

ВНИИОСП

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ,
ПРОЕКТНО-ИЗЫСКАТЕЛЬСКИЙ
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ОСНОВАНИЙ И ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ
имени Н.М. ГЕРСЕВАНОВА
ГОССТРОЯ СССР

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГРУНТАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ СУХИМ СЖИГАНИЕМ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УДАЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ

МОСКВА-1990

gost.e-ecolog.ru

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ,
ПРОЕКТНО-ИЗЫСКАТЕЛЬСКИЙ
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ОСНОВАНИЙ И ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ
имени Н.М. ГЕРСЕВАНОВА
ГОССТРОЯ СССР

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ГРУНТАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ СУХИМ СЖИГАНИЕМ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УДАЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ

МОСКВА–1990

УДК 624.131.41:006.354

В Рекомендациях изложен метод определения содержания органических веществ в грунтах, илах и горных породах сухим сжиганием в токе кислорода при температуре 500°С с катализатором кобальта закись-окись Co_3O_4.

Рекомендации могут быть использованы грунтовыми лабораториями, проектно-изыскательскими отделами и научно-исследовательскими организациями, занимающимися изучением органических веществ в грунтах, торфах, илах, почвах и горных породах.

Рекомендации составлены в лаборатории методов исследования грунтов канд.геол.-минер.наук Н.П.Бетелевым.

Рекомендации одобрены секцией НТС ВНИИОСП и рекомендованы к изданию.

Замечания и предложения по содержанию рекомендаций направлять по адресу: 109428, Москва, 2-я Институтская 6, ВНИИОСП им.Н.М.Герсеванова.

© Ордена Трудового Красного Знамени Всесоюзный научно-исследовательский, проектно-изыскательский и конструкторско-технологический институт оснований и подземных сооружений имени Н.М.Герсеванова Госстроя СССР 1990

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Для ускорения внедрения в практику строительства последних достижений науки и техники и установления прямых связей между научно-исследовательскими и проектными организациями Госстрой СССР разрешил применять рекомендации головных институтов Госстроя СССР до включения их в нормативные документы.

I.2. Настоящие Рекомендации распространяются на грунты с любым содержанием органических веществ (песчаные и глинистые с примесью органических веществ, заторфованные грунты, торфы, сапропели), а также почвы и горные породы. Наличие хлоридов и закисных соединений не препятствует применению рекомендуемого метода.

I.3. Рекомендации не распространяются на грунты и горные породы, содержащие более 5% сидерита $FeCO_3$. В большинстве грунтов и горных пород сидерит отсутствует, в редких случаях сидерит его в мелкорассеянном виде сидерит встречается в незначительных количествах (до I-2%) и не влияет на результаты анализа.

I.4. Рекомендации не распространяются на дерновые и болотные железные руды, которые могут содержать повышенные количества сидерита.

I.5. Рекомендации не распространяются на грунты, содержащие более 3% магнезита $MgCO_3$, что может иметь место в поверхностном слое (до глубины I,5 м) некоторых грунтов засушливых районов и в солончаках.

I.6. Рекомендуемый метод определяет общее содержание органических веществ в анализируемой пробе как сохранивших структуру (органические остатки), так и аморфных (гумусовые вещества).

I.7. Определение содержания органических веществ выполняют сухим сжиганием в токе кислорода проб, перемешанных с катализатором кобальта закись-окись Co_3O_4 (ГОСТ 4467-79. Кобальт окись,М., Изд-во стандартов, I979), с использованием газоанализатора ГОУ-I (ГОСТ I07I3-75. Газоанализаторы для определения содержания углерода и серы в стали, чугуне и других материалах, М., Издательство стандартов, I980) производства ПО Химлабоприбор в г.Клин Московской области (рис.I). Содержание органических веществ определяют по содержанию углерода органических веществ $C_{орг}$, определяемому по количеству выделившегося при сжигании углекислого газа CO_2. Методика работы на газоанализаторе ГОУ-I описана в соответствующих руководствах [I,5,7]. Рекомендуемый метод можно использовать так-

же и на других приборах, в которых определение содержания $C_{орг}$ производится сжиганием проб в токе кислорода (экспресс-анализатор на углерод АН-7529, рис.2, CHN - анализаторы разных типов, установки для микроанализа и др.).

I.8. Для современных и четвертичных отложений с невысокой степенью углефикации органического вещества содержание органических веществ следует рассчитывать, умножая содержание углерода органических веществ $C_{орг}$ на пересчетный коэффициент I,72 [I]. При повышении степени углефикации органического вещества пересчетный коэффициент уменьшается (табл.I).

Таблица I

Средние коэффициенты для вычисления содержания органического вещества по содержанию в нем углерода $C_{орг}$ в зависимости от стадии углефикации [6]

Стадия углефикации	Содержание $C_{орг}$ в органическом веществе	Пересчетный коэффициент
Торфяная	55	I,82
Буроугольная $Б_I$	60	I,67
Буроугольная $Б_I$, $Б_2$	65	I,54
Буроугольная $Б_2$	70	I,43
Буроугольная $Б_3$, буроугольная-длиннопламенная БД	75	I,33
Длиннопламенная Д, газовая Г	80	I,25
Газовая Г, жирная Ж	85	I,I8
Коксовая К, отощенно-спекающаяся ОС, тощая Т, полуантрацитовая ПА	90	I,II
Антрацитовая А	95	I,05

I.9. Окисление углерода органических веществ проходит по реакции: $C + O_2 \rightarrow CO_2$.

Количество углекислого газа CO_2 определяют на газоанализаторе ГОУ-I поглощением концентрированным раствором щелочи по реакции:

$$CO_2 + 2KOH \xrightarrow[\text{конц. } 40\%]{} K_2CO_3 + H_2O.$$

I.I0. Погрешность взвешивания проб не должна превышать 0,0002г.

I.II. Количество параллельных определений содержания органических веществ должно быть не менее двух. Погрешность результатов

параллельных определений не должна превышать 2,5% средней величины. При более значительной погрешности число определений должно быть увеличено до трех и более. За окончательный результат принимается среднее арифметическое параллельных результатов.

I.I2. Перечень необходимой аппаратуры, материалов, реактивов, подготовка аппаратуры к испытанию, размер и подготовка средней пробы приведены в ГОСТ 23740-79 [5] и в прил.I.

2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К ИСПЫТАНИЮ

2.I. Для анализа используют растертую в пудру пробу (взятую из средней пробы), которую высушивают на воздухе о к о л о семи суток до постоянной массы, то есть до гигроскопической влажности.

2.2. Масса проб, необходимых для анализа, составляет от 0,05-0,I0 г при высоком содержании органических веществ (I00-80%) до 0,3-0,4г при низком их содержании (4-2%). Содержание органических веществ в пробе и ее массу приблизительно определяют по цвету пробы согласно табл.2.

Одновременно следует отобрать пробу для определения гигроскопической влажности $W_г$ по ГОСТ 5I80-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик (М.,Изд.стандартов, I984).

Таблица 2

Цвет пробы	Приблизительное содержание органических веществ в пробе, %	Масса пробы для анализа,г
Очень черный или темно-коричневый	I0-I5 и выше	0,1-0,05
Черный или коричневый	7-I0	0,2-0,I
Темно-серый	4-7	0,3-0,2
Серый	2-4	0,4-0,3
Светло-серый	2 и ниже	Более 0,4

2.3. Катализатор кобальта закись-окись Co_3O_4 не токсичен, не дорог, не дает каких-либо нежелательных побочных эффектов и выпускается отечественной промышленностью.

2.4. Катализатор Co_3O_4 берут для анализа в количестве по массе примерно в 30 раз больше предполагаемой массы органических

веществ анализируемой пробы (см.табл.2)и тщательно перемешивают с растертой в пудру пробой в лодочке для сжигания.

Пример расчета необходимого количества катализатора: цвет пробы очень черный, предполагаемое содержание в пробе органических веществ 15%, масса воздушно-сухой пробы для анализа 0,1 г (табл.2), предполагаемая масса органических веществ в пробе: $\frac{0,1 \text{ г} \times 15}{100}$ = = 0,015 г; масса необходимого катализатора Co_3O_4 :

$$0,015 \text{ г} \times 30 = 0,45 \text{ г}.$$

2.5. Катализатор кобальта закись-окись Co_3O_4 содержит небольшое количество углекислого газа CO_2, которое необходимо учесть для внесения соответствующей поправки в результаты анализа. Для этого следует прокалить 1 г катализатора Co_3O_4 при температуре 500°С в лодочке в токе кислорода на газоанализаторе до прекращения выделения углекислого газа CO_2 и определить сумму отсчетов по шкале 16 газоизмерительной бюретки 15. Поправку, соответствующую массе взятого катализатора Co_3O_4, учитывают при последующем анализе каждой пробы, перемешанной с катализатором Co_3O_4.

Пример расчета поправки

При прокаливании при 500°С 1 г катализатора Co_3O_4 получена сумма отсчетов по шкале 16 газоизмерительной бюретки 15-0,050. При анализе пробы грунта к ней добавлено 0,5 г катализатора Co_3O_4. Поправка на количество углекислого газа CO_2, выделившегося из катализатора Co_3O_4, составляет $\frac{0,050}{2} = 0,025$. Эту величину (0,025) следует вычесть из суммы отсчетов по шкале 16 газоизмерительной бюретки 15, полученной при анализе этой пробы.

Определение содержания углекислого газа CO_2 в катализаторе Co_3O_4 следует проводить один раз в шесть месяцев.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

3.1. Определение содержания углерода органических веществ следует производить с помощью установки (рис.1), сжигая пробу при температуре 500°С.

3.2. Перед проведением серии испытаний следует сжечь в токе кислорода при температуре 500°С одну перемешанную с катализатором Co_3O_4 пробу торфа или другого грунта с высоким содержанием органических веществ. Сжигание производится аналогично сжиганию проб

при испытании и необходимо для насыщения углекислым газом CO_2 запирающей окрашенной жидкости. В период между испытаниями уравнительную склянку I7 и сосуд I8 следует закрывать резиновыми пробками для предотвращения обмена углекислым газом CO_2 с атмосферой.

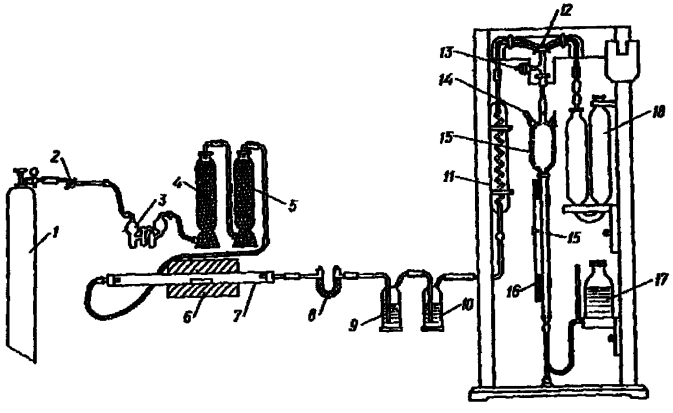

Рис.I. Установка с газоанализатором ТОУ-I для определения содержания углерода органических веществ в грунтах и горных породах сжиганием в токе кислорода:
I – баллон кислородный с редуктором; 2 – кран для регулирования тока кислорода; 3 – калиаппарат с раствором кали едкого для очистки кислорода; 4 – колонка с аскаритом или известью натронной для очистки кислорода; 5 – колонка с кальцием хлористым безводным для сушки кислорода; 6 – печь для сжигания образцов; 7 – трубка фарфоровая или кварцевая; 8 – U –образная стеклянная трубка с ватой асбестовой для удержания механических примесей; 9 – сосуд поглотительный с раствором ангидрида хромового в кислоте серной для удержания окислов серы; I0 – сосуд поглотительный с раствором калия двухромовокислого в кислоте серной для удержания окислов азота; II – холодильник для охлаждения газов; I2– кран трехходовой; I3– кран для соединения бюретки газоизмерительной с атмосферой (необходимо сде-

лать вывод от крана I3 за пределы рабочего помещения); I4 – термометр для измерения температуры в бюретке газоизмерительной; I5 – бюретка газоизмерительная; I6 – подвижная шкала бюретки газоизмерительной; I7 – склянка уравнительная с запирающей окрашенной жидкостью; I8 – сосуд с раствором кали едкого для поглощения углекислого газа.

3.3. Газоизмерительную бюретку I5 следует заполнить доверху окрашенной жидкостью из уравнительной склянки I7, для чего открыть кр ч I3 и поднять уравнительную склянку I7 в верхнее положение; после заполнения бюретки I5 кран I3 закрыть и уравнительную склянку I7 опустить в нижнее положение.

3.4. Перемешанную с катализатором Co_3O_4 пробу в лодочке следует ввести при помощи крючка в центральную часть трубки для сжигания 7, предварительно нагретой до 500°С, затем быстро закрыть трубку 7 пробкой, через отверстие которой подается кислород. Для подачи кислорода следует открыть кран 2 и пустить кислород со скоростью 3–4 пузырька в секунду. Счет пузырьков ведется в калиаппарате 3. Давление кислорода на расходном манометре редуктора кислородного баллона I не должно превышать 0,05 МПа (0,5 атм).

3.5. Кран I2, соединяющий трубку для сжигания 7 с измерительной бюреткой I5, некоторое время (~ 30 с) следует держать закрытым, чтобы начало сжигания проходило под давлением. Затем кран I2 следует открыть, соединяя трубку 7 с измерительной бюреткой I5. Газовая смесь (кислород и углекислый газ) из трубки 7, пройдя сосуды 8,9,I0 и холодильник II, поступает в измерительную бюретку I5, вытесняя окрашенную жидкость в уравнительную склянку I7. Заполнение бюретки газовой смесью продолжается около I мин. Затем надлежит прекратить подачу кислорода, закрыв кран 2, и закрыть кран I2 для герметизации измерительной бюретки I5.

3.6. Перемещая уравнительную склянку I7, следует установить поверхность жидкости в ней на одном уровне с поверхностью жидкости в бюретке I5 и с этими уровнями совместить нулевое деление подвижной шкалы I6.

3.7. Поставив кран I2 в положение, при котором измерительная бюретка I5 соединяется с сосудом I8 и подняв уравнительную склянку I7 в верхнее положение, следует перевести газовую смесь из бюретки I5 в сосуд I8, затем, опустив уравнительную склянку I7 в нижнее положение, следует перевести газ из сосуда I8 обратно в бюретку I5.

Эту операцию повторяют два раза для лучшего поглощения углекислого газа.

3.8. Затем следует закрыть кран I2, соединяющий бюретку I5 с сосудом I8, и установить поверхность жидкости в уравнительной склянке I7 на одном уровне с поверхностью жидкости в бюретке I5. Отсчет положения этого уровня по шкале I6 бюретки дает количество углекислого газа, поглощенного в сосуде I8, то есть содержание углерода в анализируемой пробе.

3.9. После перевода газа из сосуда I8 в бюретку I5 необходимо дождаться полного стекания капель жидкости со стенок бюретки перед отсчетом уровня жидкости (обычно около I мин).

3.I0. Операцию измерения количества выделившегося углекислого газа повторяют 4-6 раз до прекращения выделения углекислого газа. Общее время сжигания пробы не более 20-30 мин (как правило I5-20 мин). Для расчета содержания углерода в анализируемой пробе необходимо суммировать количество углекислого газа, выделившегося при сжигании (сумма отсчетов по шкале I6 бюретки I5). После испытания надлежит измерить температуру газа в бюретке I5 по термометру I4 и атмосферное давление по барометру.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.I. Содержание углерода органических веществ $C_{орг}$ в % в анализируемой пробе следует вычислять по формуле:

$$C_{орг} = \frac{a \cdot P}{g},$$

где a – показание шкалы I6 газоизмерительной бюретки I5 (сумма отсчетов за вычетом поправки на количество CO_2 в катализаторе Co_3O_4), отражающее процентное содержание $C_{орг}$ в пробе;

P – поправочный коэффициент на температуру и давление, находимый по таблице (прил.2);

g – масса сухой пробы, г.

4.2. Для пересчета массы воздушно-сухой пробы на сухую следует массу воздушно-сухой пробы умножить на коэффициент K:

$$K = \frac{100 - W_г}{100},$$

где $W_г$ – гигроскопическая влажность пробы в процентах.

4.3. Погрешность шкалы газоизмерительной бюретки прибора ГОУ-I (чувствительность прибора) составляет 0,I5% от определяемого количества $C_{орг}$ при содержании в пробе 5% $C_{орг}$ и массе пробы 0,I5 г. При увеличении массы пробы чувствительность прибора повышается. Коэффициент вариации определений составлял в опытах от 0,005 до 0,I0, в среднем 0,029 или 2,9 отн.% (табл.3).

5. ОСОБЕННОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА НА ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗАТОРЕ НА УГЛЕРОД АН-7529

5.I. Определение содержания $C_{орг}$ в грунтах и горных породах по рекомендуемой методике можно выполнять также на более совершенном и производительном приборе экспресс-анализаторе на углерод АН-7529 (Завод измерительных приборов, г.Гомель, рис.2). Действие этого прибора основано на определении методом кулонометрического титрования количества углекислого газа, выделяющегося при сжигании пробы. Содержание углерода автоматически показывается на табло прибора с учетом массы взятой пробы. Время сжигания проб не более 5-8 мин. Анализ выполняется в соответствии с инструкцией к прибору АН-7529. К стандартному комплекту поглотителей прибора следует добавить сосуд с безводным хлористым кальцием или ангидроном для сушки газа 9, а также включить в систему трехходовой кран II для подувания датчика.

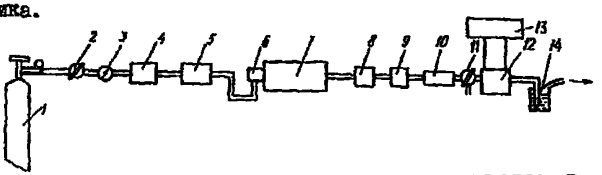

Рис.2. Схема экспресс-анализатора на углерод АН-7529: I – баллон кислородный с редуктором; 2 – кран для регулирования подачи кислорода; 3 – редуктор-фильтр для регулирования давления кислорода; 4 – блок очистки кислорода; 5 – ротаметры для измерения расхода кислорода; 6 – затвор трубки для сжигания; 7 – печь для сжигания проб, регулируемая температура печи измеряется при помощи термопары; 8 – фильтр для очистки газа от механических примесей; 9 – сосуд с безводным кальцием хлористым или ангидроном для сушки газа; I0 – трубка, заполненная гидроперитом, для поглощения окислов серы; II – трехходовой кран для подувания датчика; I2 – блок кулонометрического титрования (датчик); I3 – измерительный блок; I4 – водяной затвор

Таблица 3

Содержание углерода органических веществ $C_{орг}$ в грунтах и горных породах, определенное разными методами

Наименование образца	Место взятия образца	Содержание CO_2 карбонатов, определенное методом Кнопа, весовые %	Содержание углерода органических веществ, % на воздушно-сухую пробу					
			сжиганием в токе кислорода на газоанализаторе ГОУ-I (ВНИИОСП)				оксидиметрическим методом И.В.Тюрина, (ГПИ Фундаментпроект)	методом Кнопа, Институт геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ)
			при 500°С с катализатором Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов		при 950-1000°С с предварительным удалением карбонатов по ГОСТ 23740-79			
			среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации		
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	Дагестан, нижнемеловые отложения, шурф, глубина 0,5 м	0,00	I,30	0,008	I,58	0,048	I,I8	I,25
То же	Москва, верхнеюрские отложения, скв., глубина 20 м	3,72	3,64	0,005	3,53	0,033	3,96	3,62
То же	Чиатуры, майкопские отложения, шурф, глубина 0,5м	I8,08	I,28	0,086	I,I3	0,027	I,I7	0,98

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Ил глинистый карбонатный	Черное море, р-н Севастополя, глубина 105 м	9,7I	I,54	0,006	I,65	0,0I6	I,52	I,53
Глина гумусированная	Вентспилс, скв., глубина 3,5 м	23,03	2,25	0,0I3	2,44	0,025	2,I0	2,30
То же	Рига, скв., глубина I3 м	6,83	2,54	0,0II	2,48	0,06I	2,38	2,60
Грунт песчано-алевритовый с примесью растительных остатков	Москва, шурф, глубина I м	3,55	4,3I	0,0I8	4,36	0,083	4,I2	4,2I
Глина	Измаил, скв., глубина I4,5 м	8,05	I,4I	0,026	I,56	0,064	I,42	I,42
Ил глинистый гумусированный	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 6 м	7,25	4,26	0,0I9	4,2I	0,062	4,22	4,42
То же	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 7 м	8,79	4,59	0,025	4,60	0,057	4,56	4,45
"	Днепро-Бугский лиман, скв, глубина 7,2 м	I,88	6,22	0,020			6,57	6,I3
"	Днепро-Бугский лиман, скв, глубина 7,I м	5,2I	5,I5	0,02I	4,66	0,056	5,40	5,I8
"	Днепро-Бугский лиман, скв, глубина 7 м	4,27	6,34	0,0I0	6,39	0,033	6,75	6,47
"	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 7 м	3,87	5,60	0,02I	5,42	0,083	5,76	5,75

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	Пярну, озерно-ледниковые отложения, скв., глубина 7,5 м	0,84	0,55	0,036	0,62	0,042	0,6I	0,55
Глина заторфованная	Шатура, скв., глубина 4,7 м	0,24	I2,78	0,0I4	I2,42	0,0I3	I5,43	I4,30
Смесь из илов	Черное море	0,08	I,I5	0,059	I,09	0,00I	0,98	0,88
Смесь 5% торфа и 95% ила	Торф верховой, ил из Черного моря	0,20	2,63	0,0I0	2,68	0,070	2,56	2,58
Смесь I0% торфа и 90% ила	То же	0,02	4,02	0,024	4,06	0,025	3,85	3,53
Смесь 25% торфа и 75% ила	"	0,25	7,45	0,023	7,4I	0,006	6,88	6,20
Смесь 50% торфа и 50% ила	"	0,22	I4,05	0,032	I3,53	0,02I	I4,68	I4,04
Антрацит	Донбасс	0,00	86,90	0,0I9	87,85	0,02I		88,89
Торф верховой	Косино, шурф, глубина 0,5 м	0,84	46,70	0,025	46,02	0,028		48,52
Смесь из торфов		0,7I	32,00	0,002	3I,I0	0,06I		35,53
Суглинок	Моревский карьер глин для производства кирпича, Московская область	0,48	0,28	0,I07	0,24	0,I25	0,I7	0,25
То же		0,28	0,I8	0,III	0,26	0,II5	0,20	0,I6
"	То же	0,22	0,I6	0,062	0,I6	0,062	0,I8	0,I4

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	То же	0,I6	4,70	0,02I	4,94	0,020	5,00	4,48
То же	"	0,24	0,36	0,007	0,40	0,0I0	0,32	0,38
				Среднее значение 0,029		Среднее значение 0,045		

5.2. Для правильного выполнения анализа необходимо поддерживать в трубке для сжигания температуру 500°С с точностью ± 10°С. Для контроля правильности измерения температуры термопарой прибора АН-7529 следует использовать ртутный термометр на 500°С типа ТЛ-3 (по ГОСТ 215-73. Термометры ртутные стеклянные лабораторные, М., Изд-во стандартов, 1973), выпускаемый ПО "Термоприбор" (Московская обл., г.Клин) или любой другой прибор для измерения температуры с погрешностью не более 10°С.

5.3. Прибор АН-7529 специально оборудуется рамкой, изготавливаемой из жаропрочной малоуглеродистой листовой стали толщиной около 2 мм. Размеры рамки для стандартных фарфоровых лодочек длиной 80 мм и шириной 13 мм приведены на рис.3.

5.4. Экспресс-анализатор на углерод АН-7529 менее чувствителен, чем газоанализатор ГОУ-1. Поэтому при использовании анализатора АН-7529 можно пренебречь тем небольшим количеством углекислого газа CO_2, которое содержится в катализаторе Co_3O_4, и не вносить поправку согласно п.2.5.

5.5. Результаты определения содержания $C_{орг}$ в грунтах и горных породах на приборе АН-7529 по рекомендуемой методике приведены в табл.4 и 5. Видно хорошее совпадение результатов, полученных по рекомендуемой методике и другими методами анализа. Примесь сидерита до 5% в природных образцах и до 10% в искусственных смесях не вносит существенной погрешности в результаты определения содержания $C_{орг}$ (табл.5).

5.6. После определения содержания $C_{орг}$ на втором этапе прокаливания той же пробы при 1100-1200°С можно определить содержание в ней углерода карбонатов (см.табл.4 и 5), поскольку при 1100-1200°С все природные карбонаты разлагаются с образованием CO_2 [9]. Время прокаливания пробы в приборе АН-7529 при 1100°С для определения углерода карбонатов составляет не более 3-4 мин. Для пересчета на содержание CO_2 следует содержание углерода карбонатов, полученное на табло прибора АН-7529 на втором этапе прокаливания при 1100°С, умножить на коэффициент 3,66. Этот коэффициент рассчитан на основании атомных масс углерода и кислорода в молекуле CO_2. Анализ образцов прокаливанием в два этапа для определения $C_{орг}$ и CO_2 кар-

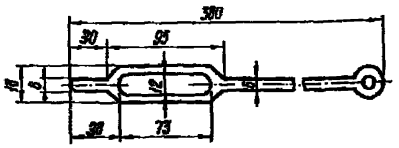

Рис.3. Рамка из жаропрочной малоуглеродистой листовой стали толщиной около 2 мм для помещения лодочки в трубку для сжигания прибора АН-7529

бонатов целесообразно проводить партиями, переводя печь на соответствующий температурный режим. Лодочки с пробами между первым и вторым этапами прокаливания следует хранить в эксикаторе.

5.7. По данным о п ы т о в , при анализе образцов горных пород имело место удовлетворительное совпадение содержания CO_2 карбонатов, определенного прокаливанием и методом Кнопа (см.табл.4 и 5). При анализе ила из Днепро-Бугского лимана (см.табл.5) наблюдалось понижение содержания CO_2 карбонатов, определенное прокаливанием, по сравнению с результатами, полученными методом Кнопа. Причиной этого расхождения является неточность в данном случае анализа по методу Кнопа. На первом этапе анализа методом Кнопа (кипячение пробы в 10%-ной серной кислоте для определения CO_2 карбонатов) окисляется часть малометаморфизованного органического вещества ила, что ведет к завышению по результатам анализа содержания CO_2 карбонатов и занижению содержания $C_{орг}$ по сравнению с их истинными значениями. Неточность в данном случае анализа по методу Кнопа подтверждается тем, что содержание $C_{орг}$, определенное в образцах ила методом И.В.Тюрина, ближе к определенному сжиганием без декарбонизации, чем к результатам метода Кнопа (см.табл.5).

6. ТРЕБОВАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. При использовании концентрированной кислоты серной для приготовления необходимых реактивов следует соблюдать правила безопасности, применяемые при обращении с концентрированными кислотами.

6.2. При использовании баллона с кислородом не допускать соприкосновения масел с кислородом и следить за исправностью редуктора. Кислородный баллон должен находиться за пределами рабочего

Таблица 4

Результаты определения содержания $C_{орг}$ и CO_2 карбонатов в природных образцах разными методами анализа (в % на воздушно-сухую пробу)

Наименование образца	Метод Кнопа (ИГиРГИ)		Сжигание в токе кислорода					
			при 500°С с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов, на приборе ТОУ-1 (ВНИИОСП)		на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529 (ВНИГНИ)			
					с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов			
					$C_{орг}$ при 500°С, время сжигания 5-8 мин		CO_2 карбонатов, доокаливание при 1100°С в течение 3-4 мин	
	$C_{орг}$	CO_2 карбонатов	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации
I	2	3	4	5	6	7	8	9
Уголь	57,37	0,24	55,10	0,008	57,88	0,025	0,99	0,091
Известняк	0,20	41,96	0,06	0,170	0,11	0,445	43,96	0,045
То же	0,20	38,72	0,21	0,080	0,18	0,222	37,84	0,049
"	0,24	43,40	0,22	0,205	0,18	0,194	43,63	0,040
Песчаник	1,21	0,38	1,30	0,046	1,42	0,041	0,37	0,189
Глина	4,33	0,00	4,88	0,021	4,50	0,032	0,37	0,135
Уголь	26,27	0,10	25,00	0,016	27,87	0,046	0,73	0,068
Алевролит	0,31	0,00	0,40	0,050	0,42	0,057	0,29	0,206

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	I,06	0,82	I,45	0,000	I,59	0,065	0,70	0,07I
Известняк	0,87	35,68	0,9I	0,I43	0,76	0,075	38,I4	0,033

Продолжение таблицы 4

Сжигание в токе кислорода				
при 1100°С с предварительным удалением карбонатов, время сжигания 2–3 мин		на CHN – анализаторе в ВИУА по скорости выделения CO_2 [8]		$C_{орг}$, метод И.В.Тюрина (ГПИ Фундаментпроект)
среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	$C_{орг}$	CO_2 карбонатов	
10	11	12	13	14
54,76	0,032	58,39	0,00	
0,07	0,000	0,00	42,60	0,02
0,18	0,333	0,00	37,20	0,24
0,12	0,167	0,00	42,90	0,15
1,20	0,200	1,22	0,77	1,26
4,86	0,136	4,49	0,66	4,03
21,27	0,081	28,24	0,00	
0,45	0,067	0,32	0,22	0,87
1,11	0,027	1,35	0,59	0,98
0,47	0,532	0,97	35,60	1,02

Таблица 5

Результаты определения разными методами содержания $C_{орг}$ и CO_2 карбонатов в образцах, содержащих сидерит $FeCO_3$ (в % на воздушно-сухую пробу)

Наименование образца	Метод Кнопа (ИГиРГИ)		Сжигание в токе кислорода на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529 (ВНИГНИ)						$C_{орг}$ метод И.В. Тюрина (ГГИ Фундаментпроект)
	$C_{орг}$	CO_2 карбонатов	с катализатором Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов				$C_{орг}$ при 1100°С с предварительным удалением карбонатов, время сжигания 2–3 мин		
			$C_{орг}$ при 500°С, время сжигания 5–8 мин		CO_2 карбонатов, доокисление при 1100°С в течение 3–4 мин				
			среднее арифметическое из пяти определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из пяти определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из пяти определений	коэффициент вариации	
I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
Аргиллит с примесью 5% сидерита	I,5I	0,28	I,90	0,053	0,55	0,026	I,90	0,026	I,90
Аргиллит с примесью 2% сидерита	0,26	3,00	0,63	0,068	2,74	0,040	0,35	0,I08	0,52
Аргиллит с примесью 5% сидерита	0,03	0,86	0,06	0,280	I,70	0,I23	0,05	0,200	0,65
Аргиллит с примесью 5% сидерита	0,86	I,66	I,36	0,0I6	I,54	0,050	I,26	0,028	I,I8
Аргиллит с примесью 1% сидерита	I,57	0,34	I,90	0,007	0,55	0,0I3	I,74	0,0I4	I,93
Ил из Днепро-Бугского лимана	4,74	I,58	5,26	0,008	I,00	0,I70	3,I7	0,004	5,I2

Продолжение таблицы 5

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0
То же, с добавкой I% растертого в пудру сидерита	4,82	2,00	5,27	0,0I3	I,I9	0,I53	3,4I	0,006	5,56
То же, с добавкой 2% растертого в пудру сидерита	4,58	I,73	5,28	0,009	I,05	0,085	3,06	0,006	5,08
То же, с добавкой 3% растертого в пудру сидерита	4,7I	2,I6	5,29	0,008	I,25	0,020	3,37	0,008	5,82
То же , с добавкой I0% растертого в пудру сидерита	4,36	5,04	5,32	0,0I9	2,5I	0,074	2,74	0,0II	5,34

помещения.

6.3. Для предотвращения загрязнения воздуха в рабочем помещении отработанными газами необходимо сделать вывод от крана 13 (см рис.1) за пределы рабочего помещения.

7. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕКОМЕНДУЕМОГО МЕТОДА

7.1. Использование температуры сжигания 500°С по рекомендуемому методу вместо температуры 950-1000°С по ГОСТ 23740-79 в два раза сокращает расход электроэнергии, повышает срок службы электропечей, трубок для сжигания и делает проведение анализа более безопасным, так как предотвращает возможность взрывки при помещении пробы в трубку для сжигания.

7.2. Исключение операции предварительного удаления карбонатов из проб по рекомендуемому методу примерно в два раза сокращает трудозатраты на выполнение одного анализа по сравнению с вариантом метода сжигания, приведенным в ГОСТ 23740-79.

Удаление карбонатов действием серной кислоты H_2SO_4 по ГОСТ 23740-79 п.4.4.2. занимает не менее одного рабочего дня и приводит к образованию в пробах гигроскопичных сернокислых солей, затрудняющих хранение проб и работу с ними; это особенно неудобно при большом количестве образцов в случае массовых анализов. В рекомендуемом методе удаление карбонатов заменяется перемешиванием проб с катализатором Co_3O_4, что занимает не более 10 мин. Перемешанные с катализатором пробы удобны для работы и хранения. Стоимость катализатора Co_3O_4 около 20 руб. за 1 кг, на один анализ требуется не более 1 г катализатора. Сернокислые соли, образующиеся при декарбонизации по ГОСТ 23740-79, разлагаются при сжигании при температуре около 1000°С с выделением окислов серы. Последние отравляют поглотитель газоанализатора. Использование методики данных Рекомендаций, исключающей предварительную декарбонизацию проб, позволяет избежать образования сернокислых солей, что продлевает срок действия поглотителя окислов серы газоанализатора.

Применение для удаления карбонатов кипячения проб в 10%-ной соляной кислоте HCl с последующей отмывкой от кислоты приводит к потере части органического вещества, что вносит погрешность в результаты анализа. Особенно значительны потери органического вещества (до 40%) в случае малой степени его метаморфизма в современ-

ных отложениях ([2], см.табл.5 или из Днепро-Бугского лимана).

7.3. В случае присутствия в пробах сидерита $FeCO_3$ и магнезита $MgCO_3$ эти карбонаты при анализе по методике данных Рекомендаций разлагаются не полностью: сидерит не более чем на 30%, магнезит не более чем на 15% [3]. Углерод составляет в сидерите 10%, в магнезите около 14%. Следовательно, за время анализа в углекислый газ переходит не более 3% массы имеющегося в пробе сидерита и не более 2% массы имеющегося в пробе магнезита. При содержании в анализируемой пробе 3% сидерита и 3% $C_{орг}$ или 3% магнезита и 2% $C_{орг}$ погрешность в определении содержания $C_{орг}$ вследствие примеси каждого из этих карбонатов не превысит 3%, что допустимо для аналитического метода. Приведенные величины погрешностей в определении содержания $C_{орг}$ вследствие наличия в пробах примеси сидерита и магнезита подтверждены экспериментально [2].

7.4. При наличии в анализируемых пробах сидерита или магнезита эти карбонаты не могут быть обнаружены проверкой на вскипание 10%-ной соляной кислотой согласно ГОСТ 23740-79 п.4.4.1, поскольку сидерит почти не разлагается, а магнезит совершенно не разлагается под действием 10%-ной HCl [4]. В этом случае, согласно ГОСТ 23740-79, проба как бескарбонатная будет подвергнута сжиганию при температуре 950-1000°С без предварительного удаления карбонатов. При температуре 950-1000°С происходит полное разложение сидерита и магнезита с образованием углекислого газа CO_2, что вносит значительную погрешность в результаты определения $C_{орг}$ в пробе. В случае сжигания пробы, содержащей сидерит или магнезит, при температуре 500°С с катализатором Co_3O_4 по методике, изложенной в данных Рекомендациях, сидерит и магнезит за время анализа разлагаются не полностью (см.п.7.3). Поэтому погрешность в определении содержания $C_{орг}$ за счет примеси сидерита и магнезита при анализе по методике данных Рекомендаций будет значительно ниже, чем при анализе по ГОСТ 23740-79. Вышеизложенное показывает, что при наличии примеси сидерита или магнезита в анализируемых пробах метод, приведенный в Рекомендациях, является значительно более достоверным, чем вариант метода сжигания, приведенный в ГОСТ 23740-79.

7.5. Исключение операции предварительного удаления карбонатов позволяет сократить на 10 наименований количество аппаратуры и материалов, необходимых для выполнения анализа методом сжигания.

7.6. Экономический эффект в результате применения рекомендуе-

мого метода по сравнению с его наиболее прогрессивными аналогами составляет около 150–200 руб. на 100 анализов.

7.7. Рекомендуемый метод дает возможность, применяя второй этап прокаливания той же пробы при температуре 1100–1200°С, определить в ней также содержание углерода карбонатов. Это расширяет аналитические возможности метода сжигания.

Приложение I

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОБАХ ГРУНТОВ И ГОРНЫХ ПОРОД СЖИГАНИЕМ В ТОКЕ КИСЛОРОДА

I. Приготовление 40%-ного раствора калия едкого

Растворяют 40 г гранулированного калия едкого в 60 мл воды дистиллированной. Плотность 40%-ного раствора калия едкого равна I,40 г/см^3. В том случае, если плотность раствора калия едкого меньше I,40 г/см^3, добавляют еще гранулированный калия едкий, доводя плотность раствора до I,40 г/см^3.

2. Приготовление раствора ангидрида хромового в кислоте серной.

Берут 30 мл воды дистиллированной и добавляют I2 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического ангидрида хромового, растворенного в I5 мл кислоты серной плотностью I,84 г/см^3.

3. Приготовление раствора калия двухромовокислого в кислоте серной.

Растворяют 0,3 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического калия двухромовокислого в 50 мл кислоты серной плотностью I,84 г/см^3. При необходимости получения более значительного объема раствора увеличивают количество обоих компонентов в том же соотношении.

4. Приготовление запирающей окрашенной жидкости.

К 500 мл воды дистиллированной добавляют I0 капель кислоты серной плотностью I,84 г/см^3 и I0 капель метилового оранжевого. Раствор перемешивают.

Приложение 2

Поправки на атмосферное давление и температуру к газометрическому определению углерода

Атмосф.давл., мм рт.ст. \ Температура в бюретке, °С	I8	I9	20	2I	22	23
730	0,9507	0,9462	0,94I5	0,9369	0,9322	0,9274
732	0,9534	0,9488	0,9442	0,9395	0,9348	0,9300
734	0,956I	0,95I5	0,9468	0,942I	0,9374	0,9326
736	0,9587	0,954I	0,9495	0,9448	0,9400	0,9352
738	0,96I4	0,9568	0,952I	0,9474	0,9427	0,9379
740	0,9640	0,9594	0,9548	0,9500	0,9453	0,9405
742	0,9667	0,962I	0,9574	0,9527	0,9479	0,943I
744	0,9694	0,9647	0,9600	0,9553	0,9505	0,9457
746	0,9720	0,9674	0,9627	0,9579	0,9532	0,9483
748	0,9747	0,9700	0,9653	0,9606	0,9558	0,9509
750	0,9774	0,9727	0,9680	0,9632	0,9584	0,9535
752	0,9800	0,9753	0,9706	0,9659	0,960I	0,9562
754	0,9827	0,9780	0,9733	0,9685	0,9637	0,9588
756	0,9854	0,9806	0,9759	0,97II	0,9663	0,96I4
758	0,9880	0,9833	0,9785	0,9738	0,9689	0,9640
760	0,9907	0,9860	0,98I2	0,9764	0,97I5	0,9666
762	0,9933	0,9886	0,9838	0,9790	0,9742	0,9692
764	0,9960	0,99I3	0,9865	0,98I7	0,9768	0,97I9
766	0,9987	0,9939	0,980I	0,9843	0,9794	0,9745
768	I,00I3	0,9966	0,99I8	0,9869	0,9820	0,977I

Продолжение приложения 2

Температура в бюретке, °С / Атмосф.давл., мм рт.ст.	I8	I9	20	2I	22	23
770	I,0040	0,9992	0,9944	0,9896	0,9847	0,9797

Примечание. Таблица содержит поправочные коэффициенты для измерительной бюретки, калиброванной при температуре 16°С и давлении 760 мм рт.ст. с использованием в качестве запирающей жидкости 2%-ного раствора кислоты серной. Для других условий проведения измерений (давление ниже 730 и выше 770 мм рт.ст) следует брать поправочные коэффициенты из табл.I, прилагаемой к прибору ГОУ-I.

24	25	26	27	28	29	30
0,9226	0,9I77	0,9I27	0,9077	0,9026	0,8975	0,8922
0,9252	0,9203	0,9I53	0,9I08	0,9052	0,9000	0,8948
0,9278	0,9229	0,9I79	0,9I29	0,9078	0,9026	0,8974
0,9304	0,9255	0,9205	0,9I55	0,9I03	0,9052	0,8999
0,9330	0,928I	0,923I	0,9I80	0,9I29	0,9077	0,9025
0,9356	0,9307	0,9257	0,9206	0,9I55	0,9I03	0,9050
0,9382	0,9333	0,9288	0,9232	0,9I8I	0,9I29	0,9076
0,9408	0,9359	0,9309	0,9258	0,9205	0,9I54	0,9I0I
0,9434	0,9385	0,9334	0,9284	0,9232	0,9I80	0,9I27
0,9460	0,94II	0,9360	0,9309	0,9258	0,9206	0,9I52
0,9486	0,9437	0,9386	0,9335	0,9284	0,923I	0,9I78
0,9502	0,9463	0,94I2	0,936I	0,9309	0,9254	0,9204
0,9538	0,9489	0,9438	0,9387	0,9335	0,9282	0,9229
0,9564	0,95I5	0,9464	0,94I3	0,936I	0,9308	0,9255
0,959I	0,954I	0,9490	0,9439	0,9387	0,9334	0,9280
0,96I7	0,9567	0,95I6	0,9464	0,94I2	0,9359	0,9306
0,9643	0,9593	0,9542	0,9490	0,9438	0,9385	0,933I
0,9669	0,96I9	0,9568	0,95I6	0,9464	0,94II	0,9357
0,9695	0,9645	0,9594	0,9542	0,9489	0,9436	0,9382
0,972I	0,9670	0,96I9	0,9568	0,95I5	0,9462	0,9408

Продолжение приложения 2

24	25	26	27	28	29	30
0,9747	0,9696	0,9645	0,9593	0,954I	0,9488	0,9434

Приложение 3

Журнал определения содержания органических веществ в грунтах и горных породах сжиганием в токе кислорода с применением катализатора кобальта закись-окись Co_3O_4

Дата	Лабораторный номер образца	Наименование грунта	Масса, г					Поправка на количество CO_2 в катализаторе Co_3O_4	Показание шкалы измерительной бюретки				Сумма за вычетом поправки на количество CO_2 в катализаторе Co_3O_4	Поправочный коэффициент на температуру и давление (прил. 2)	Содержание в образце, %	
			лодочки	лодочки с грунтом	грунта	лодочки с грунтом и катализатором Co_3O_4	катализатора Co_3O_4		отсчеты			сумма			$C_{орг}$	органических веществ
									I	2	3					

Исполнитель _____
(фамилия, имя, отчество, подпись)

Журнал проверил " " _____ 19___ г. _____
(должность, фамилия, имя, отчество, подпись)

Список литературы

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв, М., Изд.МГУ, 1970.
2. Бетелев Н.П. Определение содержания органического углерода в илах и горных породах прокаливанием проб в токе кислорода без предварительного удаления карбонатов.-Литология и полезные ископаемые, 1981, № 5.
3. Бетелев Н.П., Кулачкин Б.И. Сравнительные измерения содержания $C_{орг}$ и CO_2 карбонатов различными методами. – Литология и полезные ископаемые, 1988, № 1.
4. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., Госгеолиздат, 1951.
5. ГОСТ 23740-79. Методы лабораторного определений содержания органических веществ. М., Изд.стандартов, 1979.
6. Методы битуминологических исследований. Под ред.В.А.Успенского. Л., Недра.1975.
7. Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Под ред. В.А.Успенского, К.Ф.Родионовой, А.И. Горской, А.П.Шишковой. Л., Недра, 1966.
8. Сращенянц Р.А., Бродский Е.С., Клягин К.Н., Шевцова Л.К. Экспрессное определение углерода в почвах методом сожжения.– Агрохимия, 1979, № 7.
9. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилоян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М., Наука, 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения 3
2. Подготовка пробы к испытанию 5
3. Проведение испытания 6
4. Обработка результатов 9
5. Особенности выполнения анализа на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529 10
6. Требования по технике безопасности 16
7. Технико-экономическая эффективность использования рекомендуемого метода 22
8. Приложения 25
9. Список литературы 31

Всесоюзный научно-исследовательский, проектно-изыскательский и конструкторско-технологический институт оснований и подземных сооружений имени Н.М.Герсеванова

Рекомендации по определению содержания органических веществ в грунтах и горных породах сухим сжиганием без предварительного удаления карбонатов

Редактор Л.В.Пузанова

Подп.к печати 5/VI 1990 г. Заказ 512 Тираж 250 экз.
формат 60 х 90 1/16. Бумага офсетная. Набор машинописный.
Уч.-изд.л. 2,010. Усл.кр.-отт. 2,5. Цена 50 коп.

НЭМ НИИИТПИ Госстроя СССР
121471, Можайское шоссе, 25

gost.e-ecolog.ru