

METHODE D'ANALYSE DEBITMETRIQUE APPLIQUEE A L'ETUDE  
DE REACTIONS DE LA FORME SOLIDE 1  $\rightleftharpoons$  SOLIDE 2 + GAZ,  
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

A. M. MARTRE,\* P. POUILLEN\* et R. AUMONT\*\*

*\*Laboratoire de Thermodynamique, Centre Scientifique et Polytechnique  
de l'Université Paris-Nord, Saint-Denis,*

*\*\*Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue, France*

(Reçu le 12 Juillet, 1972)

An experimental device based on the measurement of gas flow rate is described, to which a DTA apparatus can be attached. The method is suited to the investigation of reactions of the type  $\text{Solid}_1 \rightleftharpoons \text{Solid}_2 + \text{gas}$ , in the temperature interval up to 900°C and at pressures up to 150 bar. The principle of the measurements is given, as well as the working conditions of an experimental device constructed specially to study the thermal decomposition of  $\text{CdCO}_3$  in a  $\text{CO}_2$  atmosphere.

This sensitive and accurate method enables quantitative results to be obtained.

Nous décrivons une méthode d'étude de réactions de la forme Solide 1  $\rightleftharpoons$  → Solide 2 + gaz, à partir de la détection du débit gazeux en fonction de la température et de la pression.

L'appareil de mesure est un débitmètre (réf. U 70) dont le seuil de détection est de l'ordre du  $\text{cm}^3/\text{h}$  et la limite d'utilisation en pression de 150 bar; il est commercialisé par la Société SETARAM. La mise au point de l'ensemble de l'installation a été faite en vue de son application à l'étude de la décomposition thermique de carbonates en fonction de la pression de gaz carbonique mais la méthode peut également s'appliquer à d'autres réactions.

### I. Principe de fonctionnement du débitmètre

L'élément sensible du débitmètre est constitué par un ensemble de deux enroulements électriques résistants bobinés sur un tube métallique de quelques millimètres de diamètre, parcouru par le courant gazeux. Ces enroulements produisent un échauffement du tube et constituent deux des branches d'un pont de Wheatstone équilibré en l'absence de débit. L'existence d'un débit gazeux modifiant la loi de répartition de la température dans le tube se traduit par un déséquilibre du pont. La tension de déséquilibre, dans certaines limites de débit, est proportionnelle à la quantité de gaz qui a traversé l'appareil et à sa chaleur massique. (Lorsque des volumes de gaz seront indiqués dans la suite du texte, ils seront toujours exprimés en volumes ramenés à la pression de 1 atmosphère.)

L'inversion du sens de parcours du gaz dans le tube provoque une inversion du signal électrique et rend possible l'étude d'une réaction qui s'accompagne soit d'une absorption soit d'un dégagement d'une phase gazeuse, sans aucune intervention sur l'installation.

## II. Analyse de la méthode

Le schéma de principe du dispositif est représenté sur la fig.1. Deux enceintes  $E_1$  et  $E_2$ , de volumes  $V_1$  et  $V_2$ , sont reliées par l'intermédiaire du débitmètre. L'enceinte  $E_1$  qui contient l'échantillon est placée à l'intérieur d'un four tandis que les autres parties de l'installation sont maintenues à la température ambiante. Pour effectuer une expérience, on chauffe l'enceinte  $E_1$  après avoir établi dans l'appareillage la pression de  $\text{CO}_2$  choisie. (Nous désignerons par «température» la température mesurée dans  $E_1$ , au niveau de l'échantillon, en considérant que c'est également celle du gaz contenu dans l'enceinte.)

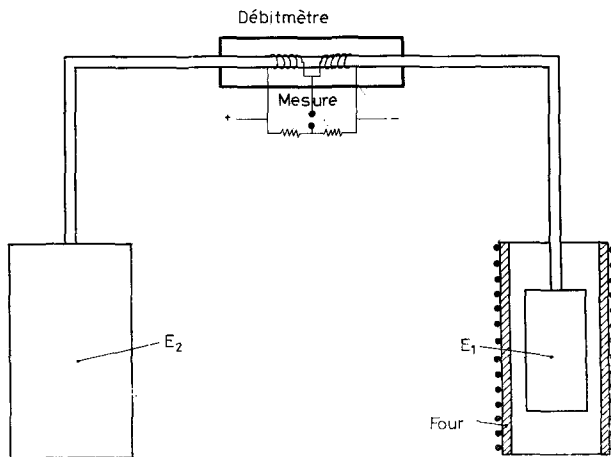


Fig. 1. Schéma de principe

La variation de la température du gaz contenu dans l'enceinte  $E_1$  s'accompagne de deux effets: un transfert de gaz de  $E_1$  vers  $E_2$  et une variation de la pression. Lors de la réaction, le dégagement ou l'absorption de la phase gazeuse provoque un transfert de gaz qui se superpose au précédent ainsi qu'une variation de la pression.

Les volumes respectifs des deux enceintes  $E_1$  et  $E_2$  ainsi que la masse de l'échantillon ont été déterminés après une estimation des ordres de grandeur des débits gazeux et des variations de pression selon leur origine et en tenant compte des considérations suivantes:

- Les variations de pression au cours d'une expérience sont suffisamment faibles pour que l'on puisse admettre que la réaction a lieu à pression constante.
- La quasi totalité de la masse de gaz formé pendant la réaction traverse effectivement le débitmètre.
- Le signal correspondant au transfert du gaz formé pendant la réaction se différencie de celui résultant de la variation de la température de l'enceinte  $E_1$ .

### 1. Analyse des variations de pression

L'augmentation relative de la pression due à l'élévation de la température de l'enceinte  $E_1$ , calculée à partir de la loi des gaz parfaits est:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{1}{\frac{T_0}{T} + \frac{V_2}{V_1}} - \frac{1}{1 + \frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_2}{V_1}}$$

lorsque  $E_1$  est à la température  $T$ ;  $p_0$  étant la pression initiale et  $T_0$  la température initiale de  $E_1$ .

Si l'on choisit  $V_2$  grand devant  $V_1$  (par exemple  $V_2 \geq 100V_1$ ), on obtient la relation approchée

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{V_1}{V_2} \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right). \quad (1)$$

Elle montre qu'à une température  $T$ ,  $\frac{\Delta p}{p_0}$  dépend directement du rapport  $\frac{V_1}{V_2}$ .

L'augmentation relative de pression due au transfert dans  $E_2$  d'une masse  $M$  de gaz est toujours

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{M}{m_2} \quad (2)$$

$m_2$  est la masse de gaz contenue dans  $E_2$  à la pression  $p$ .

Si  $\mathfrak{M}$  est la masse de gaz formé pendant la réaction, la masse qui traverse le débitmètre est égale à  $\mathfrak{M} \left( 1 - \frac{dV_1}{d_0V_2} \right)$ ,  $d_0$  et  $d$  représentant les densités du gaz aux températures  $T_0$  et  $T$  des enceintes  $E_2$  et  $E_1$ . C'est donc cette masse qui intervient dans la relation (2).

Dans le cas particulier envisagé ci-dessus où  $V_2$  est grand devant  $V_1$ , le terme  $\frac{d}{d_0} \frac{V_1}{V_2}$  peut être négligé devant 1,  $\left( \frac{d}{d_0} \right.$  étant toujours  $< 1$ ), on peut admettre alors que la totalité du gaz formé pendant la réaction traverse le débitmètre et la relation (2) devient  $\frac{\Delta p}{p} = \frac{\mathfrak{M}}{m_2}$ .

### 2. Analyse des transferts de gaz à différentes pressions

#### a) Transfert dû à l'élévation de la température du gaz de l'enceinte $E_1$

Nous avons représenté sur la fig. 2, en fonction de la température de  $E_1$  et pour une même valeur de  $V_1$ , à des pressions de 1, 10 et 50 bar, une grandeur exprimée en unités arbitraires, proportionnelle à la masse de gaz qui traverse le débitmètre à chaque instant. Ces courbes ont été tracées pour le gaz carbonique, à partir des

données numériques du volume spécifique en fonction de la température et de la pression (1a). Les courbes 1 et 2, relatives à la pression atmosphérique et à 10 bar, diffèrent peu de celles qui seraient obtenues pour un gaz obéissant à la loi des gaz

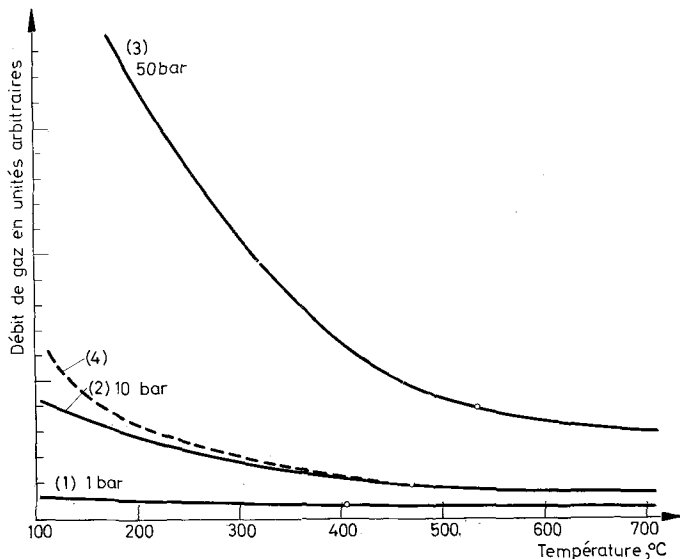


Fig. 2. Transfert de gaz dû à l'élévation de la température de l'enceinte  $E_1$ , aux pressions de 1, 10 et 50 bar

parfaits. La courbe 4 est une réduction, dans le rapport 1/5 de la courbe 3 relative à une pression de 50 bar. On peut considérer qu'elle représente la masse de gaz transféré dans une expérience à 50 bar si le volume de  $V_1$  est cinq fois plus petit que précédemment. On peut remarquer que les courbes 2 et 4 sont pratiquement confondues à température suffisamment élevée.

#### b) *Transfert du gaz formé pendant la réaction*

La masse du gaz formé pendant la réaction ne dépend, quelle que soit la pression, que de la masse de l'échantillon. L'amplitude du signal correspondant au transfert de ce gaz étant liée à chaque instant à la vitesse de la réaction, la forme du pic enregistré est caractéristique de la cinétique globale de la réaction tandis que sa surface rend compte de la quantité de gaz qui a traversé le débitmètre.

### III. Données numériques relatives au dispositif expérimental choisi

Nous avons calculé les ordres de grandeur des variations de pression et des débits de gaz en choisissant pour les volumes  $V_1$  et  $V_2$  respectivement 4 et 1000 cm<sup>3</sup> et en considérant la décomposition du carbonate de cadmium.

### *Variations de pression et transferts de gaz*

Avec ce choix de  $V_1$  et de  $V_2$ , l'augmentation relative de la pression résultant de l'élévation de la température de  $E_1$  est d'environ 0.25% lorsque la température s'élève de 20 à 500° et la fraction de  $\text{CO}_2$  formé lors de la réaction qui ne traverse pas le débitmètre représente moins de 0.4% de la totalité de ce gaz.

Les courbes de la fig. 2 ont montré que la quantité de gaz traversant le débitmètre au cours du chauffage est notablement différente suivant les domaines de pression et de température que l'on considère:

A la pression atmosphérique, dès que la température est supérieure à 100°, les volumes transférés pour une élévation de 100° de la température sont nettement inférieurs à 1  $\text{cm}^3$ . Les débits correspondants, jusqu'à des vitesses de chauffe de 5°/min, restent inférieurs au seuil de détection du débitmètre. Il en résulte une absence quasi totale de dérive du tracé.

A pression plus élevée, volumes de gaz et débits ne peuvent plus être considérés comme négligeables; importants au début du chauffage, ils diminuent progressivement lorsque la température s'élève. Pour une vitesse de chauffe de 2°/min, qui sera le plus souvent utilisée au cours des expériences, le débit est de l'ordre de 2  $\text{cm}^3/\text{h}$  à 10 bar et 10  $\text{cm}^3/\text{h}$  à 50 bar, aux températures correspondant à la décomposition de  $\text{CdCO}_3$  (repérées par  $\circ$  sur les courbes de la fig. 2); il varie peu dans l'intervalle de température pendant lequel s'effectue la décomposition. On peut rappeler que le choix d'un volume plus petit pour  $V_1$  réduirait d'autant le débit observé.

### *Choix de la masse de l'échantillon*

La relation (2), établie au paragraphe précédent, montre que la variation relative de pression due à la décomposition d'une même masse de carbonate est d'autant plus faible que la pression à laquelle s'effectue l'expérience est plus élevée. Ainsi la décomposition de 0.2 g de  $\text{CdCO}_3$  conduit à une augmentation relative de pression de l'ordre de 3% à la pression atmosphérique, 0.3% à 10 bar et 0.04% à 50 bar. La seule incidence de cette variation portant sur la mesure des températures caractéristiques de la décomposition en fonction de la pression, on peut la considérer comme négligeable: en effet, dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire à la pression atmosphérique, l'effet le plus important correspondrait à une augmentation de 0.5° de la température de la fin de la décomposition, la température du début de la décomposition ne se trouvant pas modifiée; il faut remarquer que la sensibilité du débitmètre permet de choisir une masse de carbonate plus petite si l'on veut réduire cette erreur. A pression plus élevée, on peut augmenter considérablement la masse de l'échantillon sans qu'il soit nécessaire de tenir compte de la variation de pression correspondante.

Nous avons généralement effectué des expériences satisfaisantes avec des masses de carbonate de l'ordre de 0.1 g jusqu'à 10 bar et 0.5 g à 50 bar.

#### IV. Appareillage

Le schéma de principe de l'ensemble de l'appareillage est celui déjà indiqué (fig. 1). La réalisation pratique se limite à celle des enceintes  $E_1$  et  $E_2$ .

L'enceinte  $E_2$  est une bouteille du commerce pouvant supporter une pression de 150 bar.

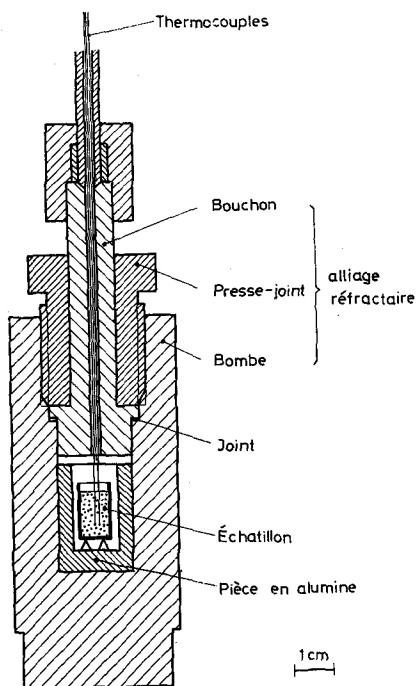


Fig. 3. Détail de l'enceinte expérimentale

L'enceinte  $E_1$  est réalisée en alliage réfractaire PER 2U (Aubert et Duval) pouvant supporter simultanément des températures de 900° et des pressions de 150 bar. Cependant, en atmosphère de  $\text{CO}_2$ , nous n'avons pas dépassé 50 bar pour éviter la liquéfaction du gaz dans toute la partie de l'installation qui est à la température ambiante. Une représentation détaillée de l'enceinte  $E_1$  est donnée sur la fig. 3. Le volume offert au gaz à l'intérieur de cette enceinte peut être ajusté par le choix de la pièce de remplissage en alumine et par celui du creuset, également en alumine, qui contient l'échantillon. Ce volume est généralement un peu inférieur à 4 cm<sup>3</sup>.

Trois thermocouples (type thermocoax) pénètrent dans l'enceinte  $E_1$ . Ils permettent de mesurer la température de l'échantillon et simultanément d'effectuer l'ATD en prenant pour référence la température de la paroi intérieure de l'enceinte

en un point de l'axe de symétrie de celle-ci. Au cours du chauffage, assuré par une programmation linéaire de la température du four, on enregistre en fonction du temps: la température, la courbe d'ATD et le signal délivré par le débitmètre.

### V. Résultats

Les fig. 4 et 5 reproduisent trois diagrammes correspondant au chauffage d'échantillons de  $\text{CdCO}_3$ , à la vitesse de  $2^\circ/\text{min}$ .

Ces diagrammes sont présentés ici seulement à titre d'exemples de courbes de débitmétrie. Un exposé détaillé des résultats relatifs à l'étude de la réaction

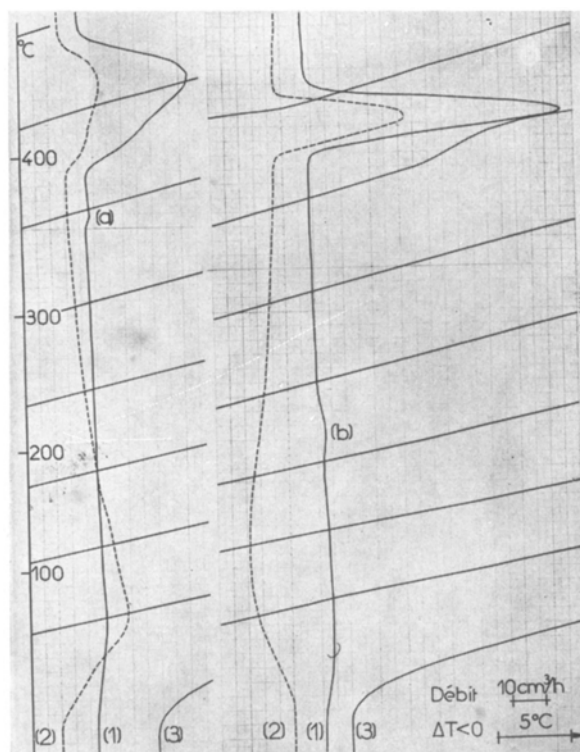


Fig. 4. Diagrammes d'analyse débitométrique et d'ATD simultanées de deux échantillons de  $\text{CdCO}_3$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 1$  bar

$\text{CdCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{CO}_2$ , sous pression de  $\text{CO}_2$  jusqu'à 50 bar, obtenus par cette méthode, sera publié ultérieurement. Ces résultats compléteront ceux qui ont déjà été obtenus en ATD jusqu'à 10 bar [2].

Sur les trois diagrammes, la courbe (1) représente le débit, la courbe (2) est celle d'ATD et la courbe (3) représente la température. Cette dernière grandeur,

mesurée avec un thermocouple chromel-alumel est enregistrée par tranches successives de 2.5 mV correspondant à une élancement de 25 cm sur le papier diagramme, ce qui entraîne une présentation discontinue du tracé. Pour en faciliter la lecture, cette grandeur a été reportée sur l'axe des temps.

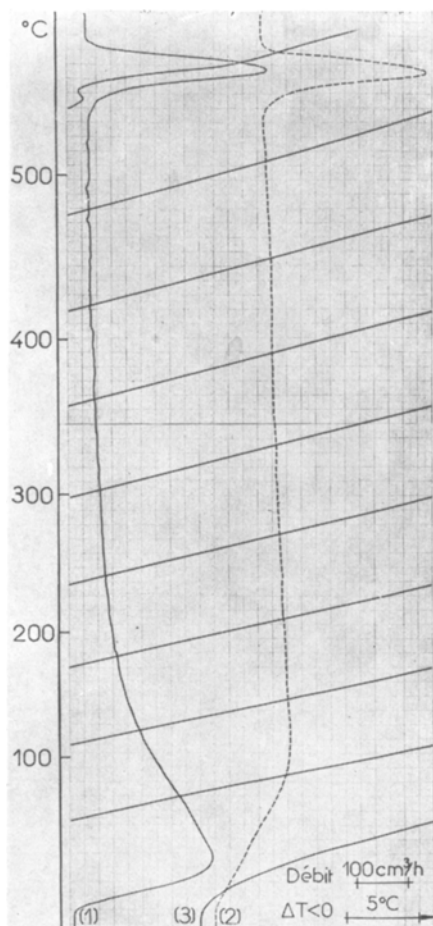


Fig. 5. Diagramme d'analyse débitmétrique et d'ATD simultanées de  $\text{CdCO}_3$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 50$  bar

Les diagrammes de la fig. 4 ont été obtenus à la pression atmosphérique, sur deux échantillons différents de masse 0.1 g. Ils permettent de déceler sur les courbes (1) deux effets très faibles (a) et (b) qui ne sont pas visibles sur les courbes d'ATD correspondantes et ils montrent également deux exemples de décomposition ne présentant pas la même cinétique.



Le diagramme de la fig. 5 a été obtenu sous pression de  $\text{CO}_2$  à 50 bar, sur un échantillon d'une masse de 0.5 g. Dans cette expérience, la sensibilité utilisée pour enregistrer la courbe de débit est environ huit fois plus petite que celle utilisée dans les deux exemples précédents. On peut constater que la délimitation de la surface du pic de décomposition s'effectue sans ambiguïté bien que le débit dû à l'élévation de la température du gaz contenu dans  $E_1$  soit important au début du chauffage.

Plusieurs séries d'expériences ont été effectuées pour tester la reproductibilité des résultats relatifs à la décomposition de  $\text{CdCO}_3$ . Ainsi, à la pression atmosphérique et pour un même carbonate, on a obtenu une valeur moyenne de  $506 \pm 6 \text{ cm}^2$  pour la surface du pic de décomposition rapportée à une masse de 1 g de carbonate.

Cette mesure de surface permet d'accéder à la détermination de la quantité de gaz formé pendant la décomposition si on connaît l'étalonnage de l'appareil ou peut être utilisée à établir cet étalonnage si l'échantillon de carbonate est suffisamment pur.

Dans le cas envisagé ci-dessus, la valeur de  $506 \text{ cm}^2/\text{g}$  correspond à une surface de  $3.90 \text{ cm}^2$  pour  $1 \text{ cm}^3$  de gaz carbonique dégagé. Il est intéressant de comparer cette valeur à celle résultant d'un étalonnage direct du débitmètre par le passage d'un volume connu de gaz.

## VI. Etalonnage du débitmètre

Les débits de gaz carbonique que nous avons le plus généralement observés au cours de la décomposition du carbonate de cadmium à la pression atmosphérique, compte tenu des quantités de produit et des vitesses de chauffe utilisées, ont toujours été inférieurs à 0.15 l/h. (La décomposition de 0.1 g de  $\text{CdCO}_3$  libère environ  $13 \text{ cm}^3$  de  $\text{CO}_2$ .)

La courbe d'étalonnage qui accompagne chaque appareil étant établie pour l'air et pour des débits de gaz compris entre 0 et 10 l/h, il nous a paru nécessaire d'effectuer un étalonnage pour des débits et des volumes de gaz du même ordre que ceux que nous avons utilisés. Ces expériences ont été effectuées uniquement à la pression atmosphérique et pour des volumes de gaz inférieurs à  $25 \text{ cm}^3$ .

D'après le principe de fonctionnement du débitmètre, le coefficient d'étalonnage  $k$ , pour un gaz autre que l'air, peut être déduit de celui obtenu par étalonnage à l'air par la relation

$$k_{\text{gaz}} = k_{\text{air}} \times \frac{C_p \text{ gaz}}{C_p \text{ air}} \quad (3)$$

(dans laquelle  $C_p$  est la chaleur molaire à pression constante) à condition que la chaleur molaire des gaz puisse être considérée comme constante entre la température ambiante et la température à laquelle est effectuée la mesure dans le tube débitométrique qui est environ de  $60^\circ$ .

Entre 20 et 60°, la variation de la chaleur molaire de l'air est de 0.2% mais celle du CO<sub>2</sub> est voisine de 4%. Pour vérifier dans de bonnes conditions la possibilité d'application de la relation ci-dessus nous avons choisi d'utiliser l'argon pour lequel la variation de la chaleur molaire est seulement de 0.03% dans le même intervalle de température. Nous avons donc établi expérimentalement le coefficient d'étalonnage pour ces trois gaz et nous avons ensuite comparé les valeurs expérimentales ainsi obtenues pour l'argon et pour le CO<sub>2</sub> à celles qui résulteraient de l'utilisation de la relation (3).

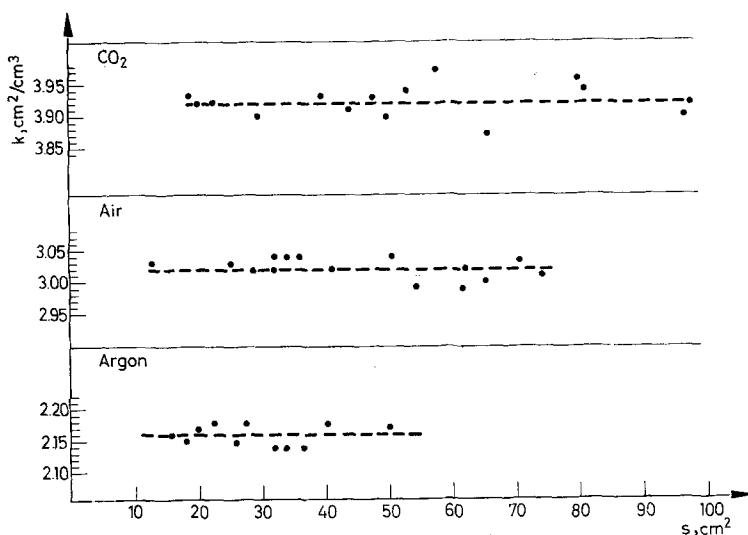


Fig. 6. Coefficient d'étalonnage du débitmètre  $k = s/v$ , pour l'air, le CO<sub>2</sub> et l'argon

Pour cela, nous faisons traverser le débitmètre par une masse de gaz correspondant à un volume  $v$  mesuré à la température de  $20 \pm 1^\circ$ . La mesure de la surface  $s$ , délimitée par le tracé et la ligne de base, permet de calculer le coefficient  $k = s/v$  (coefficient d'étalonnage) exprimé en  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ .

La mesure des volumes, à partir de la différence des lectures des niveaux d'une colonne de mercure, est obtenue avec une précision estimée à  $0.05 \text{ cm}^3$ . En conséquence, nous n'avons pas utilisé de volumes de gaz inférieurs à  $5 \text{ cm}^3$ . En ce qui concerne la mesure des surfaces par planimétrie, elle est effectuée avec une précision de l'ordre de 0.2%.

Afin de s'assurer qu'il n'existe pas de variation de  $k$  en fonction de la quantité de gaz qui traverse le débitmètre, nous avons représenté  $k$  en fonction de cette grandeur. Nous avons choisi la représentation  $k = f(s)$  de préférence à  $k = f(v)$  car la surface qui tient compte de la chaleur molaire du gaz, paraît plus significative de la réponse du débitmètre que le volume du gaz.

Les résultats que nous avons obtenus pour les trois gaz sont représentés fig. 6. Ils montrent que, dans le domaine où nous avons effectué nos mesures, compris entre 5 et 25 cm<sup>3</sup>, la valeur de  $k$  reste constante. La moyenne des résultats conduit à prendre:

$$\text{pour l'air: } k = 3.02 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$\text{pour le CO}_2: k = 3.92 \pm 0.03 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$\text{pour l'argon: } k = 2.16 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{cm}^3.$$

Pour l'argon, le coefficient d'étalonnage calculé à partir de celui de l'air est  $k = 2.15_8 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , en prenant 20.83 et 29.15 joule/mole K pour les chaleurs molaires respectives de ce gaz et de l'air (1b). Ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale.

Dans le cas du CO<sub>2</sub>, la variation de 4% de la chaleur molaire entraîne une incertitude sur la valeur calculée. Nous avons pris, pour faire ce calcul, la valeur moyenne entre 20 et 60° qui est 38.32 joule/mole K (1c). On obtient alors  $k = 3.97 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ . Cette valeur diffère de plus de 1% de celle qui est obtenue par la mesure directe. Si nous considérons maintenant la valeur calculée à partir de la mesure de la surface du pic de décomposition d'un échantillon de CdCO<sub>3</sub> qui est de  $3.90 \pm 0.04 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , cette dernière est plus proche de la valeur obtenue par la mesure directe que de celle obtenue à partir de l'étalonnage à l'air par application de la formule (3). Il semble donc, dans le cas du gaz carbonique, qu'il soit préférable d'utiliser pour les applications, la valeur de  $3.92 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  obtenue par étalonnage expérimental avec ce gaz.

## VII. Conclusion

Les résultats qui ont été exposés montrent qu'un ensemble expérimental simple, associé à un appareil d'analyse débitométrique sensible, permet une étude qualitative et quantitative de réactions mettant en jeu une phase gazeuse.

Cette méthode est caractérisée en particulier par la bonne définition des tracés des courbes débitométriques. Ceci permet l'observation de la cinétique des réactions, la détection d'effets très faibles et, à partir de la mesure de la surface des pics, l'obtention de résultats quantitatifs précis.

## Bibliographie

1. F. DIN, Thermodynamics functions of gases, Butterworth, London, 1962. a) Vol. I. p. 133. b) Vol. II. p. 196 et 45. c) Vol. I. p. 124.
2. A. M. MARTRE, P. POUILLEN et R. AUMONT, J. Thermal Anal., 6 (1974)5.

RÉSUMÉ — Une méthode d'analyse débitométrique à laquelle peut être associée ATD est présentée. Elle s'applique à l'étude de réactions de la forme solide 1  $\rightleftharpoons$  solide 2 + gaz dans des domaines de températures et de pressions jusqu'à 900° et 150 bar.

On décrit le principe de la mesure et les conditions de fonctionnement d'un dispositif expérimental plus particulièrement mis au point pour l'étude de la décomposition thermique de  $\text{CdCO}_3$  en atmosphère de  $\text{CO}_2$ .

Cette méthode sensible et précise permet d'obtenir des résultats quantitatifs.

**ZUSAMMENFASSUNG** — Es wird eine Methode der Strömungsmessungs-Analyse beschrieben, an die DTA angeschlossen werden kann. Sie eignet sich zum Studium von Reaktionen des Typs: Festkörper 1  $\rightleftharpoons$  Festkörper 2 + Gas im Temperatur- und Druckbereich bis zu 900°, bzw. 150 bar.

Das Meßprinzip wird beschrieben, sowie die Betriebsbedingungen einer besonders zum Studium der thermischen Zersetzung von  $\text{CdCO}_3$  in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre entwickelten Versuchsvorrichtung.

Diese empfindliche und genaue Methode ermöglicht quantitative Ergebnisse.

**Резюме** — Описано экспериментальное устройство, основанное на измерении скорости газа, к которому может быть присоединен дериватограф. Метод использован для исследования реакций типа твердый = твердый + газ в области температур до 900° и при давлениях до 150 бар. Приведены принцип измерений и рабочие условия экспериментального устройства, сконструированного специально для изучения термораспада  $\text{CdCO}_3$  в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Методом, являющийся чувствительным и надежным, дает возможность получать количественные результаты.