

К. В. КОСТРЮКОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ CO_2 В КАРБОНАТАХ ГАЗОВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Газоволюмометрический метод определения карбонатного иона CO_2 основан на разложении карбонатных минералов породы соляной кислотой и измерении выделенного объема углекислого газа. Преимуществом его по сравнению с весовым методом Фрезениуса-Классена является быстрота, в силу чего он широко используется в качестве экспресс-метода. Однако этот метод имеет ряд серьезных технических недостатков, снижающих точность результатов. Погрешность различных вариантов газоволюмометрического метода в основном определяется: 1) неполнотой разложения карбонатов минеральной кислотой; 2) неполнотой очистки углекислого газа; 3) влиянием неучитываемой растворимости CO_2 в водно-солевом растворе и др.

Целью нашей работы явилось изучение влияния различных факторов на точность результатов, получаемых с помощью газоволюмометрического метода. Это позволило разработать достаточно точный экспресс-метод определения содержания CO_2 в любых породах, содержащих карбонаты.

Газоволюмометрический метод разработан на искусственных смесях, составленных в разных соотношениях из природных карбонатов: кальцита, доломита и магнезита с добавлением к ним гипса, окиси кремния и боратов; проверен на природных образцах сложных глинисто-карбонатных и гипсово-карбонатных пород из месторождений Старобина (БССР) и Индер (КазССР).

Результаты определения CO_2 , полученные предлагаемым газоволюмометрическим методом, приведены в табл. 1, в которой для сравне-

Таблица 1

Определение содержания CO_2 в карбонатных породах

№ образца	Характеристика породы	Содержание, %		Содержание CO_2 , определенное методами, %		Относительная ошибка определения, %	
		доломита	кальцита	газоволюмометрическим	весовым	газоволюмометрического	весового
1	2	3	4	5	6	7	8
209	Доломито-глинистая	49,38	4,09	$22,86 \pm 0,03$	$22,95 \pm 0,07$	$\pm 0,13$	$\pm 0,31$
184 ^б	Карбонатно-глинистая	12,59	18,18	$11,58 \pm 0,14$	$13,58 \pm 0,11$	$\pm 1,21$	$\pm 0,82$
149	»	10,69	17,78	$10,82 \pm 0,10$	$11,00 \pm 0,19$	$\pm 0,93$	$\pm 1,73$
301	Глина	9,18	12,14	$7,71 \pm 0,11$	$7,36 \pm 0,13$	$\pm 1,43$	$\pm 1,77$
254 ^б	Карбонатно-глинистая	5,69	0,10	$1,89 \pm 0,03$	$2,08 \pm 0,05$	$\pm 1,59$	$\pm 2,42$

Продолжение

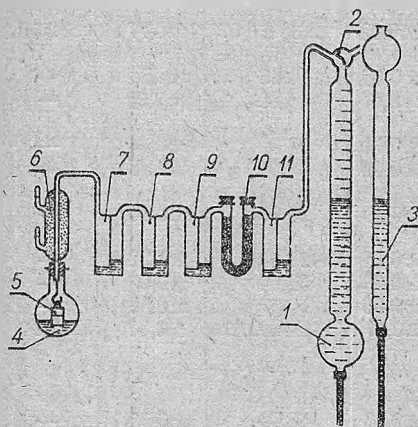
1	2	3	4	5	6	7	8
172	Доломитовая	59,01	10,56	$32,28 \pm 0,18$	$32,45 \pm 0,12$	$\pm 0,56$	$\pm 0,37$
132	Гипс с карбонатом	14,49	15,71	$11,98 \pm 0,10$	$11,68 \pm 0,15$	$\pm 0,84$	$\pm 1,29$
254 ^a	Карбонатно-глинистая	19,11	18,88	$13,23 \pm 0,07$	$14,07 \pm 0,30$	$\pm 0,53$	$\pm 2,14$
125	»	44,75	15,68	$27,14 \pm 0,12$	$26,64 \pm 0,22$	$\pm 0,44$	$\pm 0,83$
3	Карбонатная	—	86,04	$37,85 \pm 0,13$	$37,83 \pm 0,22$	$\pm 0,34$	$\pm 0,57$
2	Глинистый гипс	—	2,75	$1,27 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,05$	$\pm 6,30$	$\pm 4,13$
5	Глина бороносная	—	5,23	$2,60 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,07$	$\pm 0,77$	$\pm 2,90$
212	Карбонатно-глинистая	15,55	21,30	$11,91 \pm 0,18$	11,45	$\pm 1,51$	—
361	Глина	10,47	1,15	$3,43 \pm 0,07$	4,08	$\pm 2,05$	—
275	Доломит с гипсом	59,47	11,14	$32,38 \pm 0,11$	32,39	$\pm 0,34$	—
313	Карбонатная	65,00	16,86	$38,40 \pm 0,14$	38,54	$\pm 0,36$	—
127	Карбонатно-глинистая	42,55	14,48	$25,71 \pm 0,20$	25,91	$\pm 0,80$	—
174	Гипс с карбонатом	17,90	11,89	$9,44 \pm 0,14$	11,52	$\pm 1,22$	—
216 ^a	Карбонатная	66,14	4,62	$32,08 \pm 0,03$	32,04	$\pm 0,09$	—
216 ^b	»	22,68	0,32	$10,51 \pm 0,06$	10,87	$\pm 0,58$	—
238	»	12,74	25,65	$13,59 \pm 0,11$	$14,24 \pm 0,31$	$\pm 0,81$	$\pm 2,11$
	Природный доломит	96,94	3,11	$47,40 \pm 0,07$	47,60	$\pm 0,15$	—
	Искусственная смесь с гипсом и боратами	29,42	10,0	19,45	19,34	—	—
	»	8,36	31,30	20,36	20,35	—	—
	»	19,0	20,70	19,85	19,84	—	—
	»	25,50	25,50	19,65	19,50	—	—
	»	16,30	23,40	20,43	19,98	—	—

В таблицу помещены данные весового метода. Относительные ошибки определения содержания CO_3'' газовойлюмометрическим методом сравнимы с таковыми, полученными при весовом определении, но на единичное определение CO_3'' газовойлюмометрическим методом требуется лишь 40—45 мин., т. е. в 2 раза меньше, чем для определения обычным весовым методом.

Конструкция прибора. Прибор для определения CO_2 газовойлюмометрическим методом состоит из реакционного сосуда, газовой бюретки и системы очистки CO_2 от паров воды и посторонних газов, которые могут появиться при разложении соляной кислотой других присутствующих в породе соединений (рис. 1). Лучше всего применять автоматическую газовую бюретку, но пока серийное производство их не налажено мы предлагаем пользоваться обычной газовой бюреткой 1 на 20 мл, калиброванной с точностью 0,2 мл. Газовая бюретка, имеющая в нижней части расширение (диаметр 60 мм), снабжена трехходовым краном 2 с полумесячным ходом. Уравнительная трубка 3 такого же диаметра, как и бюретка, и имеет такое же расширение, но в верхней

части соединена с ней полувакуумной каучуковой трубкой. В качестве затворной жидкости применяется насыщенный раствор хлористого натрия, подкисленный серной кислотой и подкрашенный сульфатом меди.

Реакционным сосудом служит круглодонная колба 4 емкостью 100 мл. В резиновой пробке, закрывающей колбу, укреплен крючок из молибденовой проволоки, на который подвешен стаканчик 5 из стекла или кварца емкостью 2—3 мл. Через пробку проходит короткий холодильник 6, соединенный с системой поглотителей вакуумным шлангом. Первым реагентом является 20%-ный раствор перманганата калия 7, который служит для поглощения HCl, вторым — 20%-ный раствор йодида калия 8, поглощающий Cl₂. Для очистки углекислого газа от H₂S применяют безводный сульфат меди 10. Чтобы увеличить поверхность этого поглотителя, его готовят следующим образом: насыщенным раствором сульфата меди пропитывают пемзу, которую затем высушивают при 200°C до полного обезвоживания сульфата меди. Ввиду того что CuSO₄ является одновременно и хорошим осушителем газа, для сохранения его безводности до и после него помещают более активные осушители, например H₂SO₄ (конц.) 9 и 11.



Прибор для определения CO₂ в карбонатах газоволомометрическим методом:

1 — газовая бюретка на 100 мл; 2 — 3-ходовой полулунный край; 3 — уравнивательная трубка; 4 — реакционная колба на 100 мл; 5 — подвесной стаканчик; 6 — холодильник; 7 — 20%-ный раствор KMnO₄; 8 — 20%-ный раствор KI; 9, 11 — H₂SO₄ (конц.); 10 — CuSO₄ (безводный).

Вся система очистки углекислого газа помещается в термостат с водой, имеющий постоянную (комнатную) температуру.

Все стеклянные трубки в приборе должны быть капиллярными и соединяться встык вакуумной резиновой трубкой.

Проверку на герметичность следует производить ежедневно перед началом определения после соединения газовой бюретки с реакционной плотно закрытой колбой, опуская уравнивательную трубку до определенного одного уровня. Если в течение 2—3 мин. понизившийся уровень жидкости в бюретке благодаря создавшемуся небольшому разрежению в системе остается постоянным, значит прибор герметичен и можно приступить к операциям определения.

Ход определения. В зависимости от содержания карбонатов в породе навеску берут от 0,3 г для чистых карбонатов, до 1,5—2,0 г для некарбонатной породы с тем, чтобы объем выделившегося углекислого газа был не менее 50—70 мл. Взвешивание производят на аналитических весах в подвесном стаканчике. После заполнения газовой бюретки до нуля затворной жидкостью в реакционный сосуд наливают 5 мл соляной кислоты (разведение 2 : 1), подвешивают стаканчик с навеской пробы на крючок, укрепленный в пробке, и плотно закрывают ею реак-

* Если работа проводится без подогрева реакционной смеси, то применение холодильника в приборе не обязательно.

ционную колбу. Затем поворотом трехходового крана соединяют колбу с газовой бюреткой и сбрасывают подвесной стаканчик в кислоту. Круговыми движениями колбы добиваются того, чтобы вся навеска пробы высыпалась из стаканчика и была смочена соляной кислотой. После бурного выделения CO_2 * колбу с содержимым нагревают осторожно до кипения на узком пламени спиртовки или газовой горелки при постоянном перемешивании. За 10—15 мин. реакция взаимодействия карбонатов с соляной кислотой заканчивается, что видно по прекращению выделения пузырьков газа из раствора. Реакционную колбу охлаждают на воздухе в течение 10 мин., затем погружают в холодную воду на 5 мин. и снова охлаждают в течение 10 мин. на воздухе. Измерение объема газа V_t производят дважды с интервалом в 5—7 мин. Повторное измерение делают для того, чтобы убедиться, что газ принял постоянную температуру термостата. После этого производят еще 3 измерения: температуры газа t_r , атмосферного давления P_t и температуры t_0 , при которой находится барометр.

Объем газа V_t , измеренный при атмосферном давлении P_t и данной температуре t_r , приводят к нормальным условиям и обозначают V^0 .

Для увеличения точности получаемых результатов учитывают растворимость углекислого газа в жидкой фазе. Эта величина определяется на данном приборе один раз до следующей смены поглотителей, как среднее из нескольких определений. Для этого определяют объем выделившегося углекислого газа за счет разложения определенной навески (0,25—0,30 г) х. ч. карбоната кальция в 5 мл 24%-ной соляной кислоты. Отношение взятого весового количества углекислого газа к приведенному к нормальным условиям измеренному объему газа и будет искомой величиной, обозначаемой N , которая является не только пересчетным множителем, но и учитывает растворимость углекислого газа в водно-солевом растворе. Она всегда больше теоретического значения, равного 0,00196 г/мл, и для наших условий $N=0,00208$ г/мл. Для комнатных температур 18—25°C это значение изменяется незначительно.

Совершенно очевидно, что соответствие определяемого количества CO_2 с действительным будет тем больше, чем ближе по величине измеряемые объемы CO_2 испытуемого образца и стандартного образца карбоната кальция. Этим и определяется величина навески анализируемой породы.

Количество углекислого газа, содержащегося в карбонатах, вычисляют по следующей формуле:

$$\text{CO}_2, \text{ вес. \%} = \frac{V^0 \cdot N \cdot 100}{m}$$

где V^0 — измеренный и приведенный к нормальным условиям объем CO_2 , мл; m — навеска породы, г; N — коэффициент пересчета объемного количества CO_2 на весовое, учитывающий растворимость углекислого газа в водно-солевом растворе.

* Если в породе отсутствует магнезит, то реакция взаимодействия кальцита и доломита с соляной кислотой протекает при перемешивании на холоде за 15—20 мин. Через 25—30 мин. после начала опыта газ принимает комнатную температуру и тогда можно производить измерение объема CO_2 , повторив это измерение через 5—7 мин.

Литература

- [1] Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Л., 1956. [2] Л. Даннис, М. Никольс. Газовый анализ. Л., 1934. [3] Б. Г. Еремина. Газовый анализ. Л. (1954). [4] А. И. Зиновьев. Тр. ВНИГРИ, Геохим. сб., 5, 123 (1958). [5] К. В. Ивановский, И. Н. Володина. Зап. Лен. горн. ин-та, 33, 2, 236 (1958). [6] Методы анализа рассолов и солей. Под ред. Ю. В. Морачевского и Е. М. Петровой. Л.—М., 1964, 1965. [7] А. И. Понаморов. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., 1951, 1955. [8] А. А. Резников, Е. П. Муликовская. Методы анализа природных вод. М., 1963. [9] Н. И. Стогий, Ф. П. Дорош. Зав. лаб., 10, 1253 (1949). [10] А. А. Черепенников. Руководство по опробованию и анализу природных газов. М., 1951.