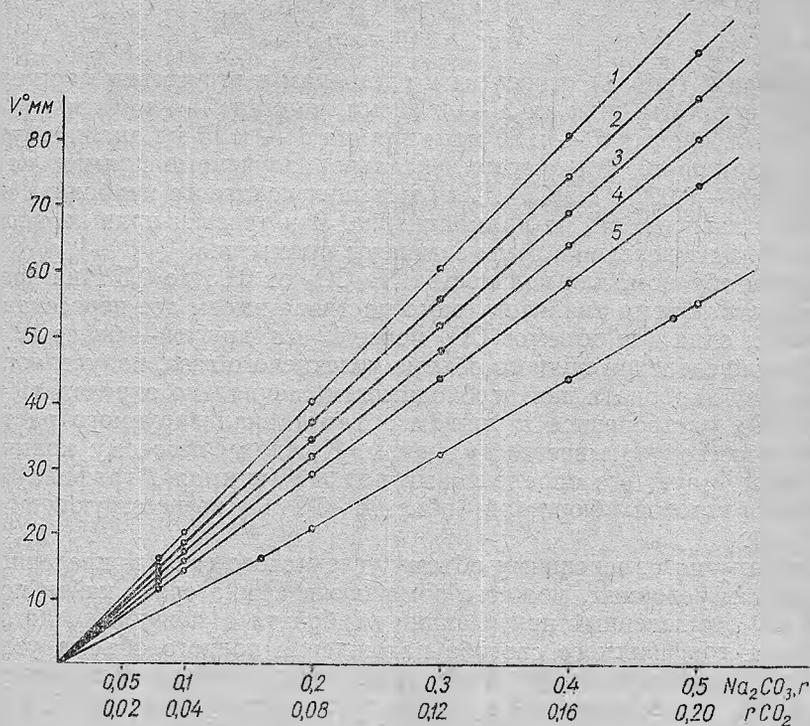


Рис. 1. Зависимость величины измеренного объема углекислого газа ($V^{\circ}_{\text{изм}}$) от его весового содержания в растворе:

$V^{\circ}(1)$ — объем CO_2 в гипотетических условиях при отсутствии растворимости его в растворе;
 V°_i (2–6) — объем CO_2 с учетом его растворимости в объемах раствора 20, 30, 40, 50 и 75 мл.

После этого производятся измерения: температуры газа, внешнего давления и температуры, при которой находится барометр.

Измеренный объем газа приводится к нормальным условиям ($V^{\circ}_{\text{изм}}$), и это значение используется в уравнении (1) для расчета содержания углекислого газа в растворе (весовые проценты):

$$\% \text{CO}_2 = \frac{(V^{\circ}_{\text{изм}} + a) V_{\text{к}} \cdot N \cdot 100}{m \cdot V_{\text{плп}}}, \quad (1)$$

где m — навеска породы, г; $V_{\text{к}}$ — объем колбы, мл; $V_{\text{плп}}$ — объем пипетки, мл; N — коэффициент пересчета объемного количества на весовое; $V^{\circ}_{\text{изм}}$ — измеренный и приведенный к нормальным условиям объем CO_2 , мл; a — количество растворенного углекислого газа, пересчитанное на парциальный газовый объем при нормальных условиях, мл.

В процессе проведения опыта измеряется газовой бюреткой объем лишь части углекислого газа $V_{\text{изм}}$, выделенного при реакции карбоната

с соляной кислотой, другая же его часть остается в растворе. Количество растворенного CO_2 зависит от объема анализируемого раствора и содержания в нем карбоната.

Экспериментально были определены объемы CO_2 с учетом растворимости его в жидкой фазе в зависимости от содержания карбонатов в растворе для 5 объемов последнего: 20, 30, 40, 50 и 75 мл. Полученные результаты представлены на графике зависимости

$$V_{\text{CO}_2} = f(m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}).$$

Прямая 1 (рис. 1) относится к растворам в отсутствии растворенной в них углекислоты, прямая 2 — к 20 мл, прямая 3 — к 30 мл, прямая 4 — к 40 мл, прямая 5 — к 50 мл и прямая 6 — к 75 мл анализируемого объема растворов. Эти экспериментально полученные прямые начинаются с 0,077—0,096 г Na_2CO_3 . Для меньших количеств карбоната вышесказанная зависимость не прямолинейна. Эти участки кривых, поскольку кривизна их невелика, были заменены прямыми.

Таким образом, для количества Na_2CO_3 от 0,05 до 0,5 г на графике для каждого объема анализируемого раствора имеем две пересекающиеся прямые: одна для объемов CO_2 менее 12 мл, другая — более 12 мл.

При определении полного объема углекислого газа, полученного при разложении карбоната, нет необходимости специально определять количество CO_2 , растворенное в данном объеме анализируемого раствора. Это количество учитывается графиком. Каждому весовому количеству CO_2 соответствует его определенный полный (прямая 1 графика) и измеренный газовой бюреткой объемы CO_2 (соответствующие прямые 2—6).

Поэтому по измеренному объему углекислого газа, приведенному к нормальным условиям, можно с помощью графика сразу найти полный объем CO_2 , выделенный при реакции карбоната с соляной кислотой.

Кроме графического способа нахождения полного объема углекислого газа, по измеренному объему можно воспользоваться и уравнениями прямых, составленными на основе того же графика и приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения для расчета полного объема углекислого газа

Объем анализир. раств., мл	$V^{\circ}_{\text{изм}} < 12$ мл	Объем анализир. раств., мл	$V^{\circ}_{\text{изм}} > 12$ мл
20	$V^{\circ}_{20} = 1,101 \cdot V^{\circ}_{\text{изм}}$	20	$V^{\circ}_{20} = 1,09 (V^{\circ}_{\text{изм}} - 0,9)$
30	$V^{\circ}_{30} = 1,120 \cdot V^{\circ}_{\text{изм}}$	30	$V^{\circ}_{30} = 1,17 (V^{\circ}_{\text{изм}} - 0,5)$
40	$V^{\circ}_{40} = 1,205 \cdot V^{\circ}_{\text{изм}}$	40	$V^{\circ}_{40} = 1,25 (V^{\circ}_{\text{изм}} - 0,4)$
50	$V^{\circ}_{50} = 1,335 \cdot V^{\circ}_{\text{изм}}$	50	$V^{\circ}_{50} = 1,37 (V^{\circ}_{\text{изм}} - 0,3)$
75	$V^{\circ}_{75} = 1,900 \cdot V^{\circ}_{\text{изм}}$	75	$V^{\circ}_{75} = 1,81 (V^{\circ}_{\text{изм}} + 0,6)$

На второй шкале оси абсцисс графика каждому измеренному и приведенному к нормальным условиям объему углекислого газа соответствует весовое количество углекислого газа в граммах. Используя вторую шкалу оси абсцисс (CO_2 , г), после измерения объема CO_2 , выделен-

ного за счет разложения карбонатов в данном объеме анализируемого раствора 5 мл концентрированной соляной кислотой, находят по графику соответствующее этому объему весовое содержание углекислого газа.

Вычисление количества CO_2 в растворе в весовых процентах производится по формуле

$$\text{CO}_2 = \frac{n \cdot 100}{\rho \cdot V_n}, \quad (2)$$

где n — определенное по графику весовое содержание CO_2 , соответствующее измеренному и приведенному к нормальным условиям объему CO_2 , г; V_n — объем анализируемого раствора, мл; ρ — плотность раствора, г/мл.

Рассмотренная выше методика была проверена на концентрированных искусственных растворах и производственных щелоках, содержащих карбонаты.

Результаты определения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения CO_2 в растворах газоволюмометрическим методом

Объем анализируемого раствора, мл	Концентр. солей в растворе, %	Найденное содержание CO_2 в растворе, %	Относительная ошибка, %	Характеристика раствора
20	1,5	41,54	0,06	Искусственно приготовленные растворы, содержащие карбонаты
20	0,7	40,89	1,51	
20	0,4	41,54	0,05	
30	1,2	41,44	0,20	
30	1,0	41,59	0,05	
30	0,9	41,79	0,65	
30	0,4	42,02	1,20	
40	1,1	41,72	0,50	
40	0,7	41,57	0,12	
40	0,4	41,69	0,41	
40	0,2	41,54	0,06	
50	0,7	41,54	0,06	
50	0,5	41,70	0,74	
50	0,3	41,17	0,84	
50	0,1	41,85	0,70	
75	0,5	41,44	0,20	
75	0,4	41,03	1,16	
75	0,2	41,30	0,5	
20	7,4	41,93	0,96	
30	5,0	41,84	0,80	
30	8,9	42,01	1,01	
50	0,8	13,76	0,30	
50	0,8	13,88	1,35	
50	0,9	13,56	3,0	
50	0,8	13,38	1,42	
50	0,8	12,74	2,2	
50	0,6	3,83	7,9	
50	0,6	7,51	6,8	

Условием качественного выполнения анализа на содержание суммы карбонатного и гидрокарбонатного ионов в растворе с относительной ошибкой $\pm 1,0\%$ служит содержание в растворе карбоната в количе-

ствах, указанных на графике для каждого исходного объема анализируемого раствора, дающих при реакции с соляной кислотой не менее 10—12 мл, лучше 30—60 мл CO_2 .

На единичное определение CO_2 в растворе газоволюмометрическим методом необходимо 30—35 мин.