

Н. Д. ТАБАКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ГАЗАХ ВУЛКАНА ШИВЕЛУЧ В 1946—1947 гг. С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОИНДИКАТОРА

Оксись углерода является одним из компонентов в газах многих вулканов. Большинство исследователей, наряду с определением других компонентов газовой составляющей продуктов вулканической деятельности, также изучают и окись углерода.

Все существующие методы определения окиси углерода сводятся либо к непосредственному поглощению его аммиачным раствором однохлористой меди, либо к процессу окисления в углекислый газ, при дробном сожжении над окисью меди, или над иодноватым ангидридом, с последующим поглощением образовавшегося угольного ангидрида раствором едкого калия.

Такой метод определения лежит в основе лабораторных газоанализаторов Гемнеля, Орса, Норзе, Егеря, «ТИ» и др. Он имеет точность в пределах градуировки измерительных бюреток этих приборов, не превышающую на самом чувствительном приборе «ТИ» 0,05. Поэтому эти приборы не могут быть применены, когда требуется определить незначительное содержание отдельных составных частей газа. При необходимости определения более низких концентраций окиси углерода пользуются приборами Гальдана и Реберга, работающих на том же принципе, но образующийся углекислый газ после сожжения окиси углерода определяется титрованием.

Описанные методы являются в лабораториях стационарными и требуют доставки туда отобранных проб газа, что затягивает производство анализов в период экспедиционных работ на 2—3 месяца. Такой длительный срок хранения отобранных проб газа до их исследования делает их неполноценными.

Автор поставил перед собой задачу — в период летних экспедиционных работ 1947 г. провести наблюдение над поведением окиси углерода в газах вулкана Шивелуч.

Для решения этой задачи был избран метод исследования окиси углерода с помощью термоиндикатора, с точностью до 0,002%, сразу же и непосредственно на самом вулкане у места выделения на нем газов.

Возможности применения термоиндикатора в качестве анализатора на окись углерода безусловно велики. Его можно применять в стационарных и полевых лабораториях при исследовании природных и промышленных газов.

### ТЕРМОИНДИКАТОР

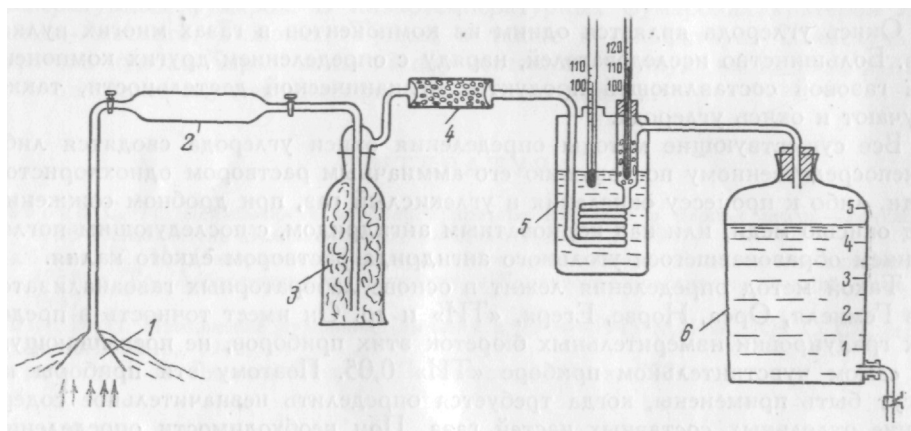
Принцип определения окиси углерода как термоиндикатором, так и другими газоанализаторами заключается в процессе окисления окиси углерода.

Отличительная черта термоиндикатора состоит в том, что: 1) количественное и качественное определение окиси углерода определяется количе-

ством тепловой энергии, выделяющейся в момент окисления; количество выделяемой тепловой энергии является постоянным для данной концентрации окиси углерода и находится в прямой зависимости от ее изменения; 2) чтобы окись углерода окислялась при обыкновенной температуре, в термоиндикаторе в качестве катализатора используется «гопкалит», представляющий собой двуокись марганца и окись меди.

Необходимые условия при производстве анализа заключаются в том, чтобы исследуемый газ поступал в прибор со строго постоянной температурой и был свободен от влаги и газов, отравляющих катализатор или мешающих окислению окиси углерода. Такими газами являются сероводород, сернистый газ, газы органического происхождения и некоторые другие.

Первое условие — постоянство температуры — достигается конструктивной особенностью самого прибора, где газ до окисления проходит по змее-



Фиг. 1. Схема определения СО термоиндикатором.

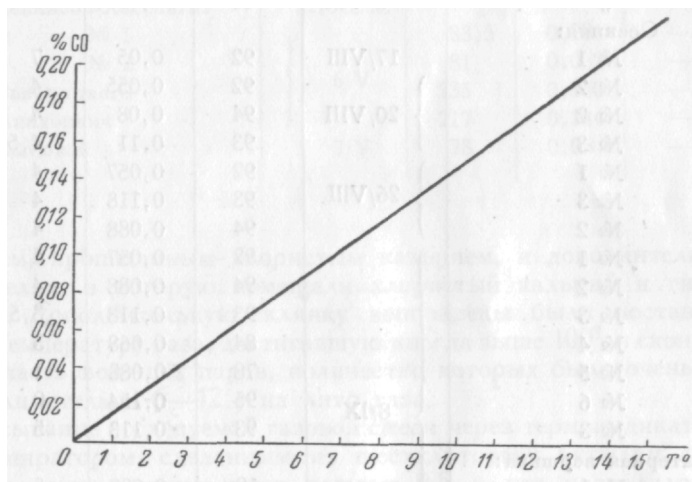
1—воронка; 2—пипетка Зегера; 3—склянка Дрекслея; 4—поглотительная колонка, наполненная силикагелем; 5—термоиндикатор; 6—аспиратор.

вику, помещенному в водяную баню. Освобождение исследуемой смеси газа от компонентов, мешающих определению окиси углерода, происходит в очистительной колонке, в которой помещают соответствующие поглотители. Универсальным поглотителем в термоиндикаторе является силикагель, пропитанный хлористым кальцием.

Устройство термоиндикатора показано на фиг. 1. Прибор смонтирован в деревянном ящике размером 35 X 25 X 20 см. Главной его частью является гопкалитовая камера, сделанная из стекла «пирекс» или из металла. Камера представляет собой водяную баню, имеющую в верхней части два отверстия, через которые в одно наливают воду, в другое устанавливают лабораторный термометр на 100° для контроля температуры воды в камере. Камера помещена в цилиндрическую печь с электронагревом. Внутри камеры установлен змеевик, соединенный одним концом с гопкалитовой гильзой. Через большое отверстие в гопкалитовой гильзе наполняют гранулированный гопкалит и устанавливают лабораторный термометр на 150°, или в более совершенных приборах—термобатарейю из медно-константановых термопар. В верхней части гильзы имеет сбоку трубку, которая соединяется с реометром, контролирующим скорость просасывания испытуемого газа через прибор. Скорость просасывания газа через термоиндикатор должна быть около 3 л/мин.

Просасывание исследуемого газа через термоиндикатор производится воздуходувкой конструкции Московского нефтяного института, малого размера, или вентиляционным насосом малого габарита. Скорость просачивания газа регулируется винтовым зажимом, поставленным между реометром и насосом. Второй конец змеевика, выходящий в верхней части гопкалитовой камеры, соединен с колонкой для очистки исследуемого газа. Колонка сделана из стеклянной трубки диаметром 20—25 мм, длиной 100—110 мм. На обоих концах колонки имеются переходные трубки, диаметром 7—8 мм, для соединения с гопкалитовой камерой и воронкой, через которую засасывается газ. Колонка заполняется силикагелем, пропитанным хлористым кальцием.

Каждый отдельный экземпляр термоиндикатора подвергается градуировке в лаборатории. Для градуировки составляются газовые смеси с различным процентным содержанием окиси углерода, приблизительно от



Фиг. 2. Кривая CO.

0,002% до 1%. Для более точной градуировки в этом диапазоне надо иметь 5—6 газовых смесей. При составлении газовых смесей процентное содержание окиси углерода определяется микрометодом Реберга. Газовые смеси, с заведомо известным процентным содержанием окиси углерода, пропускают через термоиндикатор и отмечают температуру, которая развивается в гопкалитовой гильзе. Получив таких 5—6 точек, составляют график прибора, по оси абсцисс откладывают процентное содержание окиси углерода, по оси ординат — разницу температур в гопкалитовой гильзе до пропускания газовой смеси и в момент прохождения ее через термоиндикатор. График изображен на фиг. 2.

#### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА НА ВУЛКАНЕ ШИВЕЛУЧ

Определение окиси углерода на фумаролах вулкана Шивелуч принципиально не отличается от определения окиси углерода термоиндикатором в любых условиях.

В условиях исследования газов непосредственно на самом вулкане нам пришлось применить прибор в несколько упрощенном виде. Он состоял из металлической гопкалитовой камеры, очистительной колонки, наполненной

Таблица 1

## Анализы окиси углерода термоиндикатором в вулканических газах

№ анализа	Фумаролы	Дата взятия пробы	Температура фумаролы в °С	Содержание СО в объемных проц.	Температура воздуха в °С	Атмосферное давление в мм рт. ст.
Вулкан Шивелуч						
		1947 г.				
1	Южная	31/VII	86	0,02	19	586,0
2	"	2/VIII	86	0,04	17	585,0
3	"	3/VIII	86	0,023	15	585,0
	Осенняя:					
4	№ 1	17/VIII	92	0,05	7	564,0
5	№ 2	} 20/VIII	92	0,055	4	563,0
6	№ 2		94	0,08	4	563,0
7	№ 3	} 26/VIII	93	0,11	4,5	563,0
8	№ 1		92	0,057	4	561,5
9	№ 3		93	0,118	4	561,5
10	№ 2		94	0,088	4	561,5
11	№ 1	} 8/IX	92	0,057	4	565,0
12	№ 2		94	0,088	4	565,0
13	№ 3		93	0,113	3,5	565,0
14	№ 4	} 8/IX	84	0,068	3	565,0
15	№ 5		78	0,088	1	565,0
16	№ 6		95	0,154	0	565,0
17	№ 3		93	0,113	5	565,0
	Кратерная вершина:					
18	№ 1	} 10/IX	18	0,098	5	546,0
19	№ 2		94	0,11	5	546,0
20	№ 3		98	0,08	5	546,5
21	№ 4		96	0,059	5	546,5
	Осенняя:					
22	№ 1	} 10/IX	92	0,056	1	566,0
23	№ 2		94	0,087	1	566,0
24	№ 3		93	0,115	3,5	566,0
25	№ 4		84	0,068	3,5	566,0
26	№ 5		78	0,088	7	566,0
27	№ 6		95	0,155	7	566,0
	Кратерная вершина:					
28	№ 1	} 10/IX	118	0,097	7	547,0
29	№ 2		105	0,11	7	547,0
30	№ 3		98	0,08	7	547,0
31	№ 4		96	0,06	7	547,0
	Каран:					
32	№ 1	5/VIII	76	0,05	9	613,0
33	№ 2	6/VIII	72	0,05	—	610,0
34	№ 1	} 20/IX	76	0,05	1	627,0
35	№ 2		92	0,128	—	627,0
36	№ 3		96	0,23	—	627,0
37	№ 4		84	0,008	—	627,0

Таблица 1 (продолжение)

№ анализа	Фумаролы	Дата взятия пробы	Температура фумаролы в °С	Содержание СО в объемных проц.	Температура воздуха в °С	Атмосферное давление в мм рт. ст.
38	№ 1	} 5/IX	76	0,05	—	635,0
39	№ 2		92	0,123	—	635,0
40	№ 3		96	0,233	—	635,0
41	№ 4		84	0,008	—	635,0
Ключевской вулкан						
	Левинсон-Лессинга:	1948 г.				
42	№ 1	} 6/V	83,5	0,286	—	—
43	№ 2		81	0,062	—	—
44	Заварицкого	} 7/V	235	0,140	—	—
45	Апахончич		217	0,144	—	—
46	Билюкай		78	0,05	—	—

силикагелем, пропитанным хлористым кальцием, и дополнительной склянки «дрекселя», в которую помещали хлористый кальций и гигроскопическую вату. Дополнительную склянку вынуждены были поставить, чтобы охладить температуру газа, достигавшую иногда выше 100°, и сконденсировать большую часть водяных паров, количество которых было очень значительное, приблизительно 6—12 г на литр газа.

Просасывание исследуемой газовой смеси через термоиндикатор производилось аспиратором, сделанным из шестилитровой бутылки с тубулусом. Аспиратор имел деления через каждые 0,5 л, что позволяло нам также с его помощью контролировать количество и скорость просасывания газа через термоиндикатор.

Упрощение в приборе при определении окиси углерода на вулкане вместе с тем явилось и оригинальной стороной его, так как нагрев воды до постоянной температуры в гопкалитовой камере осуществлялся вулканическим теплом. Для этого выбирали место на фумароле, удобное при установке камеры с температурой около 100°, делали небольшое углубление, куда спускали камеру и слегка засыпали ее пеплом. Постоянная температура достигалась обычно через 10—15 мин. Воронку, сделанную из белой жести, через которую засасывался газ, прилаживали к месту выделения вулканических газов так, чтобы был по возможности исключен подсос воздуха со стороны. Это достигалось углублением воронки в трещину, с последующей уплотненной засыпкой пеплом. К воронке последовательно присоединяли склянку дрекселя, очистительную колонку и гопкалитовую камеру. В аспиратор наливали воду.

Когда все приготовления были окончены и проверены и когда температура в гопкалитовом патроне устанавливалась постоянной, делали записи показания термометров в гопкалитовой камере и патроне, после чего начинали определять окись углерода. Для этого освобождали винтовой зажим, установленный на тубусе аспиратора. Вода, вытекающая из аспиратора, создает разрежение и тем самым обеспечивает просос газовой смеси через прибор. Обычно через прибор пропусклось 12—15 л газа. Пополнение аспиратора

водой вынуждало приостанавливать просос газа. Вся операция пополнения аспиратора требовала 15—20 сек., что не влияло на ход анализа.

Если окись углерода присутствует в газовой смеси, то температура в гопкалитовом патроне начинает возрастать и после просасывания 5—6 л останавливается, удерживаясь в период всего времени просасывания газа. Снова делается запись показания термометра в гопкалитовом патроне, и на этом определение считается законченным. Дальше высчитывается разница показания термометра до и в момент просасывания газовой смеси через термоиндикатор, и по графику устанавливается процентное содержание окиси углерода.

Весь ход анализа, вместе с установкой прибора, требует 15—20 мин.

На вулкане Шивелуч с 25 июля по 23 сентября 1947 г. было произведено наблюдение за окисью углерода в вулканических газах на фумаролах, расположенных на различных высотах, в разных местах вулкана Шивелуч: на кратерной вершине и на агломератовом потоке нового (1946—1947 гг.) купола. Всего было проделано более 40 определений. Результаты анализов даны в таблице 1.

---