

УДК 541.183

ПРОСТОЙ ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ

© 2007 г. А. Г. Малыгин, В. Д. Пономарева

Институт биохимии им. А.Н. Баха Российской академии наук

119071 Москва, Ленинский просп., 33

Поступила в редакцию 01.11.2005 г., после доработки 05.06.2006 г.

Предложен метод прямого определения диоксида углерода в воздухе с помощью сконструированной для этой цели сорбционной трубки. Метод основан на измерении объема воздуха, израсходованного на нейтрализацию известного количества гидрата окиси бария в трубке содержащимся в воздухе диоксидом углерода. Точку эквивалентности определяют по достижении раствором гидроксида бария минимальной электропроводности. Для проверки точности метода разработан способ, основанный на использовании градуировочной смеси воздуха с концентрацией CO_2 , изменяющейся по обратному экспоненциальному закону. Метод пригоден для определения CO_2 в воздухе в широком диапазоне концентраций, а также для контроля и градуировки косвенных методов определения CO_2 . Определение точки эквивалентности при незначительном снижении точности возможно и по изменению окраски фенолфталеина. Это существенно упрощает метод, позволяя его широко использовать в практике, например, в лабораторных работах или для демонстрационных целей в учебных заведениях.

Определение диоксида углерода в воздухе всегда было важной практической задачей. Особое значение это определение приобрело в последние десятилетия в связи с исследованиями природы парникового эффекта [1]. Однако из-за низкого содержания CO_2 в воздухе (в норме около 0.03% по объему), точное определение его концентрации – непростая задача. Погрешности определения CO_2 многими описанными методами столь велики, что превосходят его нормальную концентрацию в атмосфере [2, 3]. Большинство методов пригодно лишь для определения повышенных концентраций CO_2 в воздухе, например для оценки степени загазованности помещений в цехах предприятий, концентрации CO_2 в овощехранилищах, при пожарах и т.д. Для определения CO_2 в воздухе используют методы, основанные на химических, физико-химических и физических принципах [4]. Концентрацию CO_2 в водных растворах часто определяют с помощью ферментативных реакций [5, 6].

В связи с трудностью непосредственной фиксации точки эквивалентности при взаимодействии низких концентраций CO_2 с реагентами, среди химических методов определения CO_2 наиболее часто используют метод двухступенчатого титрования. Суть его состоит в том, что aliquоту раствора гидроксида бария известной концентрации сначала частично нейтрализуют диоксидом углерода, содержащимся в известном объеме воздуха, а затем остаток $\text{Ba}(\text{OH})_2$ титру-

ют стандартным раствором кислоты [7, 8]. Двухступенчатый характер метода усложняет работу, уменьшает ее производительность и снижает точность определения.

Известные инструментальные методы [4], такие как определение по изменению электропроводности воды при равновесном насыщении ее CO_2 – в электрокондуктометрическом методе, по выделению тепла при нейтрализации щелочи – в термохимическом методе, или по поглощению инфракрасного излучения – в инфракрасных газоанализаторах, имеют то преимущество, что значительно сокращают затраты времени при серийных определениях. Однако все эти методы не прямые, поскольку требуют регулярного контроля с применением градуировочных газовых смесей, содержащих известные концентрации CO_2 . Кроме того, приборное оформление этих методов довольно дорогое, поэтому их нельзя отнести к простым.

В настоящей работе предлагается химический метод определения CO_2 в воздухе, который отличается от перечисленных выше низкими затратами и простотой исполнения, не уступая им в точности. Метод основан на фиксации точки эквивалентности при нейтрализации водного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержащимся в воздухе CO_2 с помощью измерения электропроводности раствора. Точная фиксация точки эквивалентности в данном случае обусловлена тем, что CO_2 взаимодействует с

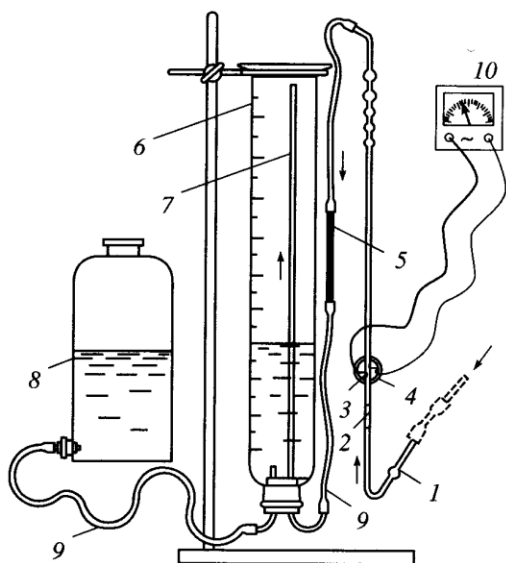
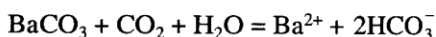
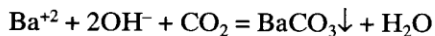


Рис. 1. Прибор для определения CO_2 в воздухе. 1 – сорбционная трубка; 2 – аликвота раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 3 – платиновые электроды; 4 – ребра жесткости; 5 – стеклянный капилляр; 6 – мерный цилиндр; 7 – стеклянная трубка внутри цилиндра; 8 – склянка для уравновешивания давления; 9 – шланги из красной резины; 10 – кондуктометр. Стрелками указано движение анализируемого воздуха в приборе.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ в двух последовательно протекающих реакциях [9]:



Из уравнений реакций следует, что на первом этапе поглощения CO_2 вследствие формирования осадка карбоната бария из раствора удаляются ионы бария и гидроксила, что приводит к падению электропроводности раствора. На втором этапе, по мере превращения осадка BaCO_3 в $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ и диссоциации последнего на ионы Ba^{2+} и HCO_3^- электропроводность раствора возрастает. Следовательно, минимальная электропроводность будет наблюдаться при достижении точки эквивалентности между количеством поглощенного CO_2 и исходным количеством катионов Ba^{2+} в растворе. Очевидно, что эту точку легко фиксировать измерением электропроводности раствора, и определять тем самым количество CO_2 , расходуемого на образование BaCO_3 . При этом высокая начальная концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе и большое сродство остатка угольной кислоты к катиону Ba^{2+} обеспечивают полное улавливание низких концентраций CO_2 из возду-

ха. Все это позволяет разработать одноступенчатый метод определения CO_2 в воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прибор и методика. Для реализации метода был разработан прибор, который обеспечил одновременное решение трех задач: 1) полную поглощения CO_2 из воздуха раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 2) измерение объема воздуха, пропускаемого через раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и 3) измерение электропроводности раствора. Как видно из рис. 1, устройство прибора предельно простое. Он может быть собран практически в любой лаборатории, где имеется опыт работы с лабораторным стеклом.

Центральной частью прибора служит трубка, выполненная из стекла (внутренний диаметр 2.5–3.5 мм), в которой сорбируется CO_2 из воздуха. Нижняя часть трубки загнута и снабжена шаровой полостью так, чтобы в образующееся колено помещался необходимый объем раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (от 40 до 1600 мкл). Верхняя часть – снабжена полостями в виде шариков, ограничивающих выход жидкости за пределы трубки. Диоксид углерода сорбируется на внутренней поверхности трубки, смачиваемой столбиком раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, который перемещается вверх по трубке по мере поступления в нее воздуха. По достижении шаровых полостей в верхней части трубки столбик жидкости расширяется и, превращаясь в пленку, лопается. Освободившаяся жидкость стекает вдоль стенок навстречу поступающему воздуху, создавая эффект поглощения в противотоке. Экспериментально установлено, что трубка длиной 500–700 мм при расходе воздуха 15–20 мл/мин обеспечивает полное поглощение CO_2 . Для ограничения предельной скорости подачи воздуха между сорбционной трубкой и мерным цилиндром вставляли стеклянный капилляр. Длину и диаметр капилляра подбирали опытным путем.

Чтобы исключить влияние выдыхаемого воздуха на концентрацию CO_2 , воздух для анализа забирали не ближе, чем в одном метре от головы экспериментатора. Для этого к нижнему концу сорбционной трубки присоединяли стеклянную или резиновую трубку соответствующей длины.

Электропроводность раствора в трубке измеряли двумя электродами из платиновой проволоки, впаянными в стенки трубки. Для укрепления участка пайки электродов к трубке сверху и снизу от электродов припаивали ребра жесткости в виде двух стеклянных петель. Электропроводность измеряли в верхней свободной от осадка части столбика раствора при выходе его на уровень электродов. Для измерения использовали мостовую схему [10] (мостик Уитстона), работавшую от тока звуковой частоты, генерируемого теле-

фонной сетью, или стандартный кондуктометр фирмы Radelkis, ТУРЕ ОК-102/1.

Объем прошедшего через трубку воздуха измеряли при помощи заполненного водой перевернутого мерного цилиндра (рис. 1). Подвод воздуха из сорбционной трубки в верхнюю часть цилиндра обеспечивали при помощи тонкой стеклянной трубки, пропущенной на всю высоту цилиндра. Поступление воздуха в цилиндр обеспечивалось пониженным давлением внутри цилиндра за счет веса водяного столба. При этом вытесняемая из цилиндра вода собиралась в специальной склянке, соединенной с цилиндром резиновой трубкой.

Объем поступившего в цилиндр воздуха находили как разность значений уровня воды в цилиндре до и после ее вытеснения воздухом, умноженную на коэффициент k , учитывающий объем трубки внутри цилиндра.

$$V_{\text{ц}} = V - Vd^2/D^2 = Vk, \quad (1)$$

где $V_{\text{ц}}$ – истинный объем поступившего в цилиндр воздуха, насыщенного парами воды; V – кажущийся объем поступившего в цилиндр воздуха, измеренный по градуировке цилиндра без учета объема трубки внутри цилиндра; d – внешний диаметр трубки внутри цилиндра; D – внутренний диаметр цилиндра; $k = 1 - d^2/D^2$.

Объем измеряли при выравнивании давления в цилиндре с атмосферным, поднимая склянку до совмещения уровней воды в ней и в цилиндре.

Чтобы исключить влияние колебаний влажности воздуха на результаты измерений, концентрацию CO_2 пересчитывали на сухой воздух. Поскольку относительная влажность воздуха в мерном цилиндре над водой всегда составляет 100%, объем сухого воздуха будет равен разности между объемом влажного воздуха и объемом занимаемым парами воды при температуре измерения. Для вычисления объема сухого воздуха пользовались законом Бойля-Мариотта, согласно которому для паров воды при постоянной температуре можно записать равенство:

$$(V_{\text{ц}} - V_{\text{в}})P = V_{\text{ц}}p_{\text{н}},$$

где $V_{\text{в}}$ – объем сухого воздуха в цилиндре без CO_2 ; P – атмосферное давление; $p_{\text{н}}$ – давление насыщенных паров воды.

Преобразуя это равенство, получаем формулу для вычисления объема сухого воздуха в цилиндре, лишенного CO_2 :

$$V_{\text{в}} = V_{\text{ц}}(1 - p_{\text{н}}/P) = V_{\text{ц}}h, \quad (2)$$

где $h = 1 - p_{\text{н}}/P$.

Давление насыщенных паров воды $p_{\text{н}}$, находили по справочнику [11]. В интервале от 20 до 30°C величина $p_{\text{н}}$ меняется от 0.024 до 0.043 атм.

Подставляя в формулу (2) значение $V_{\text{ц}}$ из формулы (1) получаем выражение для вычисления $V_{\text{в}}$:

$$V_{\text{в}} = Vkh. \quad (3)$$

Точная формула для вычисления экспериментально обнаруживаемой концентрации CO_2 в объемных процентах, пересчитанной на сухой воздух, выводилась из следующего отношения:

$$c = 100V_{\text{CO}_2}/(V_{\text{в}} + V_{\text{CO}_2}) = 100/(V_{\text{в}}/V_{\text{CO}_2} + 1), \quad (4)$$

где c – экспериментально обнаруживаемая концентрация CO_2 в пересчете на сухой воздух в процентах по объему; V_{CO_2} – объем поглощенного из воздуха CO_2 .

Объем поглощенного CO_2 для данной температуры вычислялся из концентрации и объема раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$V_{\text{CO}_2} = C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} RT/P, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная 0.0821 л атм/моль град; T – абсолютная температура (в градусах шкалы Кельвина); P – атмосферное давление (в атмосферах); $C_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ – исходная концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе (в молях); $V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$ – объем раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, помещаемого в сорбционную трубку (в литрах).

Подставляя значение V_{CO_2} из формулы (5) и значение $V_{\text{в}}$ из формулы (3) в формулу (4), получаем выражение (6) для точного вычисления объемных процентов CO_2 в сухом воздухе исходя из объема воздуха, вытеснившего воду из цилиндра, измеренного по градуировке цилиндра (1):

$$c = 100/(PVkh/(RTC_{\text{Ba}(\text{OH})_2} V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}) + 1). \quad (6)$$

В том случае, когда концентрация CO_2 в воздухе не превышает 0.1% v/v, различием в объемах воздуха с CO_2 и без него в вычислениях можно пренебречь. В результате отношение (4) упрощается:

$$c \approx 100V_{\text{CO}_2}/V_{\text{в}}. \quad (7)$$

Подставляя в отношение (7) значения V_{CO_2} из формулы (5) и значение $V_{\text{в}}$ из формулы (3), получаем упрощенную формулу для приближенного вычисления объемных процентов CO_2 в сухом воздухе:

$$c = 100C_{\text{Ba}(\text{OH})_2} V_{\text{Ba}(\text{OH})_2} RT/(PVkh). \quad (8)$$

Приготовление градуировочной смеси с переменной концентрацией CO_2 . Чтобы оценить точность метода при различных концентрациях CO_2 в воздухе, необходимо иметь стандартные градуировочные смеси. Однако коммерчески доступные смеси не обладают необходимой точностью. Так,

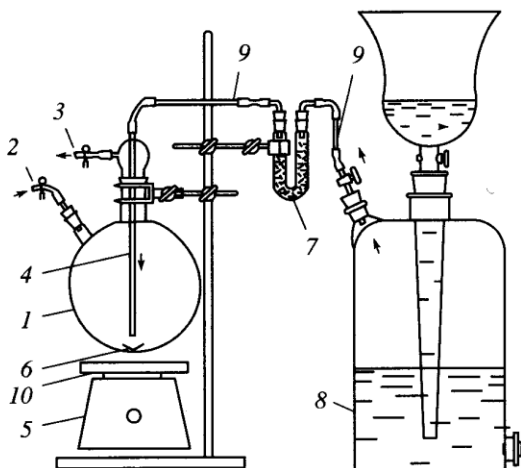


Рис. 2. Устройство для приготовления градуировочной смеси с переменной концентрацией CO_2 . 1 – смешивательная колба; 2 – штуцер для подачи начальной порции CO_2 ; 3 – штуцер вывода переменной концентрации CO_2 ; 4 – трубка ввода в колбу сухого воздуха, очищенного от CO_2 ; 5 – магнитная мешалка; 6 – вращающаяся пластинка из жести; 7 – U-образная трубка с безводным хлористым кальцием; 8 – газометр с 5%-м раствором KOH; 9 – соединительные трубки из стекла; 10 – теплоизолирующий экран из пенопласта. Стрелками указаны первоначальная загрузка CO_2 и движение воздуха в устройстве.

градуировочные смеси, по которым настраиваются CO_2 -анализаторы, выпускаемые отечественной фирмой “Практик-НЦ”, представляют собой смесь CO_2 и азота, допустимая погрешность концентрации CO_2 в которой составляет $\pm 0.01\%$ от общего объема смеси (Госреестр № 3795-87). Учитывая, что нормальная концентрация CO_2 в атмосфере составляет около 0.03% , следует признать, что стандартные градуировочные смеси не обладают достаточной точностью для их использования при определении CO_2 в атмосфере.

В связи с этим мы разработали собственный способ проверки предлагаемого метода. Особенность этого способа состоит в том, что все манипуляции с компонентами смеси осуществляются при атмосферном давлении, поэтому отпадает потребность в использовании для приготовления газовых смесей специального оборудования.

Проблема состоит в том, что газовую смесь с низким содержанием одного из компонентов сложно приготовить с необходимой точностью в сосудах с мягкими стенками из-за трудности измерения объема и заметной проницаемости для газов большинства полимерных материалов [12]. Такие смеси несложно готовить при атмосферном давлении в сосудах с жесткими стенками, но их трудно перемещать к месту реакции без изменения концентрации микрокомпонента. Дело в

том, что вытеснение газовой смеси водными растворами из сосуда с жесткими стенками обычно сопровождается изменением концентрации микрокомпонента из-за его неконтролируемого растворения в вытесняющем растворе.

Обойти перечисленные трудности можно, заменив градуировочные смеси с постоянной концентрации CO_2 на смеси с концентрацией, меняющейся по обратному экспоненциальному закону. Такие смеси просто приготовить с требуемой точностью и легко рассчитать теоретически. Формирование потока воздуха с экспоненциальной зависимостью концентрации CO_2 от объема пропущенного воздуха осуществляли примерно так же, как формируют экспоненциальный градиент концентрации соли в элюирующем растворе в хроматографии [13]. Для этого через круглодонную колбу (рис. 2) с известной концентрацией CO_2 пропускали очищенный от CO_2 воздух. По мере поступления в колбу очищенного воздуха он перемешивается с ее содержимым, постепенно разбавляет его и, как будет показано ниже, концентрация CO_2 при этом на выходе падает в соответствии с обратной экспоненциальной зависимостью от пропускаемого объема.

Для вывода теоретической зависимости концентрации CO_2 от объема пропущенного воздуха использовали дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс. Если на вход колбы объемом V_k с некоторой изменяющейся концентрацией $\text{CO}_2 - c'$ подавать очищенный от CO_2 воздух при перемешивании содержимого колбы, как показано на рис. 2, то количество CO_2 на выходе из колбы в бесконечно малом объеме смеси dV_c будет выражаться произведением $c'dV_c$, а бесконечно малая убыль CO_2 в самой колбе – произведением $-V_k dc'$. В результате может быть записано уравнение:

$$c'dV_c = -V_k dc'. \quad (9)$$

Интегрируя уравнение (9) при начальных условиях $V_c = 0, c' = c'_0$, получим следующую зависимость c' от V_c :

$$\ln c' = -V_c/V_k + \ln c'_0. \quad (10)$$

Ввиду того, что в мерном цилиндре измеряются объемы насыщенного влагой воздуха после удаления из него CO_2 в адсорбционной трубке, полный объем V_c следует вычислять как сумму объема воздуха в цилиндре, пересчитанного на сухой воздух по формуле (3), и объема поглощенного CO_2 :

$$V_c = V_b + V_{\text{CO}_2}, \quad (11)$$

где V_b – объем воздуха в цилиндре, пересчитанного на сухой воздух; V_{CO_2} – объем поглощенного CO_2 .

Поскольку $V_{CO_2} = V_c c' / 100$, то подставляя его в выражение (11) и преобразуя последнее, получим для V_c следующее значение:

$$V_c = V_b / (1 - c' / 100). \quad (12)$$

Подставляя значение V_c в уравнение (10) и преобразуя его, получаем выражение для концентрации $CO_2 - c'$ как функции от его начальной концентрации в колбе $- c'_0$, деленной на экспоненту выражения, включающего объем сухого воздуха $- V_b$, объем колбы $- V_k$ и искомой концентрации $- c'$:

$$c' = c'_0 / \exp V_b / [V_k (1 - c' / 100)]. \quad (13)$$

При низких концентрациях CO_2 в воздухе, например ниже 0.1%, значением c' в правой части уравнения (13) можно пренебречь, в результате чего оно приобретает более простой вид:

$$c' = c'_0 / \exp(V_b / V_k). \quad (14)$$

Подставляя в формулу (14) значение V_b согласно выражению (3), получаем формулу для вычисления концентрации CO_2 в сухом воздухе, исходя из кажущегося значения объема насыщенного влагой воздуха, измеряемого по градуировке цилиндра:

$$c' = c'_0 / \exp(V_k h / V_k). \quad (15)$$

Графическая форма зависимости (15) представлена на рис. 3. Согласно рисунку, объемы CO_2 в выходящих из колбы порциях градуировочной смеси определяются фрагментами площади под кривой, ограниченными значениями объемов смеси на горизонтальной оси: $V_0, V_1, V_2, V_3, \dots, V_n, V_{n+1}, \dots$ и т.д. Объемы CO_2 могут быть вычислены теоретически интегрированием выражения (15) в соответствующих пределах или найдены экспериментально методом, описанным в предыдущем разделе. При делении объемов CO_2 на объемы вышедших из колбы порций градуировочной смеси получаются средние концентрации CO_2 в объемах, выражаемых разностями объемов, соответствующих пределам интегрирования отрезков кривой. Сравнение теоретических средних концентраций объемов CO_2 с найденными экспериментально позволяет оценить точность предлагаемого метода. Экспоненциальная зависимость концентрации CO_2 от пропускаемого объема градуировочной смеси предполагает значительное изменение средних концентраций CO_2 при переходе от фрагмента к фрагменту площади под кривой. Это было использовано для оценки точности метода в широком диапазоне концентраций CO_2 .

Формулу для теоретического вычисления средних концентраций CO_2 в порциях выходящего из колбы воздуха можно получить не только интегрированием выражения (15) по объему с последующим делением результата интегрирования на

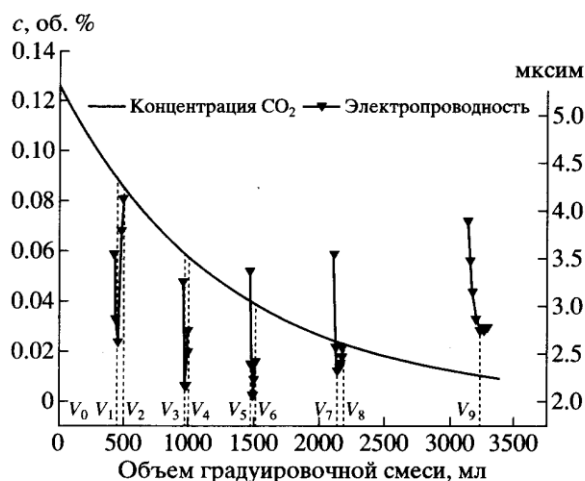


Рис. 3. Кривые изменения электропроводности аликвот раствора гидроксида бария в процессе их титрования в сорбционной трубке градуировочной смесью воздуха с концентрацией CO_2 , убывающей по обратной экспоненциальной зависимости.

объем вышедшей порции воздуха, но и более простым способом. А именно, среднюю концентрацию CO_2 можно вычислить как произведение объема колбы $- V_k$ на разность между начальной $- c'_n$ и конечной $- c'_{n+1}$ концентрациями CO_2 в колбе, деленное на объем вышедшей из колбы порции сухого воздуха. Этот объем определяется как разность конечного и начального объемов воздуха, измеренных по градуировке цилиндра, помноженная на коэффициенты, учитывающие объем трубки в цилиндре и влажность воздуха в соответствии с формулой (3):

$$(V_{n+1} - V_n)kh.$$

В результате для вычисления средней концентрации CO_2 получается следующая формула:

$$c'_{cp} = (c'_n - c'_{n+1}) V_k / (V_{n+1} - V_n) kh. \quad (16)$$

Подставляя в уравнение (16) значения c'_n и c'_{n+1} , вычисляемые по формуле (15), и учитывая, что $c'_0 = 100 V'_{CO_2} / V_k$, где V'_{CO_2} — начальный объем вводимого в колбу CO_2 , получим развернутую формулу для теоретического вычисления средней концентрации CO_2 в порциях воздуха, пропущенных через сорбционную трубку:

$$c'_{cp} = 100 V'_{CO_2} [\exp(-V_n kh / V_k) - \exp(-V_{n+1} kh / V_k)] / [(V_{n+1} - V_n) kh] \quad (17)$$

Для более точного вычисления средних теоретических концентраций CO_2 в пределах интегри-

рования V_n и V_{n+1} сначала находили значения c'_n и c'_{n+1} по приближенной формуле (15), а затем значения V_n и V_{n+1} в формуле (17) делили соответственно на $1 - c'_n/100$ и $1 - c'_{n+1}/100$, согласно формуле (12). В результате формула для вычисления точных значений средних теоретических концентраций CO_2 приобретает вид:

$$c'_{\text{cp}} = 100V'_{\text{CO}_2} \{ \exp[-V_n kh / (V_k(1 - c'_n/100))] - \exp[-V_{n+1} kh / (V_k(1 - c'_{n+1}/100))] \} / \{ [V_{n+1}/(1 - c'_{n+1}/100) - V_n/(1 - c'_n/100)] kh \} \quad (18)$$

Соответственно, для вычисления средних экспериментальных значений концентраций $\text{CO}_2 - c_{\text{cp}}$, полученных на основании данных по титрованию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ градуировочной смесью в сорбционной трубке, значения V в формулах (6) и (8) должны быть заменены на разность $V_{n+1} - V_n$.

Реактивы и условия определений. Для поглощения CO_2 использовали близкий к насыщенному раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$, приготовленный из отечественного реактива квалификации х.ч. и отфильтрованный от примесей BaCO_3 . Точную концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе определяли титрованием стандартными растворами соляной или серной кислот с фиксацией точки эквивалентности на потенциометре. Раствор хранили в герметично закрытой колбе. При определении CO_2 точный объем раствора отбирали градуированной пипеткой или шприцем фирмы Hamilton и помещали в нижнее колено сорбционной трубки. После этого его разбавляли до необходимого объема водой, но так, чтобы концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ не выходила за пределы 0.1–0.02 М.

Исходный CO_2 для приготовления смеси воздуха с начальной концентрацией $\text{CO}_2 - c'_0$ в колбе получали нейтрализацией пищевого гидрокарбоната натрия 30%-м раствором серной кислоты непосредственно в газометре. Содержание примесных газов в исходном CO_2 определяли, помещая открытый конец заполненной им пипетки в концентрированный раствор едкого калия (20–30%). При этом раствор едкого калия поднимался в пипетке до полного поглощения CO_2 . По достижению равновесия свободный от щелочи объем пипетки указывал на содержание нейтральных примесных газов. Оно обычно не выходило за пределы 0.5–5%. На основании полученных данных вычисляли истинный объем введенного в систему $\text{CO}_2 - V'_{\text{CO}_2}$. Исходный CO_2 вводили с необходимыми предосторожностями в смесительную колбу устройства для приготовления градуировочной смеси при помощи градуированного медицинского шприца. Объем колбы определяли по разности ее веса до и после заполнения водой. Чтобы уменьшить

сорбцию CO_2 и воды стенками колбы, внутреннюю поверхность колбы обрабатывали 1%-м раствором диметилдихлорсилана в бензоле, затем высушивали в сушильном шкафу, повторно промывали дистиллированной водой и снова высушивали в течение суток. Для удаления следов CO_2 колбу вакуумировали перед заполнением очищенным от CO_2 воздухом.

Свободный от CO_2 воздух готовили, выдерживая атмосферный воздух в газометре над 5%-м раствором КОН ч. д. а. не менее часа. С целью освобождения воздуха от паров воды на выходе из газометра его пропускали через U-образную трубку, заполненную безводным CaCl_2 . Для использования в опытах воздух вытесняли из газометра заполнением последнего через воронку 1%-м раствором КОН.

Чтобы гарантировать полноту поглощения CO_2 в сорбционной трубке и тем самым исключить ошибку при определении его концентрации, скорость пропускания воздуха через систему на начальных этапах ограничивали пределом 20 мл/мин, а в точке эквивалентности снижали до минимума (<1 мл/мин). Понижения скорости пропускания газа до нужных значений по мере приближения к точке эквивалентности достигали перемещением уравновешивающей склянки по высоте, приближая уровень воды в ней к уровню воды в мерном цилиндре, соответствующему окончанию реакции.

Вычисления и построение графиков осуществляли при помощи программы Origin.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены пять кривых зависимости электропроводности раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ от объема пропущенной через сорбционную трубку градуировочной смеси с меняющейся по обратной экспоненте концентрацией CO_2 .

Из формы кривых видно, что по мере увеличения объема градуировочной смеси электропроводность раствора падает, достигая минимума в точке эквивалентности поглощенного CO_2 количеству $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в трубке. Дальнейшее поглощение CO_2 приводит к растворению образовавшегося BaCO_3 с образованием ионов Ba^{2+} и гидрокарбоната. В результате чего электропроводность раствора начинает повышаться.

Объемы пропущенной через сорбционную трубку градуировочной смеси, соответствующие точке эквивалентности, определяли по положению минимума на кривых электропроводности.

Для диапазона концентраций от 0.01 до 0.11% экспериментальные и теоретические значения средних концентраций CO_2 в порциях газа вычисляли соответственно по приближенной формуле (8) и по формуле (17) без учета поправки на объем CO_2 . Результаты вычислений приведены в

Таблица 1*. Экспериментальные – c_{cp} и теоретические – c'_{cp} значения средних концентраций CO_2 в порциях градуировочной смеси, определяемые в диапазоне концентрации от 0.01 до 0.11% по объему (см. рис. 4а)

$V_{\text{Ba}(\text{OH})_2}$, мл	V_n , мл	V_{n+1} , мл	c_{cp} , V/V%	c'_{cp} , V/V%	Δ , %
0.100	0	450	0.1095	0.1074	1.6
0.070	500	970	0.0734	0.0742	-0.6
0.050	995	1495	0.0493	0.0512	-1.5
0.040	1513	2146	0.0311	0.0336	-1.9
0.035	2188	3238	0.0164	0.0179	-1.2

*Значения c_{cp} и c'_{cp} в % по объему вычисляли, соответственно, по формулам (8) и (17). При этом $k = 0.993$; $h = 0.966$; $T = 299.2^\circ$; $c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 0.1875 \text{ M}$; $P = 0.974 \text{ атм}$; $V_{\text{к}} = 1320 \text{ мл}$; $V_{\text{CO}_2} = 1.662 \text{ мл}$; $R = 0.0821 \text{ л атм/моль град}$; $V = V_{n+1} - V_n$; $\Delta\% = (c_{\text{cp}} - c'_{\text{cp}})V_{\text{к}}/V_{\text{CO}_2}$.

табл. 1. Для наглядности те же данные представлены в виде графика на рис. 4а. Как следует из табл. 1, расхождения между теоретическими и экспериментально полученными значениями концентраций CO_2 на всем интервале измерений не превышают 2% от исходной заданной концентрации c'_0 . В то же время на рисунке видно, что значения концентраций, вычисленные из экспериментальных данных, хорошо ложатся на теоретическую прямую.

Еще лучше результаты были получены при определении концентраций CO_2 в диапазоне между 0.1 и 0.9%. Средние экспериментальные концентрации вычисляли по точной формуле (6). Средние теоретические концентрации вычисляли по формуле (18) с учетом поправки на объем CO_2 . Как видно из табл. 2, расхождение между экспериментальными и теоретическими данными в этом случае не превышает 1% от исходной задан-

ной концентрации c'_0 . Визуально на рис. 4б это выражается в практически полном совпадении экспериментальных точек с теоретической прямой.

На графиках теоретически вычисленные значения концентраций, опирающиеся на исходные параметры приготовления градуировочной смеси, используются в качестве эталона. Однако наблюдаемые расхождения теоретических и экспериментальных значений с равной вероятностью вносят вклад как погрешности метода, так и погрешности приготовления градуировочной смеси, которые не могут быть отнесены на счет метода. Следовательно, реальная точность определения концентрации CO_2 предлагаемым методом может оказаться выше.

Чувствительность метода оказалась достаточной, чтобы обнаружить проницаемость шлангов из силиконовой резины для атмосферного CO_2 . В результате проникновения CO_2 из воздуха че-

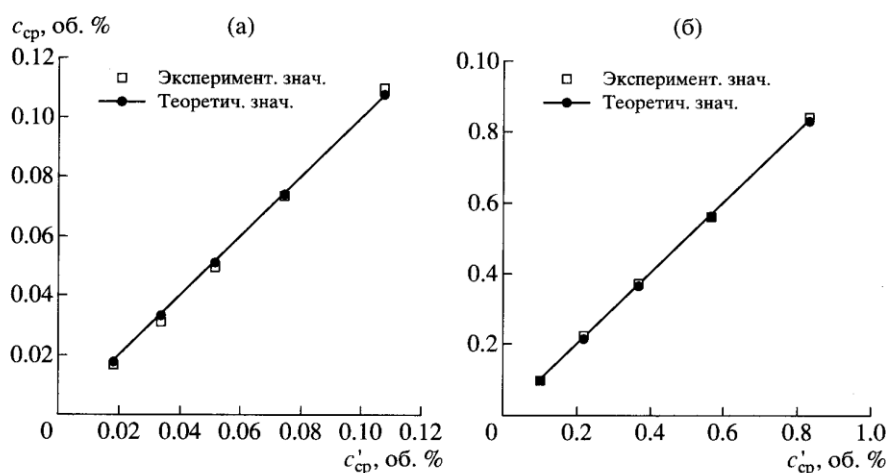


Рис. 4. Сравнение средних экспериментальных значений концентраций CO_2 с теоретическими в порциях градуировочной смеси в диапазонах концентраций: а) от 0.01 до 0.11% по объему (данные из табл. 1) и б) от 0.1 до 0.9% по объему (данные из табл. 2).

Таблица 2.** Экспериментальные – $c_{\text{ср}}$ и теоретические – $c'_{\text{ср}}$ значения средних концентраций CO_2 в порциях градуировочной смеси, определяемые в диапазоне концентрации от 0.1 до 0.9% по объему (см. рис. 4б)

$V_{\text{Ba(OH)}_2}$, мл	V_n , мл	V_{n+1} , мл	c'_n , V/V%	c'_{n+1} , V/V%	$c_{\text{ср}}$, V/V%	$c'_{\text{ср}}$, V/V%	Δ , %
0.817	0	465	0.9852	0.7012	0.8433	0.8342	0.92
0.619	500	1030	0.6835	0.4638	0.5606	0.5650	-0.44
0.462	1060	1655	0.4538	0.2937	0.3728	0.3667	0.61
0.360	1700	2480	0.2841	0.1606	0.2216	0.2160	0.57
0.262	2530	3830	0.1548	0.0598	0.0968	0.0998	-0.30

** Значения c'_n и c'_{n+1} в % по объему вычисляли по формуле (15). Значения $c_{\text{ср}}$ и $c'_{\text{ср}}$ в % по объему вычисляли, соответственно, по формулам (6) и (18). При этом $k=0.993$; $h=0.972$; $T=296.2^\circ$; $c_{\text{Ba(OH)}_2}=0.1875 \text{ M}$; $P=0.984 \text{ атм}$; $V_{\text{к}}=1320 \text{ мл}$; $V'_{\text{CO}_2}=13 \text{ мл}$; $R=0.0821 \text{ л атм/моль град}$; $V=V_{n+1}-V_n$; $\Delta\%=(c_{\text{ср}}-c'_{\text{ср}})V_{\text{к}}/V'_{\text{CO}_2}$.

рез стенки шлангов в систему при концентрациях CO_2 в ней ниже комнатной и удаления CO_2 из системы при его концентрации выше комнатной – график зависимости экспериментальной концентрации CO_2 от теоретической, как видно из рис. 5, существенно отклонялся от теоретической прямой. При достижении равенства между концентрациями CO_2 в системе и в воздухе помещения (0.057% от объема) экспериментальная кривая пересекала теоретическую. Было также показано, что скорость обмена CO_2 с внешней средой растет пропорционально длине силиконового шланга. Замена шлангов на стеклянные трубки и использование стеклянных трубок для соединения шлангов из обычной красной резины позволило ис-

ключить погрешность в определении, вызванную проницаемостью силиконовых шлангов.

В тех случаях, когда не требуется точность, характеризующая относительной погрешностью выше 5%, для определения точки эквивалентности при нейтрализации Ba(OH)_2 в сорбционной трубке вместо измерений электропроводности можно воспользоваться индикатором фенолфталеином. Точность определения CO_2 повышается, если для фиксации изменения цвета индикатора использовать откалиброванный по цвету эталон.

Таким образом, предложенный метод, благодаря его простоте, доступен и может применяться для прямого определения концентраций CO_2 в воздухе во всех случаях, когда требования к точности не превышают 1–2%. Тот факт, что метод дает концентрацию CO_2 , не нуждаясь в настройке по градуировочным смесям, позволяет использовать его для контроля и градуировки инструментальных методов, погрешность которых превышает обозначенные пределы точности. Замена измерений электропроводности при определении точки эквивалентности ее фиксацией по изменению окраски фенолфталеина позволяет широко использовать метод в учебных заведениях для проведения лабораторных работ и в демонстрационных целях.

Авторы выражают благодарность Н.А. Косову и Н.Я. Александрову за техническую помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wood R.A., Keen A.B., Mitchell J.F.B., Gregory J.M. // Nature. 1999. 6736. V. 399. P. 572.
2. Демидов А.В., Мохов Л.А. Ускоренные методы определения в воздухе вредных и парообразных веществ. М.: Медгиз, 1962. 148 с.
3. Лукьянычева В.И., Пономаренко Е.А., Фомичева Н.Г. и др. // Заводск. лаборатория. 2003. Т. 69. № 8. С.17.

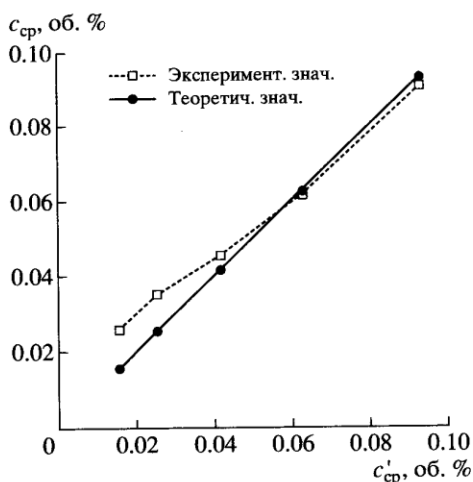


Рис. 5. Расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями средних концентраций CO_2 в порциях градуировочной смеси в результате диффузии CO_2 через стенки соединительных трубок из силиконовой резины.

4. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Т. 4, М.-Л.: Химия, 1967, 920 с.
5. *Hall N.P., Cornelius M.J., Keys A.J.* // *Anal. Biochem.* 1983. V. 132. P. 152.
6. *Forrester R.L., Wataji L.J., Silverman D.A., Pierre K.J.* // *Clin. Chem.* 1976. V. 22. P. 234.
7. *Быховская М.С.* Методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Медицина, 1966. 596 с.
8. *Минх В.А.* Методы гигиенических исследований. М., 1961. 484 с.
9. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1967. 399 с.
10. *Карандеев К.Б.* Методы электрических измерений. М.: Химия, 1974. 152 с.
11. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Т. I, М.-Л.: Химия, 1966. 1072 с.
12. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 269 с.
13. *Жидкостная колончатая хроматография* / Под ред. Дейла Э., Мацека К., Янака Я. М.: Мир, 1978. Т. 1. 554 с.

Simple Chemical Method for the Determination of Carbon Dioxide in Air

A. G. Malygin and V. D. Ponomareva

*Bach Institute of Biochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 33, Moscow, 119071 Russia*

Abstract—A method was proposed for the direct determination of carbon dioxide in air using a sorption tube specially constructed for this purpose. The method is based on measuring the volume of air consumed for the neutralization of a known amount of barium oxide hydrate in the tube by carbon dioxide contained in air. The equivalence point is detected by the minimum electrical conductance of the barium hydroxide solution. To verify the accuracy of the method, a technique based on the use of a calibration mixture of air with the CO₂ concentration varying by the inverse exponential law was developed. The method is suitable for the determination of CO₂ in air in a wide concentration range and for the verification and calibration of indirect methods for the determination of CO₂. With an insignificant decrease in accuracy, the equivalence point can be detected by the change in the color of phenolphthalein. This significantly simplifies the method and allows its wide use in practice, e.g., in laboratory works in environmental science or for the demonstration purposes in educational organizations.