Temat: Oznaczanie zawartości rutenu w odpadach przemysłowych

WPROWADZENIE

W 2011 r., Komisja Europejska po raz pierwszy opublikowała listę surowców o krytycznym znaczeniu dla rozwoju europejskiej gospodarki (CRMs, *ang. Critical Raw Materials*). Wśród 14 wymienionych surowców znalazły się m.in. metale z grupy platynowców (PGMs, *ang. Platinum Group Metals*), w skład której oprócz platyny (Pt) wchodzą iryd (Ir), osm (Os), pallad (Pd), rod (Rh) i ruten (Ru).[*] Ze względu na swoje unikalne właściwości, platynowce są obecnie wykorzystywane w wielu dynamicznie rozwijających się technologiach, co kształtuje wysoki popyt na te metale. Niestety, większość platynowców nie tworzy własnych rud, których eksploatacja byłaby ekonomicznie opłacalna; współtowarzyszą one w niewielkich ilościach innym metalom (np. Cu i Ni) i są pozyskiwane niejako "przy okazji" oczyszczania głównego składnika rudy. Taki stan rzeczy mocno ogranicza podaż platynowców i jest przyczyną ich wysokiej ceny. Mając to na uwadze, nie powinno dziwić, że coraz istotniejszą rolę w pozyskiwaniu platynowców odgrywa przetwórstwo zużytych produktów i innego rodzaju odpadów. Oczywiście, aby zawczasu przewidzieć czy recykling danych odpadów będzie opłacalny, kluczowe jest uprzednie określenie w nich zawartości cennego surowca.

Jednym z najczęstszych schematów postępowania przy analizie wszelkiego rodzaju próbek jest ich roztwarzanie (mineralizacja) w gorących i stężonych roztworach kwasów nieorganicznych (np. HNO_3). W rezultacie matryca organiczna próbki ulega rozkładowi, a pierwiastki nietworzące lotnych połączeń, np. większość metali, pozostają w roztworze w formie soli nieorganicznych. Tak otrzymana próbka po przefiltrowaniu i rozcieńczeniu może zostać wprowadzona do układu pomiarowego celem oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków. Choć podejście to jest bardzo uniwersalne, to w przypadku oznaczania zawartości platynowców może być przyczyną znaczących błędów. Przykładowo, w trakcie mineralizacji próbki zawierającej Ru może powstawać osad RuO_2 (odporny na działanie HNO_3), co uniemożliwia ilościowe przeprowadzenie Ru do fazy ciekłej. Po roztworzeniu próbki znaczna część Ru pozostaje w osadzie, który zostaje oddzielony przed wykonaniem pomiaru.

Alternatywna metoda oznaczenia zawartości Ru opiera się na chemicznym utlenianiu badanej próbki przy użyciu silnych utleniaczy nieorganicznych, np. $HClO_4$, $KMnO_4$ lub $NaBrO_3$. W reakcji tej związki rutenu utleniają się do RuO_4, który następnie zostaje ilościowo oddestylowany i zaabsorbowany w roztworze redukującym. W wyniku reakcji powstają barwne związki kompleksowe dające się z łatwością oznaczyć spektrofotometrycznie. Dużą zaletą zaproponowanej metody jest fakt, że analit zostaje oddzielony od matrycy próbki (na drodze destylacji), a większość interferentów, które mogłyby zafałszować wynik oznaczenia spektrofotometrycznego pozostaje w kolbie destylacyjnej. Jedynym interferentem, realnie przeszkadzającym w oznaczeniu zawartości Ru jest Os, który w warunkach utleniających tworzy analogiczny do RuO_4, lotny OsO_4.[**] Po wprowadzeniu do roztworu redukującego, oba tlenki tworzą rozpuszczalne sole, których pasma absorpcji mogą się pokrywać. Na szczęście opracowano dotychczas szereg prostych metod pozwalających usunąć związki Os z mieszaniny absorbującej, a tym samym usunąć interferencje spektralne.

[*] PGMs znajdowały się także na kolejnych listach CRMs opublikowanych w 2014 i 2017 r.

[**] Warto zauważyć, że zarówno Os jak i Ru występują w tych związkach na VIII stopniu utlenienia, co jest sytuacją niezwykle rzadką. Zaskakujący może być również fakt, że pomimo dużej masy cząsteczkowej, oba tlenki charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia i wrzenia; szczególnie RuO_4, który topi się i wrze odpowiednio w 25°C i 40°C.

CEL I OPIS ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest spektrofotometryczne oznaczenie zawartości rutenu w próbce odpadów przemysłowych poddanych utlenianiu chemicznemu.

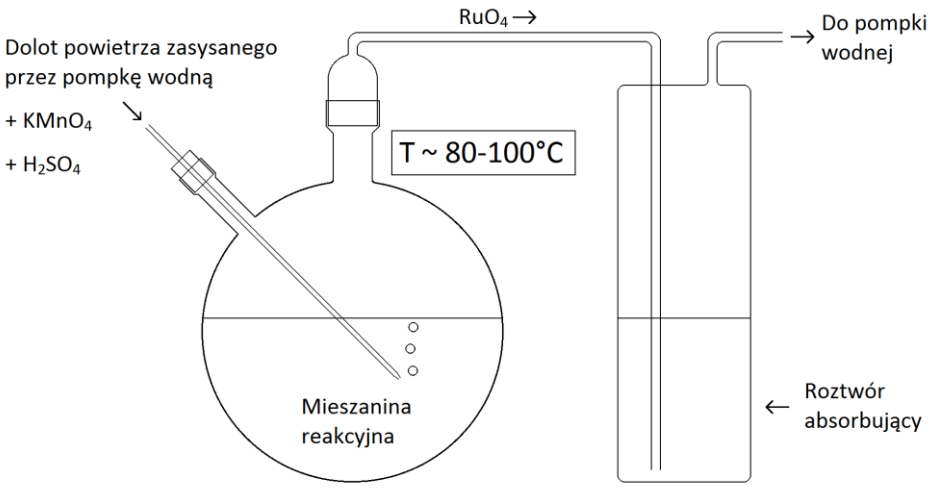
Mieszanina utleniająca:

- roztwór kwasu siarkowego (VI) rozcieńczony wodą (1:2, v/v)
- nasycony roztwór manganianu (VII) potasu

Mieszanina redukująca (absorbująca):

- roztwór kwasu solnego rozcieńczony wodą (1:1, v/v) + 5% etanolu (v/v)

Do kolby dwuszyjnej wprowadzić ok. 0,3 g analizowanych odpadów (z dokładnością do 0,0001g), dolać 40 mL wody, 10 mL rozcieńczonego roztworu H_2SO_4 i mieszać przez kilka minut celem zdyspergowania zawiesiny. Na kolbę nałożyć nasadkę destylacyjną, a jej koniec przyłączyć do szklanej płuczki zawierającej ok. 100 mL roztworu absorbującego. Wylot płuczki należy podłączyć do pompki wodnej, a następnie wyregulować przepływ wody w pompce tak, aby w kolbie reakcyjnej obserwować delikatne przedmuchiwanie roztworu zasysanym powietrzem. Kolbę reakcyjną ogrzać do temperatury ok. 80-90°C, a następnie, niewielkimi porcjami dodawać nasycony roztwór $KMnO_4$ i roztwór H_2SO_4. Sumarycznie należy wprowadzić 100 mL roztworu $KMnO_4$ i 50 mL roztworu H_2SO_4 w przeciągu kilkunastu minut. Oba roztwory należy dodawać do kolby reakcyjną przez szklaną pipetę, tą samą, przez którą zasysane jest powietrze. Po wprowadzeniu całej objętości mieszaniny utleniającej, kolbę reakcyjną należy ogrzewać jeszcze przez kilkanaście minut.



Rycina 1. Uproszczony schemat układu do destylacji RuO_4.

Po zakończeniu destylacji, roztwór z zaabsorbowaną próbką przenieść ilościowo do kolby miarowej (250 mL) i dopełnić do kreski; w tym celu używać roztworu mieszaniny redukującej. Absorbancję otrzymanej próbki i roztworów wzorcowych mierzyć przy długości fali 480 nm.

ZAGADNIENIA DO KARTKÓWKI

- Wyznaczanie stopnia utlenienia pierwiastków w związkach
- Dobieranie współczynników w reakcjach redox
- Fizykochemiczne podstawy spektrofotometrii
- Rozumienie pojęć: matryca próbki, analit, interferent, interferencje chemiczne i spektralne
- Metale z grupy platynowców; nazwy, symbole, położenie w układzie okresowym
- Obliczenia związane z przygotowywaniem/rozcieńczaniem roztworów