

## Лекція 5

**Тема.** Класифікація галургійного матеріалу, як об'єкту аналізу, відбір проб.

**Мета.** Ознайомитися з особливостями відбору проб розчинів і солей. Розглянути особливості класифікації галургійного матеріалу.

### План

1. Відбір проб розсолів.
2. Відбір проб солей в озерах.
3. Відбір проб у гірничих виробках.
4. Класифікація галургійного матеріалу.
5. Підготовка проб до аналізу.

### 1. Відбір проб розсолів

Загальні вимоги, які висувають до проб, наступні:

1. Проба повинна точно характеризувати склад того сольового об'єкту (або його частини), з якого вона виявляється (якщо проба береться з озера, басейну). При відборі проби необхідно враховувати всі обставини, які можуть виражати склад або концентрацію розчину: обміління через випаровування та концентрування, розбавлення опадами.

2. При відборі проби слід прийняти заходів, щоб спростити підготовку до аналізу. Розчин, пробу якого потрібно відібрати, може містити в природному стані тверду фазу – кристали солі або водяні частки, або те й інше разом. У таких випадках краще відфільтрувати розчин через сухий фільтр (або вату) на місці під час відбору проб, так як при зберіганні він може виділити додатково тверду фазу і, коли справа дійде до аналізу, буде невідомо, яка частина твердої фази знаходилася в підсумку в обраній пробі, а яка виділяється. Також розчин може містити легко доступні сполуки - сірководень, солі феуму. Співвідношення цих компонентів бажано визначити безпосередньо на місці. Але якщо для цього немає необхідних умов (обладнання, реактивів), то слід, крім загальної проби, відбирати спеціальні проби, обробивши їх відповідними реагентами. Це дозволить в наступному при будь-якому терміні зберігання проб точно встановити вміст легкоокислюючих компонентів у воді (розсолі), яка була в ній в момент вибору проби.

3. Посудина, в яку відбирається загальна чи спеціальна проба, повинна бути чистою, не менш трьох раз споліскуватися тим розчином, який необхідно досліджувати. При наповненні пляшки розчином або водою слід завжди залишати в ній трохи повітря, не доливаючи до корка на 3-4 см. Після відбору проби склянку закупорюють корком, обв'язувати стружкою і при потребі заливають парафіном.

4. Необхідно звернути особливу увагу на достатню повну та чітку документацію проби, яка проводиться за допомогою: а) складання правильної етикетки, написаної простим олівцем (не за допомогою чорнил та друкарської форми) та міцно прикріпленої до пляшки (склянки) і б) записів у польовому журналі. На етикетці пишуть номер проби, назва озера (водойми),

дату відбору проби, а також відзначають, чи були проведені будь-які операції з пробкою при її виборі (фільтрація, фіксація  $H_2S$  та ін.). При відборі спеціальної проби на наклейці відзначають масу пляшки та кількість введеного реагенту. В польовому журналі, крім цих відомостей, вказуються географічне розташування водоймища та його координати, характеристика водойми, місце взяття проби, його характеристика, дані про прозорість та кольори розчину, результати вимірювання температури ропои та повітря, дані про стан дна водойми, наявність опадів періодичних мінералів - солей, час відбору проби, стан погоди, а також детальна характеристика операцій, що супроводжували відбір проб.

## **2. Відбір проб солей в озерах**

Кристалічні тверді фази розчинних солей в океані діляться на нову ділянку, яка може мати вигляд певного складу або окремих кристалів, а також донні відкладення, які можуть бути представлені також пластом (одним або декількома), окремими кристалами та кристалами в мулі.

Середні проби солей відбираються в строгому порядку з супроводжуваними на цей випадок правилами та інструкціями. Проби та зразки новосадки, а також донних солей, відбирають на неглибоких озерах лопатами або ломачами; при глибокому заледенінні солей використовують бурові інструменти або шурфи. Зразок обмотують спочатку в фільтрувальний папір, а потім в щільний папір, окремі зразки, вагою до 0,5 кг, - у скляні банки. Дещо інакше поступають при відборі проб окремих мінералів - солей. У цьому випадку потрібний дуже уважний і досконалий відбір окремих кристалів (частіше під лупою), які промивають ропою і в чистому вигляді упаковують в фільтрувальний папір, а потім в скляні банки або пробірки, останні досить щільно закупорюють. Фільтрувальний папір, що ввібрав у себе розсіл, має призначення для захисту солі від вивітрювання або, навпаки, від розплавлення, а також виключити можливість руйнування кристалів внаслідок тріщини. Відокремлені кристали з мулу вибирають руками, і упаковують у скляні банки.

При відборі проб солей в озерах завжди доводиться мати справу з більшою чи меншою присутністю розсолу, що, звичайно, неможливо тут же на місці повністю відокремити. Тому проби озерних солей відбирають завжди вологими, просоченим розсолом. При відборі проби солі потрібно завжди прагнути, якомога швидше і повніше позбутися від маточного розчину, що просочує сіль. Підсушування вологих проб на повітрі, на сонці, в печі та інше. Якщо розчин стікає, слід брати пробу із солі, з якої, за можливості, більша частина розсолу стекла. З допомогою окремого визначення вмісту води при аналізі проби виявляється співвідношення у твердій та рідкій фазах. Стікаючий з проби розсіл корисно збирати в спеціальну бутилку і аналізувати одночасно з пробкою солі. Знання складу просоченого розчину дозволить точно визначити істинний склад солі. За співвідношенням даних аналізу твердої фази (розрахункових), рідкої фази та об'ємної маси, обчислюють склад солі та ропои в природному стані.

Відбір проб мінеральних солей проводиться з в гірських виробок. Випробовування проводять у відповідності до існуючих правил відбору середніх проб.

### **3. Відбір проб у гірничих виробках**

При обстеженні пласту з метою характеристики середнього складу породи користуються бороздовими пробами; борозда має бути направлена так, щоб вона відповідала істинній потужності пласта чи його частині. Борозда повинна мати певну незмінну ширину і глибину за своєю протяжністю. Вся сіль в борозді повинна бути повністю зібрана. При петрографо-мінералогічному та хіміко-мінералогічному дослідженні відбір проб проводиться відповідно до цілей роботи та характеру соляного складу. Для будь-якої цілі проби, відібрані з основної або гірської породи, слід зберігати у добре закупорених банках або - для великих проб – у запарафінованому папері. Особливу уваги слід звернути на упаковку проб солей, що легко розпливаються або висвітлюються на повітрі. Ці проби необхідно негайно після відбору помістити в скляну тару (пробірки або банки), щільно закрити пробками і запарафінувати. Упаковують проби і в металічні чи олов'яні банки, обгортаючи восковим папером, після чого банки запаюють.

### **4. Класифікація галургійного матеріалу, як об'єкту аналізу**

Хімікам-аналітикам, які працюють в лабораторіях геологорозвідувальних організацій, в лабораторіях галургійного підприємства, які видобувають або переробляють соляну сировину, в інститутах, які досліджують цю сировину і методи переробки, доводиться зустрічатися з різноманітними матеріалами, що поступають на хімічний аналіз. Існує ряд більш-менш вдалих класифікацій галургійного матеріалу, заснованих на ознаках складу, генезису, форми знаходження в природі або за сукупністю зазначених ознак. Не будемо зупинятися на цих класифікаціях, так як в аспекті методики аналізу вони відходять на другий план. Основне значення тут мають ознаки іншого характеру, що визначають методи підготовки речовини до аналізу і методику самого аналізу. З аналітичної точки зору матеріал, який підлягає аналізу, зручно класифікувати за такими типами і видам:

**Тип 1.** Чисті розчини (незалежно від їх походження - природні або отримані в процесі переробки соляної сировини):

- 1- насичені сіллю або близькі до насичення;
- 2- розбавлені.

**Тип 2.** Розчини, що містять тверду фазу у завислому стані у вигляді:

- кристалів солі, захоплених при відборі проби;
- кристалів солі, що виділилися з розчину шляхом охолодження або часткового випаровування;
- нерозчинних частинок (мулів), захоплених при відборі проб;
- нерозчинних сполук, що утворилися з чистого розчину внаслідок реакцій (окиснення, гідролізу, зниження тиску вуглекислого газу і т. д.);

*При правильному відборі проби, збереженні і підготовці до аналізу можливість випаровування повинна бути повністю виключена,*

- твердої фази змішаного характеру.

**Тип 3.** Солі (викопна, озерна, штучно кристалізована):

- які не містять включень рідкої фази в помітних кількостях;
- містять невеликі кількості включень розсолу (міжкристалічного розчину); ропа з зразка не впливає при зберіганні;
- включають значні кількості міжкристалічної ропи, що мимовільно витікає із зразка.

**Тип 4.** Несоляні породи, що мають включення солей або соляного розчину (мули, шлами, соленосних порід різного походження і типу).

## **5. Підготовка проб до аналізу**

Підготовка проб до аналізу має особливо важливе значення в умовах вивчення соляної сировини і продуктів її переробки. Нерідко правильно виконаний аналіз призводить до невірних висновків тільки тому, що не було звернуто достатньої уваги на підготовку проби до аналізу. Так, наприклад, при встановленні складу розсолу можна перед аналізом фільтрувати тверду фазу, якщо є впевненість в тому, що її не було в розсолі при відборі проби. Якщо з солей утворюється рідка фаза і кількість втраченого розсолу встановити неможливо, то не можна робити висновок про валовий склад породи. Таких прикладів можна навести багато. Нижче даються вказівки для підготовки проби до аналізу, відповідно до вищенаведеної класифікації.

### **5.1. Чисті розчини (Тип 1)**

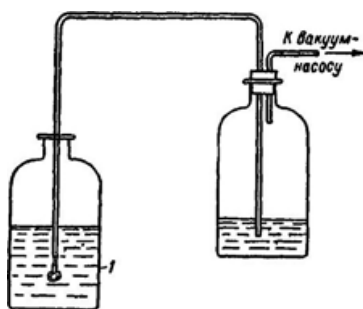
Підлягають аналізу матеріали, що відносяться до типу нашої класифікації, не вимагають попередньої підготовки. Слід зупинитися лише на методі взяття вихідної порції розчину для аналізу. Як загальний принцип для сольових розчинів будь-якої концентрації правильним є відбір розчину, зваженого на аналітичних вагах, краще за допомогою вагової піпетки (див. нижче, рис. 9), і вираження результатів аналізу у відсотках до маси розчину. Для розчинів з високою концентрацією солей (тип 1, вид 1) такий метод відбору проби повинен вважатися абсолютно обов'язковим. Відбір порції розсолу на аналіз об'ємної піпеткою – неприпустимий, що не забезпечує точності вихідного зважування і що може привести до значних помилок в результатах аналізу.

У другий вид цього типу класифікації входять розчини з широким діапазоном концентрацій, тому відноситись, як до першого типу, немає підстав. Загальний принцип - бажаність відбору вагової наважки і вираження результатів аналізу в процентах до ваги розчину - залишається в силі. Для розчинів з концентрацією солей, що перевищує концентрацію їх в морській воді, цей принцип набуває характеру вимоги. Для розчинів, що мають концентрацію солей, яка дорівнює їх концентрації в морській воді або ще більш розбавлених можна допустити взяття на аналіз певних об'ємів за допомогою перевіреної об'ємної піпетки.

Як би не була взята наважка, слід вважати за необхідне визначення густини розчину. Якщо наважку для аналізу взято за допомогою об'ємної піпетки (в разі аналізу розбавлених сольових розчинів), без одночасного визначення густини, очевидно, неможливо зробити визначення складу розчину у вагових відсотках; якщо ж наважку взята за допомогою вагової піпетки, то встановлення густини необхідне для обчислення вмісту солей в одиниці об'єму (в  $\text{г/м}^3$ ). Для багатьох практичних розрахунків потрібно саме такий вираз результатів аналізу. Методика визначення густини розчинів і способи перерахунку результатів аналізу наведені нижче.

### 5.2. Розчини, що містять тверду фазу (Тип II)

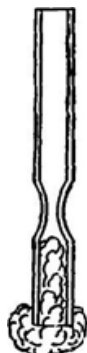
Випадки, коли розчин, який аналізують містить ще і тверду фазу, досить часті. Щоб результати аналізу відповідали істинному складу проби, який вона мала в момент відбору, необхідно встановити походження твердої фази, правильно віднести пробу до того чи іншого виду запропонованої нами класифікації, з'ясувати, чи тверда фаза захоплена при відборі проби, чи вона виділилася з розчину пізніше. Якщо проба відібрана правильно і забезпечена правильно складеною етикеткою, то питання це вирішується просто. Іноді при відсутності відповідних вказівок на етикетці можна вирішити питання про походження твердої фази по вигляду проби. Так, якщо на дні пляшки є великий відстій темного мулу, то це свідчить про те, що тверда фаза (мул) механічно захоплена при відборі проби. Щільний осад кристалів глауберової солі на дні з великим ступенем ймовірності говорить про його виділення після відбору проби. У тих випадках, коли тверда фаза механічно захоплена при відборі проби, слід перед аналізом просто відокремити її від розчину, застосувавши метод декантування, сифонізування або фільтрування через сухий фільтр.



**Рис. 1.** Пристосування для фільтрування проб розсолу.

Можна рекомендувати також наступний метод відділення твердої фази: розчин з осадом збовтують в закритій посудині, після відстоювання осаду розчин відсмоктують в суху склянку через трубку з ватним фільтром, як показано на рис. 1. Трубка для відсмоктування не повинна бути дуже тонкою: рекомендується діаметр 8 млм. Фільтр вставляють в наконечник і з'єднують з трубкою за допомогою каучукової трубочки. Наконечник має

форму, зображену на рис. 2. Замість ватного фільтра зручно користуватися упаяною платівкою з пористого скла.



**Рис.2.** Наконечник с ватним тампоном для фільтрування під вакуумом.

Відсмоктування слід вести, починаючи з верхніх шарів освітленої рідини, поступово опускаючи трубку вниз по мірі зниження рівня рідини в склянці. Якщо проба містить кристали солі, які виділилися при її зберіганні, і наперед знати, що вона при відборі не містила твердої фази, то необхідно перевести кристали солі тим чи іншим шляхом назад в розчин. Іноді це вдається досягти нагріванням в закритій склянці (якщо вона не заповнена вщерть розчином). Нагрівають зануренням склянки в теплу воду або витриманням її в теплому місці; необхідно періодично збовтувати вміст склянки. Якщо, незважаючи на тривале нагрівання, ще не вдається кристали солі перевести в розчин, то розчинення досягають шляхом додавання до проби точно визначеної кількості дистильованої води. Для цього склянку з розчином зважують на технічних вагах з точністю до 0,1-0,2 г розчин з неї (без кристалів солі) переводять в іншу посудину (колбу, склянку). Окремо зважують стакан з дистильованою водою. Потім в склянку з залишком ропи і з кристалами солі вливають із зваженої склянки стільки води, скільки необхідно для розчинення солі. Утворений розчин зливають в посудину з основною кількістю розчину, склянку обмивають водою з зваженої склянки, потім її висушують і зважують; зважують також стакан із залишками невитраченої дистильованої води. Таким чином встановлюють масу розчину і доданої води, що дозволяє обчислити кількість доданої води в % до маси розчину.

При перерахунку даних аналізу на нерозведений розчин використовують формулу:

$$x = \frac{y \cdot 100}{100 - c}$$

Де  $x$  – відсотковий вміст компонента в нерозбавленому розчині;  
 $y$  – відсотковий вміст того ж компоненту в розведеному розсолі;  
 $c$  – кількість доданої води, виражена у відсотках до маси проби.

Можливий інший, більш простий спосіб розчинення кристаликів солі, що випали в пробі розсолу. Після зважування на технічних вагах склянки з пробкою переводять розсіл разом з кристалами солі в мірну колбу більшого об'єму  $V$ , ніж об'єм відібраної пробки розсолу. Склянку ретельно ополіскують дистильованою водою, яку потім також переливають в мірну колбу. Склянку висушують і зважують на технічних вагах. Різниця між вагою склянки з пробкою і вагою порожньої склянки є вагою пробки  $p$  і одночасно наважкою. У мірну колбу додають дистильовану воду, домагаючись повного розчинення солі, що випала, після чого колбу доводять водою до мітки і вміст перемішують. Для аналізу відбирають частину розчину в об'ємі піпетки, переводять його в другу мірну колбу  $V$ , доливають дистильованою водою до мітки. З другої мірної колби відбирають піпетками аліквотні частини розчину для визначення вмісту окремих компонентів. При розрахунку результатів аналізу слід враховувати подвійне розведення пробки. Обчислення вмісту окремих компонентів проводиться за такою формулою:

$$x = \frac{K M V_{k_1} V_{k_2} \cdot 100}{V_{n_1} V_{n_2} P}$$

де  $x$  - вміст компоненту, що визначається, у вихідній пробі, вага. %;

$K$  - титр розчину або коефіцієнт перерахунку при ваговому аналізі;

$M$  - об'єм титрованого розчину або вага осаду (г);

$V_{k1}$  - обсяг першої мірної колби,  $см^3$ ;

$V_{k2}$  - обсяг другої мірної колби,  $см^3$ ;

$V_{n1}$  - обсяг першої піпетки,  $см^3$ ;

$V_{n2}$  - обсяг другої піпетки,  $см^3$ ;

$P$  - вага пробки, г.

Іноді не вдається вказаними методами перевести в розчин осад, що виділився, особливо якщо в ньому містяться малорозчинні або практично нерозчинні сполуки, що випали з пробки ропи після її відбору. В цьому випадку слід застосувати методику, аналогічну вище описаній: зважити склянку з розчином, перелити більшу частину прозорого розчину в суху посудину (або в мірну колбу); розчин з нерозчинним залишком відфільтрувати через зважений сухий фільтр в ту ж посудину, перенести осад повністю на фільтр і промити його водою, відмітивши її точну масу (при використанні мірної колби дистильовану воду зважувати не треба). Промитий осад зважити після висушування при  $500-600^{\circ}C$ . Аналізувати слід як розведений розчин (перераховуючи результати його на нерозбавлений), так і осад. Встановлені при аналізі осаду кількості окремих іонів слід виразити у відсотках до маси всієї пробки (не розбавленої водою) і при остаточному розрахунку результатів врахувати їх.

Найскладніше проаналізувати матеріал, що відповідає 5 типу приведеної класифікації, - це коли осад в розчині поданий кристалами солі та

нерозчинними сполуками. Якщо є впевненість в тому, що в момент відбору проби розчин не містив кристалів солі, то цілком задовільний розв'язок задачі досягається методами, описаними для типу 2, (нагрівання, додавання води, фільтрування, промивання і зважування осаду і т. д.). Якщо не можна стверджувати, що відібрана проба була прозора, і походження осаду незрозуміле, то результати аналізу втрачають характер достовірних, і будь-якого раціонального пояснення дати не можна. Якщо осад невеликий, найкраще його ігнорувати і аналізувати зливу з нього прозору ропу. Якщо осад великий, слід або відмовитися від аналізу, або врахувати це.

### **5.3. Солі (Тип III)**

Якщо сіль не містить помітної кількості рідкої фази, її треба подрібнити в ступці. Ступінь подрібнення визначається двома ознаками: наскільки сіль однорідна, з одного боку, і наскільки вона гігроскопічна (або, навпаки, здатна до вивітрювання), з іншого. Чим сіль однорідніша, тим менші вимоги до подрібнення. Чим гігроскопічніша сіль, тим швидше треба подрібнити її і тим більше треба побоюватися дуже дрібного подрібнення. Подрібнену сіль слід ретельно перемішати і зберігати в банці (бюксі) з притертим корком, звідки відбирати наважку солі на аналіз. Нерідко сіль містить значні кількості рідкої фази (тип III, види 2 і 3). Це найбільш складні випадки, що зустрічаються при вивченні донних відкладень солей в озерах, так і в дослідних роботах.

Іноді при геологорозвідувальних роботах метою аналізу є встановлення валового складу проби, тобто сумарного складу твердої і рідкої фаз. Найчастіше ставиться завдання визначення складу тільки твердої фази з необхідністю виключення складу рідкої фази яка спотворює результати. Для валового аналізу наважкою є вся проба в тому випадку, якщо розмір її невеликий. Пробу розчиняють в дистильованій воді. Нерозчинний залишок відокремлюють фільтруванням через зважений фільтр, промивають, висушують при 50-60<sup>0</sup> С до постійної маси і аналізують (зазвичай готують солянокислі витяжки). Результати аналізу виражають у відсотках до ваги всієї проби. Розчин і промивні води об'єднують, розводять в мірній колбі, проводять вторинне розведення і, відбираючи аліквотні частини розчину, визначають вміст окремих компонентів. Результати визначень, виражені у відсотках до маси проби, підсумовують з результатами аналізу нерозчинного залишку. При великому розмірі проби зробити аналіз досить важко, з огляду на неоднорідність проби. Тут, крім ретельного перемішування проби, слід рекомендувати відбирати великі наважки з тим, щоб зменшити ймовірність відхилення складу наважки від середнього складу проби.

Якщо аналітика цікавить склад тільки твердої фази, що знаходиться під розчином, то, перш за все, потрібно як найповніше відсмоктати рідину фільтруванням через воронку Б'юхнера або скляний фільтруючий тигель. Іноді корисно сушити сіль, відтискаючи її між листами фільтрувального паперу. Однак, таким шляхом повністю звільнитися від рідкої фази, звичайно, не вдається. Для розрахунку аналізу слід зробити паралельно з аналізом проби ще й аналіз рідкої фази і під вмістом того компоненту, що не



випадає за даних умов у тверду фазу, обчислити вміст рідкої фази, що пристала до твердої, і внести в результати аналізу проби відповідні зміни (поправки). Наприклад тверда фаза - мірабіліт, рідка фаза складає 5 % хлор-йона. В силу загальних міркувань, заснованих на складі рідкої фази, є впевненість в тому, що хлор є не випадajuчим компонентом. Якщо при аналізі проби солі встановлено наявність в ній хлор-іона. Отже, у взятій наважці проби міститься 10 % рідкої і 90 % твердої фаз. Звідси легко розрахувати поправки до аналізу твердої фази.

Для полегшення розрахунку складу твердої фази іноді виявляється корисним вводити в розчин, з якого кристалізується тверда фаза (при експериментальних роботах), речовину, яка утримує компонент, що не виділяється в осад в даних умовах. Такі речовини повинні відповідати наступним вимогам: в умовах експерименту вони не випадають в осад, не утворюють з кристалізуючими фазами хімічних сполук, твердих розчинів і не сорбуються ними. При цьому така речовина індикатор - має легко і точно аналітично визначатися в малих кількостях і не містити тих же компонентів, що і аналізований розчин; одна із найвикористовуваниших для цих цілей речовин є  $K_2CO_3$ .

У деяких випадках при експериментальних дослідженнях склад твердої фази може бути розрахований за діаграмами, якщо відомі два склади рідкої фази, що змінюється в процесі кристалізації твердої фази.

#### **5.4. Несольові породи (Тип IV)**

Якщо несольова порода суха і не містить помітних кількостей рідкої фази, то завдання підготовки її до аналізу нескладне: потрібно подрібнити її і зберігати в б'юксі або банці з притертим корком, звідки беруть наважку на аналіз. Якщо порода містить значну кількість рідкої фази (наприклад, озерні мули, різного роду промислові шлами), то слід якнайповніше відтиснути (під тиском) рідку фазу і аналізувати її окремо, а відтиснуту тверду фазу піддати аналізу методом послідовних витяжок. Необхідно захистити пробу від можливого окиснення.

### **Література**

1. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с. ISBN 966-553-466-1.
2. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. — 280 с. ISBN 978-966-598-629-4.
3. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
4. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
5. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.