



ВНИИОСП

**ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ,
ПРОЕКТНО-ИЗЫСКАТЕЛЬСКИЙ
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ОСНОВАНИЙ И ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИИ
ИМЕНИ В.М. ГЕРСЕВАНОВА
ГОССТРОЯ СССР**

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

МОСКВА-1990

**ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ,
ПРОЕКТНО-ИЗЫСКАТЕЛЬСКИЙ
И КОНСТРУКТОРСКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ОСНОВАНИЙ И ПОДЗЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ
имени И.М. ГЕРСЕВАНОВА
ГВСТРОЯ 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°C с катализатором кобальта закись-окись Co_2O_4 .

Рекомендации могут быть использованы грунтовыми лабораториями, проектно-исследовательскими 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.

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

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

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

1.2. Настоящие Рекомендации распространяются на грунты с низким 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.

1.3. 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 мелкодробном виде сидерит встречается в незначительных количествах (до 1-2%) и не влияет на результаты анализа.

1.4. Рекомендации не распространяются на железные руды, которые могут содержать повышенные количества сидерита.

1.5. Рекомендации не распространяются на грунты, содержащие более 3% магнетита $MgCO_3$, что может иметь место в поверхностном слое (до глубины 1,5 м) некоторых грунтов засушливых районов и в солончаках.

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

1.7. 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, 1979), с использованием газоанализатора ГОУ-1 (ГОСТ 10713-75. Газоанализаторы для определения содержания углерода и серы в стали, чугуна и других материалах, М., Издательство стандартов, 1980) производства ПО Химлаборприбор в г.Клину Московской области (рпю.1). Содержание органических веществ определяют по содержанию углерода органических веществ C_{org} , определяемому по количеству выделенного при сжигании углекислого газа CO_2 . Методика работы на газоанализаторе ГОУ-1 описана в соответствующих руководствах [1,5,7]. 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, СНН - анализаторы разных типов, установка для микроанализа и др.).

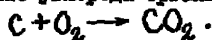
1.8. Для современных и четвертичных отложений с невисокой степенью углефикации органического вещества содержание органических веществ следует рассчитывать, умножая содержание углерода органических веществ $C_{орг}$ на пересчетный коэффициент 1,72 [1]. При понижении степени углефикации органического вещества пересчетный коэффициент уменьшается (табл. I).

Таблица I

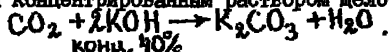
Средние коэффициенты для вычисления содержания органического вещества по содержанию в нем углерода $C_{орг}$ в зависимости от стадии углефикации [6]

Стадия углефикации	Содержание $C_{орг}$ в органическом веществе	Пересчетный коэффициент
Торфяная	55	1,82
Буроугольная Б ₁	60	1,67
Буроугольная Б ₁ , Б ₂	65	1,54
Буроугольная Б ₂	70	1,43
Буроугольная Б ₃ , буроугольная-длиннопламенная БИ	75	1,33
Длиннопламенная Д, газовая Г	80	1,25
Газовая Г, жирная Ж	85	1,18
Коксовая К, отощенно-сжигающаяся ОС, тощая Т, полуантрацитсовая ПА	90	1,11
Антрацитовая А	95	1,05

1.9. Окисление углерода органических веществ проходит по реакции:



Количество углекислого газа CO_2 определяют на газоанализаторе ГОУ-1 поглощением концентрированным раствором щелочи по реакции:



1.10. Погрешность взвешивания проб не должна превышать 0,0002г.

1.11. 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.

1.12. Перечень необходимой аппаратуры, материалов, реактивов, подготовка аппаратуры к испытанию, размер и подготовка средней пробы приведены в ГОСТ 23740-79 [6] и в прил. I.

2. ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К ИСПЫТАНИЮ

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

2.2. Масса проб, необходимых для анализа, составляет от 0,05-0,10 г при высоком содержании органических веществ (100-80%) до 0,3-0,4 г 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_r по ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик (М., Изд. стандартов, 1984).

Таблица 2

Цвет пробы	Приблизительное содержание органических веществ в пробе, %	Масса пробы для анализа, г
Очень черный или темно-коричневый	10-15 и выше	0,1-0,05
Черный или коричневый	7-10	0,2-0,1
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_2O_4 не токсичен, не дорог, не дает каких-либо нежелательных побочных эффектов и выпускается отечественной промышленностью.

2.4. Катализатор Co_2O_4 берут для анализа в количестве по массе примерно в 30 раз больше предполагаемой массы органических

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

Пример расчета необходимого количества катализатора: проба очень черная, предполагаемое содержание в пробе органических веществ 15%, масса воздушно-сухой пробы для анализа 0,1 г (табл. 2), предполагаемая масса органических веществ в пробе: $\frac{0,1 \text{ г} \times 15}{100} = 0,015 \text{ г}$; 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°C в лодочке в токе кислорода на газоанализаторе до прекращения выделения углекислого газа CO_2 и определить сумму отсчетов по шкале 16 газоаналитической биретки 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°C 1 г катализатора Co_3O_4 получена сумма отсчетов по шкале 16 газоаналитической биретки 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 , составит $\frac{0,050}{2} = 0,025$. Эту величину (0,025)

следует вычесть из суммы отсчетов по шкале 16 газоаналитической биретки 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 ИСПЫТАНИЙ

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

3.2. Перед проведением серии испытаний следует сжечь в токе кислорода при температуре 500°C 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 закипающей окрашенной жидкости. В период между испытаниями уравнительную склянку 17 и сосуд 18 следует закрывать резиновыми пробками для предотвращения обмена углекислым газом CO_2 с атмосферой.

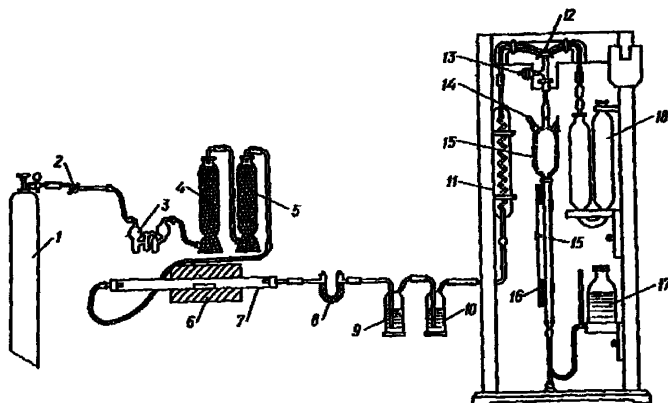


Рис. I. Установка с газоанализатором ГОУ-I для определения содержания углерода органических веществ в грунтах и горных породах сжиганием в токе кислорода:

1 - баллон кислородный с редуктором; 2 - кран для регулирования тока кислорода; 3 - калинапарат 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 asbestosовой для удержания механических примесей; 9 - сосуд поглотительный с раствором ангидрида хромового в кислоте серной для удержания окислов серы; 10 - сосуд поглотительный с раствором калия дихромовокислого в кислоте серной для удержания окислов азота; 11 - холодильник для охлаждения газов; 12 - кран трехходовой; 13 - кран для соединения биретки газоизмерительной с атмосферой (необходимо сле-

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 кран 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_2O_4 пробу в лодочке следует ввести при помощи крышка в центральную часть трубки для сжигания 7, предварительно нагретой до 500°C , 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 калинапарате 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, соединя трубку 7 с измерительной бюреткой I5. Газовая смесь (кислород и углекислый газ) из трубки 7, пройдя сосуды 8, 9, 10 и холодильник II, поступает в измерительную бюретку I5, вытесняя окрашенную жидкость в уравнительную склянку I7. Заполнение бюретки газовой смесью продолжается около 1 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 I6 необходимо дождаться полного стекания капель жидкости со стенок бюретки перед отсчетом уровня жидкости (обычно около I мин).

3.10. Операцию измерения количества выделившегося углекислого газа повторяют 4-6 раз до прекращения выделения углекислого газа. Общее время скитания проб не более 20-30 мин (как правило 15-20 мин). Для расчета содержания углерода в анализируемой пробе необходимо суммировать количество углекислого газа, выделившегося при скитании (сумма отсчетов по шкале I6 бюретки I5). После скитания надлежит измерить температуру газа в бюретке I5 по термометру I4 и атмосферное давление по барометру.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$C_{орг} = \frac{a \cdot p}{z},$$

где a — показание шкалы I6 газоизмерительной бюретки I5 (сумма отсчетов за вычетом поправки на количество CO_2 в катализаторе CO_2O_4), отражающее процентное содержание $C_{орг}$ в пробе;

p — поправочный коэффициент на температуру и давление, находящийся по таблице (прил.2);

z — масса сухой пробы, г.

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

$$K = \frac{100 - W_r}{100},$$

где W_r - гигроскопическая влажность пробы в процентах.

4.3. Погрешность шкалы газисмерительной обретки прибора ГОВ-1 (чувствительность прибора) составляет 0,15% от определяемого количества $C_{орг}$ при содержании в пробе 5% $C_{орг}$ и массе пробы 0,15 г. При увеличении массы пробы чувствительности прибора повышается. Коэффициент вариации определений составил в о п ы т а х от 0,005 до 0,10, в среднем 0,029 или 2,9 отн.% (табл.3).

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

5.1. 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 ангидридом для сушки газа 9, а также включить в систему трехходовой кран II для поддувания датчика.

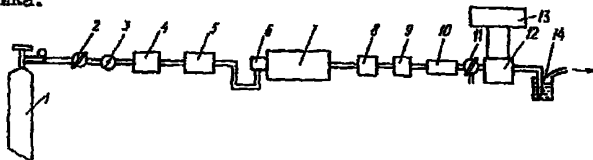


Рис.2. Схема экспресс-анализатора на углерод АН-7529: 1 - баллон кислородный с редуктором; 2 - кран для регулирования подачи кислорода; 3 - редуктор-фильтр для регулирования давления кислорода; 4 - блок очистки кислорода; 5 - ротаметры для измерения расхода кислорода; 6 - затвор трубки для сжигания; 7 - печь для сжигания проб, регулируемая температуре печи измеряется при помощи термомпары; 8 - фильтр для очистки газа от механических примесей; 9 - сосуд с безводным хлористым кальцием или ангидридом для сушки газа; 10 - трубка, заполненная гидроперитом, для поглощения окислов серы; 11 - трехходовой кран для поддувания датчика; 12 - блок кулонометрического титрования (датчик); 13 - измерительный блок; 14 - водяной затвор

Таблица 3

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

Наименование образца	Место взятия образца	Содержание CO_2 карбонатов, определенное методом Кюппа, весовые %	Содержание углерода органических веществ, % на воздушно-сухой пробы					методом Кюппа, Институт геологии и разведки горных ископаемых (ИГиРГИ)
			сжиганием в токе кислорода на газоанализаторе ГОВ-1 (ВНИИОСП) при 500°C катализатором Co_2O_3 без предварительного удаления карбонатов		при 950-1000°C с предварительным удалением карбонатов по ГОСТ 23740-79		окисли-метрическим методом И.В. Туркина, (ИГиРГИ)	
1	2	3	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации		4
Глина	Дагестан, нижне-меловые отложения, шурф, глубина 0,5 м	0,00	1,30	0,008	1,58	0,048	1,18	1,25
То же	Москва, верхне-прские отложения, скв, глубина 20 м	3,72	3,64	0,005	3,53	0,033	3,96	3,62
То же	Челябин, майкопские отложения, шурф, глубина 0,5м	18,08	1,28	0,086	1,13	0,027	1,17	0,98

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ил глинистый карбонатный	Черное море, р-н Севастополя, глубина 105 м	9,71	1,54	0,006	1,65	0,016	1,52	1,53
Глина гумусированная	Вентспилс, скв., глубина 3,5 м	23,03	2,25	0,013	2,44	0,025	2,10	2,30
То же	Рига, скв., глубина 13 м	6,83	2,54	0,011	2,48	0,061	2,38	2,60
Грунт песчано-алевритовый с примесью растительных остатков	Москва, шурф, глубина 1 м	3,55	4,31	0,018	4,36	0,083	4,12	4,21
Глина	Измаил, скв., глубина 14,5 м	8,05	1,41	0,026	1,56	0,064	1,42	1,42
Ил глинистый гумусированный	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 6 м	7,25	4,26	0,019	4,21	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	1,88	6,22	0,020			6,57	6,13
"	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 7,1 м	5,21	5,15	0,021	4,66	0,056	5,40	5,18
"	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 7 м	4,27	6,34	0,010	6,39	0,033	6,75	6,47
"	Днепро-Бугский лиман, скв., глубина 7 м	3,87	5,60	0,021	5,42	0,083	5,76	5,75

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	Царку, озерно-леднико- вые отложения, окв., глубина 7,5 м	0,84	0,55	0,036	0,62	0,042	0,61	0,55
Глина затор- фованная	Шатура, окв., глубина 4,7 м	0,24	12,78	0,014	12,42	0,013	15,43	14,30
Смесь из клов	Черное море	0,08	1,15	0,059	1,09	0,001	0,98	0,88
Смесь 5% тор- фа и 95% ила	Торф верховой, из на Черного моря	0,20	2,63	0,010	2,68	0,070	2,56	2,58
Смесь 10% 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	7,41	0,006	6,88	6,20
Смесь 50% торфа и 50% ила	"	0,22	14,05	0,032	13,53	0,021	14,68	14,04
Антрацит	Донбасс	0,00	86,90	0,019	87,85	0,021		88,89
Торф верхо- вой	Косино, шурф, глубина 0,5 м	0,84	46,70	0,025	46,02	0,028		48,52
Смесь из тор- фов		0,71	32,00	0,002	31,10	0,061		35,53
Суглинок	Моревский карьер глин для производства кирпича,	0,48	0,28	0,107	0,24	0,125	0,17	0,25
То же	Московская область	0,28	0,18	0,111	0,26	0,115	0,20	0,16
"	То же	0,22	0,16	0,062	0,16	0,062	0,18	0,14

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	То же	0,16	4,70	0,021	4,94	0,020	5,00	4,48
То же	"	0,24	0,36	0,007	0,40	0,010	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°C с точностью $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Для контроля правильности измерения температуры термодарой прибора АН-7529 следует использовать ртутный термометр на 500°C типа ТД-3 (по ГОСТ 215-73. Термометры ртутные стеклянные лабораторные, М., Изд-во стандартов, 1973), выпускаемый Ю "Термоприбор" (Московская обл., г.Клин) или любой другой прибор для измерения температуры с погрешностью не более 10°C .

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 $\text{C}_{\text{орг}}$ 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. Промесь сидерита до 5% в природных образцах и до 10% в искусственных смесях не вносит существенной погрешности в результаты определения содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ (табл.5).

5.6. После определения содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ на втором этапе прокаливания той же пробы при $1100-1200^{\circ}\text{C}$ можно определить содержание в ней углерода карбонатов (см.табл.4 и 5), поскольку при $1100-1200^{\circ}\text{C}$ все природные карбонаты разлагаются с образованием CO_2 [9]. Время прокаливания пробы в приборе АН-7529 при 1100°C 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°C , 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 $\text{C}_{\text{орг}}$ и CO_2 кар-

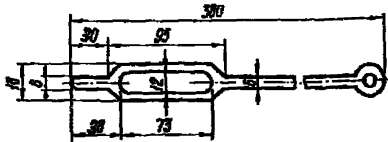


Рис. 3. Рамка из карбончройной малоуглеродистой листовой стали толщиной около 2 мм для помещения лодочки в трубку для сжигания прибора АН-7529

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

5.7. По данным опытов, 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 $Сорг$ по сравнению с их истинными значениями. Неточность в данном случае анализа по методу Кнопа подтверждается тем, что содержание $Сорг$, определенное в образцах ила методом И.В.Тюрина, ближе к определенному окислением 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 Кюппа (ИДРГМ)		Сжигание в токе кислорода					
	$C_{орг}$	CO_2 карбонатов	при 500°C с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов, на приборе IOY-I (ВНИИОСП)		на экспресс-анализаторе на углевод АН-7529 (ВНИИИИ)			
			с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов		с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов		с кат. Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов	
			среднее арифметическое из трех определений		коэффициент вариации		среднее арифметическое из трех определений	
1	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
Алверолит	0,31	0,00	0,40	0,050	0,42	0,057	0,29	0,206

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Глина	1,06	0,82	1,45	0,000	1,59	0,065	0,70	0,071
Известняк	0,87	35,68	0,91	0,143	0,76	0,075	38,14	0,033

Сжигание в токе кислорода

при 1100°C с предварительным удалением карбонатов, время сжигания 2-3 мин		на СНК - анализаторе в ВИА по скорости выделения CO ₂ [8]		Сорг, метод И.В.Туряна (ИЛИ Фундаментпроект)
среднее арифметическое из трех определений	коэффициент вариации	Сорг	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 Сорг и СО_2 карбонатов в образцах, содержащих сидерит FeCO_3 (в % на воздушно-сухую пробу)

Наименование образца	Метод Кнопа (ИДГРМ)		Сжигание в токе кислорода на экспресс-анализаторе на углевод АН-7529 (ВНИИИ)					Сорг метод И.В. Туркина (ИДГРМ) (фундамент-проект)	
	Сорг	СО_2 карбонатов	с катализатором Co_3O_4 без предварительного удаления карбонатов		Сорг при 500°C , время сжигания 5-8 мин		СО_2 карбонатов, до-кальцинация при 1100°C в течение 3-4 мин		Сорг при 1100°C с предварительным удалением карбонатов, время сжигания 2-3 мин
			среднее арифметическое из пяти определений	коэффициент вариации	среднее арифметическое из пяти определений	коэффициент вариации			
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Аргиллит с примесью 6% сидерита	1,51	0,28	1,90	0,053	0,55	0,026	1,90	0,026	1,90
Аргиллит с примесью 2% сидерита	0,26	3,00	0,63	0,068	2,74	0,040	0,35	0,108	0,52
Аргиллит с примесью 5% сидерита	0,08	0,86	0,06	0,280	1,70	0,123	0,05	0,200	0,65
Аргиллит с примесью 5% сидерита	0,86	1,66	1,36	0,016	1,54	0,050	1,26	0,023	1,18
Аргиллит с примесью 1% сидерита	1,57	0,34	1,90	0,007	0,55	0,013	1,74	0,014	1,93
Ил из Днепро-Бутокого лимана	4,74	1,58	5,26	0,008	1,00	0,170	3,17	0,004	5,12

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
То же, с добавкой 1% растертого в пудру сидерита	4,82	2,00	5,27	0,013	1,19	0,153	3,41	0,006	5,56
То же, с добавкой 2% растертого в пудру сидерита	4,58	1,73	5,28	0,009	1,05	0,085	3,06	0,006	5,08
То же, с добавкой 3% растертого в пудру сидерита	4,71	2,16	5,29	0,008	1,25	0,020	3,37	0,008	5,82
То же, с добавкой 10% растертого в пудру сидерита	4,36	5,04	5,32	0,019	2,51	0,074	2,74	0,011	5,34

помещения.

6.3. Для предотвращения загрязнения воздуха в рабочем помещении отработанными газами необходимо сделать вывод от крана I3 (см рис. I) за пределы рабочего помещения.

7. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕКОМЕНДУЕМОГО МЕТОДА

7.1. Использование температуры сжигания 500°C по рекомендуемому методу вместо температуры $950-1000^{\circ}\text{C}$ 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 возгорания 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_2O_4 , что занимает не более 10 мин. Перемешивание с катализатором проб удобно для работы и хранения. Стоимость катализатора Co_2O_4 около 20 руб. за 1 кг, на один анализ требуется не более 1 г катализатора. Сернокислые соли, образовавшиеся при декарбонизации по ГОСТ 23740-79, разлагаются при сжигании при температуре около 1000°C с выделением окислов серы. Последние отравляют поглотитель газоанализатора. Использование методики данных Рекомендаций, исключаящей 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 из Днепро-Бугского лимана).

7.3. В случае присутствия в пробах сидерита FeCO_3 и магнетита MgCO_3 эти карбонаты при анализе по методике данных Рекомендаций разлагаются не полностью: сидерит не более чем на 30%, магнетит не более чем на 15% [3]. Углерод составляет в сидерите 10%, в магнетите 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 магнетита. При содержании в анализируемой пробе 3% сидерита и 3% $\text{C}_{\text{орг}}$ или 3% магнетита и 3% $\text{C}_{\text{орг}}$ погрешность в определении содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ воледелетие примеси каждого из этих карбонатов не превышает 3%, что допустимо для аналитического метода. Приведенные величины погрешностей в определении содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ вследствие наличия в пробах примеси сидерита и магнетита подтверждены экспериментально [2].

7.4. При наличии в анализируемых пробах сидерита или магнетита эти карбонаты не могут быть обнаружены проверкой на всплывание 10%-ной соляной кислотой согласно ГОСТ 23740-79 п. 4.4.1, поскольку сидерит почти не разлагается, а магнетит 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°C без предварительного удаления карбонатов. При температуре 950-1000°C происходит полное разложение сидерита и магнетита с образованием углекислого газа CO_2 , что вносит значительную погрешность в результаты определения $\text{C}_{\text{орг}}$ в пробе. В случае сжигания пробы, содержащей сидерит или магнетит, при температуре 500°C с катализатором Co_3O_4 по методике, изложенной в данных Рекомендациях, сидерит и магнетит за время анализа разлагаются не полностью (см. п. 7.3). Поэтому погрешность в определении содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ за счет примеси сидерита и магнетита при анализе по методике данных Рекомендаций будет значительно ниже, чем при анализе по ГОСТ 23740-79. Вышеизложенное показывает, что при наличии примеси сидерита или магнетита 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°C, 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 кали едкого

Растворяют 40 г гранулированного кали едкого в 60 мл воды дистиллированной. Плотность 40%-ного раствора кали едкого равна $1,40 \text{ г/см}^3$. В том случае, если плотность раствора кали едкого меньше $1,40 \text{ г/см}^3$, добавляют еще гранулированный кали едкий, доводя плотность раствора до $1,40 \text{ г/см}^3$.

2. Приготовление раствора ангидрида хромового в кислоте серной.

Берут 30 мл воды дистиллированной и добавляют 12 г измельченного в фарфоровой ступке кристаллического ангидрида хромового, растворенного в 15 мл кислоты серной плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$.

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 $1,84 \text{ г/см}^3$. При необходимости получения более значительного объема раствора увеличивают количество обеих компонентов в том же соотношении.

4. Приготовление закрашенной окрашенной жидкости.

К 500 мл воды дистиллированной добавляют 10 капель кислоты серной плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и 10 капель метилового оранжевого. Раствор перемешивают.

Поправки на атмосферное давление и температуру к газометрическому определению углерода

Атмосф. давл., мм рт.ст.	Температура в пробирке, °C					
	18	19	20	21	22	23
730	0,9507	0,9462	0,9415	0,9369	0,9322	0,9274
732	0,9534	0,9488	0,9442	0,9395	0,9348	0,9300
734	0,9561	0,9515	0,9468	0,9421	0,9374	0,9326
736	0,9587	0,9541	0,9495	0,9448	0,9400	0,9352
738	0,9614	0,9568	0,9521	0,9474	0,9427	0,9379
740	0,9640	0,9594	0,9548	0,9500	0,9453	0,9405
742	0,9667	0,9621	0,9574	0,9527	0,9479	0,9431
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	0,9611	0,9562
754	0,9827	0,9780	0,9733	0,9685	0,9637	0,9588
756	0,9854	0,9806	0,9759	0,9711	0,9663	0,9614
758	0,9880	0,9833	0,9785	0,9738	0,9689	0,9640
760	0,9907	0,9860	0,9812	0,9764	0,9715	0,9666
762	0,9933	0,9886	0,9838	0,9790	0,9742	0,9692
764	0,9960	0,9913	0,9865	0,9817	0,9768	0,9719
766	0,9987	0,9939	0,9891	0,9843	0,9794	0,9745
768	1,0013	0,9966	0,9918	0,9869	0,9820	0,9771

Продолжение приложения 2

Температура в биретке, °C	18	19	20	21	22	23
Атмосф. давл., мм рт.ст.						
770	1,0040	0,9992	0,9944	0,9896	0,9847	0,9797

Примечание. Таблица содержит поправочные коэффициенты для измерительной биретки, калиброванной при температуре 16°C и давлении 760 мм рт.ст. с использованием в качестве заправочной 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 ГСУ-1.

24	25	26	27	28	29	30
0,9226	0,9177	0,9127	0,9077	0,9026	0,8975	0,8922
0,9252	0,9203	0,9153	0,9108	0,9052	0,9000	0,8948
0,9278	0,9229	0,9179	0,9129	0,9078	0,9026	0,8974
0,9304	0,9255	0,9205	0,9155	0,9103	0,9052	0,8999
0,9330	0,9281	0,9231	0,9180	0,9129	0,9077	0,9025
0,9356	0,9307	0,9257	0,9206	0,9155	0,9103	0,9050
0,9382	0,9333	0,9288	0,9232	0,9181	0,9129	0,9076
0,9408	0,9359	0,9309	0,9258	0,9205	0,9154	0,9101
0,9434	0,9385	0,9334	0,9284	0,9232	0,9180	0,9127
0,9460	0,9411	0,9360	0,9309	0,9258	0,9206	0,9152
0,9486	0,9437	0,9386	0,9335	0,9284	0,9231	0,9178
0,9502	0,9463	0,9412	0,9361	0,9309	0,9254	0,9204
0,9538	0,9489	0,9438	0,9387	0,9335	0,9282	0,9229
0,9564	0,9515	0,9464	0,9413	0,9361	0,9308	0,9255
0,9591	0,9541	0,9490	0,9439	0,9387	0,9334	0,9280
0,9617	0,9567	0,9516	0,9464	0,9412	0,9359	0,9306
0,9643	0,9593	0,9542	0,9490	0,9438	0,9385	0,9331
0,9669	0,9619	0,9568	0,9516	0,9464	0,9411	0,9357
0,9695	0,9645	0,9594	0,9542	0,9489	0,9436	0,9382
0,9721	0,9670	0,9619	0,9568	0,9515	0,9462	0,9408

Продолжение приложения 2

24	25	26	27	28	29	30
0,9747	0,9696	0,9645	0,9593	0,9541	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_2O_3

Дата	Лабораторный номер образца	Наименование грунта	Масса, г				Поправка на количество CO_2 в катализаторе Co_2O_3	Показание шкалы измерительной обратки			Сумма за вычетом поправки на количество CO_2 в катализаторе Co_2O_3	Поправочный коэффициент на температуру и давление (прил. 2)	Содержание в образце, %			
			палочки	палочки с грунтом	грунта	палочки с грунтом и катализатором Co_2O_3		катализатора Co_2O_3	отсчеты				сумма	содг	орг	
									1	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_{org} и CO_2 карбонатов различными методами. - Литология и полезные ископаемые, 1988, № 1.
4. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., Госгеолгиздат, 1951.
5. ГОСТ 23740-79. Методы лабораторного определения 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. Шниковой. Л., Недра, 1966.
8. Срапеняц Р.А., Бродокий В.С., Клягин К.Н., Шевцова Л.К. Экспрессное определение углерода в почвах методом сжигания. - Агрохимия, 1979, № 7.
9. Цветков А.И., Вальяншихина Е.И., Пилова Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М., Наука, 1964.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Общие положения	3
2. Подготовка пробы к копированию	5
3. Проведение копирования	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-исследовательский и конструкторско-технологический институт оснований и подземных сооружений имени Н.М.Герсаванова

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

Редактор Л.В.Пузанова

Подп. к печати 5/VI 1990 г. Заказ 514 Тираж 150 экз.
формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная. Набор машинописный.
Уч.-изд.л. 2,010. Усл.кр.-отт. 2,5. Цена 50 коп.

ИЗМ НИИИИТИ Гвостроя СССР
121471, Можайское шоссе, 25