МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 14-Х

УГЛЕРОД

МОСКВА - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № I4 - X

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДА

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, I965 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18.У.64г. инструкция № 14 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для полного анализа / II кат. /.

(Протокол № 3 от 10.У.65 г.)

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С.Пахомова
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № I4 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 8 от I0.У.65 г.)и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/Х-65г.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДА[x/]

А. Определение двуокиси углерода

Сущность метода

Метод заключается в разложении навески разбавленной соляной кислотой и поглощении выделяющейся при этом двуокиси углерода аскаритом. Перед поглощением двуокись углерода должна быть высушена. Содержание двуокиси углерода в пробе определяют по увеличению веса поглотителя[I].

Сероводород, нередко присутствующий в породах и выделяющийся при обработке пробы соляной кислотой, удерживают в растворе пробы добавлением сульфата меди, а частично улетучивающийся вместе с двуокисью углерода поглощается безводным сульфатом меди.Носителем сульфата меди служит пемза.

Метод применим для определения двуокиси углерода в горных породах при содержании ее от десятых долей процента и выше.

Допустимые расхождения[xx/]

Содержание двуокиси углерода,%	Допустимые расхождения,отн.%
4 - 40	8 - 2,5
2 - 4	20 - 8
0,4 - 2	40 - 20

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа.
xx/По опыту работы химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

Реактивы и материалы

1. Кислота серная, d 1,84[x/]

2. Кислота соляная, разбавленная 1:1, не содержащая летучих продуктов. К 100 мл соляной кислоты d 1,19 прибавляют 100 мл воды, несколько капель брома до появления желтой окраски и упаривают раствор до 100 мл. Приготовляют 2-3 л раствора и с каждой новой порцией проводят глухой опыт.

3. Натр едкий, 30%-ный раствор.

4. Медь сернокислая.

5. Ангидрид фосфорный (пятиокись фосфора).

6. Аскарит (натронный асбест). В случае необходимости аскарит приготовляют следующим образом: навеску 200 г едкого натра помещают в железную чашку, добавляют 3 мл воды, ставят на плитку и нагревают до полного растворения. Затем всыпают мелкими порциями при помешивании 30 г асбестовой ваты и продолжают нагревание до тех пор, пока вся смесь станет однородной и закипит. Расплавленную массу осторожно выливают на железную плиту, после застывания разбивают на кусочки и измельчают в ступке до 10 мем. Аскарит хранят в склянке с резиновой пробкой.

7. Пемза, пропитанная раствором сернокислой меди. Кусочки пемзы диаметром 0,3-0,5 мм помещают в фарфоровую чашку, приливают насыщенный раствор сернокислой меди и кипятят в течение нескольких минут. Слив раствор, пемзу высушивают в сушильном шкафу при температуре 150-175°С до обезвоживания (до побеления) медного купороса. Хранят в склянке с притертой пробкой.

8. Вазелин

9. Стеклянная вата.

---

x/ d – относительная плотность.

Аппаратура

I. Прибор для поглощения углекислоты (рис.I).

Прибор состоит из круглодонной колбы А емкостью 200 мл с пришлифованным к ней холодильником Б, который в верхней части имеет отводную трубку для выхода газов. Горло колбы выше шлифа имеет расширение, в которое наливается вода, служащая гидравлическим затвором. В верхний конец холодильника на шлифе вставляется капельная воронка с краном, впаянная в трубку с шарообразным расширением, проходящую через холодильник, нижний конец которой доходит почти до дна колбы. В шарообразном расширении имеется боковая трубка, через которую в прибор поступает (просасывается) воздух, очищенный от углекислого газа.

Отводная трубка в верхней части холодильника соединена резиновой трубкой со змеевиками "а" и "б", наполненными серной кислотой d I,84 для высушивания определяемой двуокиси углерода. U - образная трубка I заполнена кусочками пемзы, пропитанной раствором сульфата меди, для улавливания сероводорода, трубка 2 - фосфорным ангидридом, перемешанным со стеклянной ватой, для поглощения последних следов влаги. U -образные трубки 3 и 4, наполненные на 5/6 аскаритом и на I/6 фосфорный ангидридом со стеклянной ватой (рис.2), служат для поглощения двуокиси углерода. Фосфорный ангидрид поглощает воду, выделяющуюся при реакции между аскаритом и двуокисью углерода. Часть трубок, заполненная аскаритом, обращена в сторону колбы.

Для защиты поглотительных трубок 3 и 4 от водных паров и углекислого газа воздуха со стороны аспиратора присоединяется U - образная трубка 5, заполненная так же, как трубки 3 и 4, но повернутая стороной, наполненной аскаритом, к аспиратору.

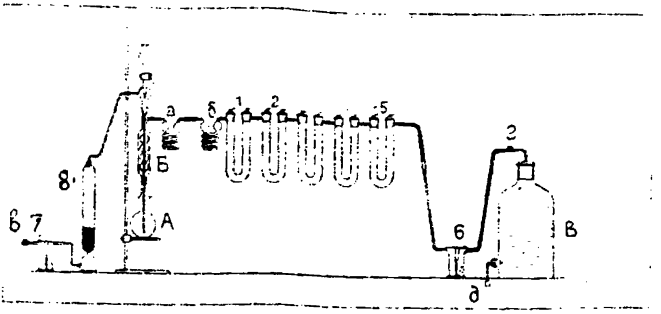

Рис. I. Прибор для прямого определения двуокиси углерода. А-колба; Б-холодильник; В-аспиратор; а и б - змеевики с серной кислотой; в, г, д -винтовые зажимы; I -U-образная трубка для улавливания сероводорода; 2 - U -образная трубка для поглощения следов влаги; 3 и 4 - U -образные трубки для поглощения двуокиси углерода; 5 - U -образная трубка для защиты трубок 3 и 4 от водяных паров и углекислого газа воздуха; 6 - склянка Тищенко с серной кислотой; 7 - склянка Тищенко с раствором едкого натра; 8 - колонка с аскаритом.

Затем следует склянка Тищенко 6 с серной кислотой d I,84, которая при помощи каучуковой трубки, снабженной винтовым зажимом (для регулирования тока просасываемого воздуха), присоединяется к аспиратору В.

U - образные трубки подвешивают на крючках из проволоки к металлическому или деревянному стержню, закрепленному в штативе.

Просасываемый через прибор воздух предварительно освобождают от углекислого газа, пропуская его через склянку Тищенко 7 с 8%-ным раствором едкого натра и колонку с аскаритом 8. Входное отверстие склянки Тищенко закрывается резиновой трубкой с винтовым зажимом в .

Собранный прибор проверяют на герметичность следующим образом: вливают в колбу около 40 мл воды, открывают все краны на U -образных трубках и, открыв зажим д , приоткрывают винтовые зажимы в и г и регулируют скорость прохождения воздуха через прибор - один пузырек в секунду, считая пузырьки в склянке Тищенко 6. Закрывают винтовой зажим в. Если прибор герметичен,то вскоре после установления в приборе соответствующего разряжения вытекание воды из аспиратора прекратится. При недостаточной герметичности вода продолжает вытекать из аспиратора. Чтобы обнаружить, в каком месте прибора просачивается воздух, закрывают все краны и затем открывают их последовательно, начиная с ближайшего к аспиратору.

Проверив прибор на герметичность, закрывают зажим г и осторожно открывают зажим в; после выравнивания давления снова открывают зажим г и просасывают воздух в течение рабочего дня.

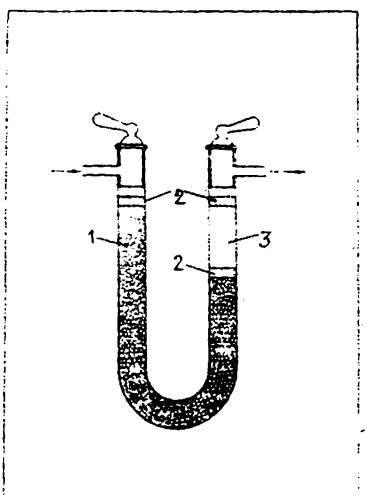

Рис.2. Трубка для поглощения двуокиси углерода.
I - аскарит; 2 - тампон из ваты; 3 - фосфорный ангидрид.

Затем, закрыв краны, отсоединяют поглотительные трубки 3 и 4, заменяя их подогнанной к прибору стеклянной трубкой, и через 30 мин.взвешивают каждую отдельно[x]. Затем трубки снова присоединяют к прибору и просасывают воздух. В первые 3 дня трубки взвешивают по 2 раза в день (в начале и в конце рабочего дня), в последующие дни - через 3 часа. Когда привес в обеих трубках не превышает в сумме нескольких десятых миллиграмма, их вес можно считать постоянным и прибор подготовленным к выполнению анализа.

Ход анализа

В колбу прибора помещают навеску 0,I-2 г (в зависимости от предполагаемого содержания двуокиси углерода в пробе), приливают 40 мл прокипяченной и охлажденной дистиллированной воды, добавляют несколько кристаллов сернокислой меди и присоединяют колбу к прибору. Открывают краны и пропускают воздух в течение 20 мин. Затем присоединяют взвешенные рабочие трубки 3 и 4 (вместо заменяющей их стеклянной трубки) и приливают через капельную воронку по каплям 40 мл соляной кислоты I:I, оставив I-2 мл в воронке в качестве затвора. Закрыв кран воронки и пустив ток воды в холодильник, медленно нагревают содержимое колбы до спокойного кипения. Кипятят 45 мин., затем выключают горелку и пропускают воздух еще 55 мин. Закрывают краны, снимают рабочие трубки 3 и 4, заменяя их стеклянной трубкой, и через 30 мин.взвешивают.

Вычисление результатов анализа

Содержание двуокиси углерода в исследуемом материале вычисляют по формуле:

x/Перед взвешиванием открывают в трубках на I-2сек. краны,чтобы выравнять давление в них с атмосферным.

$$\% CO_2 = \frac{А - Б - В}{Н} \cdot 100,$$

где: А – вес рабочих трубок с поглощенной двуокисью углерода, г;

Б – вес рабочих трубок до поглощения двуокиси углерода, г;

В – привес в глухом опыте (если он составляет больше 0,0001 г), г;

Н – навеска, г.

Примечание: Когда привес поглотительной трубки достигнет 0,3г, ее необходимо перезарядить. В этом случае вторая трубка ставится на место первой, а на место второй следует поставить новую трубку, предварительно доведенную до постоянного веса. Обычно при смене трубок смазывают вазелином краны трубок I и 2. Краны рабочих трубок смазывают вазелином только сразу после наполнения их аскаритом, т.е. до доведения их до постоянного веса. Смазывать краны трубок, доведенных до постоянного веса, ни в коем случае нельзя.

Змеевики перезаряжают, когда объем кислоты в них увеличится приблизительно на I/3, а защитные трубки и склянки Тищенко с серной кислотой – один раз в месяц.

Б. Определение углерода

Сущность метода

Метод основан на окислении органического вещества породы хромовым ангидридом в сернокислом растворе в колбе аппарата, в котором определяется двуокись углерода. Образующуюся при "мокром сжигании" двуокись углерода улавливают аскаритом, как IO.

описано выше. Содержание углерода вычисляют по привесу двуокиси углерода[I].

Если исследуемый материал содержит углекислые соли, то двуокись углерода предварительно удаляют, обрабатывая навеску разбавленной серной кислотой.

Ведение глухого опыта обязательно, т.к. помимо герметичности прибора, сильное влияние на результаты определения углерода оказывает чистота серной кислоты и хромового ангидрида. Метод позволяет определять углерод в горных породах при содержании его от десятых долей процента и выше.

Таблица 2

Допустимые расхождения[x/]

Содержание углерода, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I5,0	I5 - 5
0,5 - I,0	25 - I5
0,I - 0,5	50 - 25

Дополнительные реактивы

I. Кислота серная, d I,84. I00-200 мл серной кислоты наливают в жаростойкий стакан, добавляют несколько капель раствора хромового ангидрида и нагревают на плитке до появления паров серной кислоты и еще в течение одной минуты. Раствор охлаждают.

2. Кислота серная, I0%-ный раствор.

3. Ангидрид хромовый, раствор. 50 г хромового ангидрида растворяют в 50 мл воды и полученный раствор фильтруют через стеклянный тигель № 2.

---

x/По опыту работы химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

Ход анализа

Навеску 0,5–2 г породы в круглодонной колбе смачивают 20 мл воды, хорошо перемешивают, добавляют 30 мл I0%-ного раствора серной кислоты и кипятят до полного удаления двуокиси углерода (50 минут), поддерживая первоначальный объем раствора добавлением воды. Колбу присоединяют к прибору, пропускают в течение I часа ток воздуха, подключают предварительно взвешенные рабочие поглотительные трубки и осторожно добавляют в колбу из капельной воронки 5 мл водного раствора хромового ангидрида и затем 60 мл серной кислоты d I,84 (см. реактивы), оставляя I–2 мл ее в качестве затвора. Раствор кипятят на газовой горелке 30 мин., затем пропускают воздух в течение I часа, отсоединяют рабочие трубки и через 30 мин. взвешивают.

Параллельно анализу ведут глухой опыт на реактивах.

Вычисление результатов анализа

Содержание углерода в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% C = \frac{A - Б - В}{Н} \cdot 100 \cdot 0{,}2727,$$

где: А – вес рабочих трубок с поглощенной двуокисью углерода, г;

Б – вес рабочих трубок до поглощения двуокиси углерода, г;

В – привес в глухом опыте (если он составляет больше 0,0001 г), г;

Н – навеска, г;

0,2727 – коэффициент пересчета CO_2 на С.

Литература

Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., изд. АН СССР, 1961, стр. 350–355.

Сдано в печать I6.XI.65г.
Подписано к печати I2.XI.65г.
Уч.-изд. л. 0,5 Заказ I99 ЛI03789 Тираж 800
Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 8, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

gost.e-ecolog.ru