УДК 543.054:543.422.7

ВИДІЛЕННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ СУМИ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ЛЮМІНОФОРАХ КОМПЮТЕРНИХ МОНІТОРІВ

О. В. Добридін, А. П. Долгих

Запропоновано новий спосіб триполіфосфатно-карбонатного вилучення суми рідкісноземельних елементів, оптимізовано шляхи та умови отримання аналітичної спектрофотометричної форми. Досліджено селективність запропонованого способу осаджувального вилучення і показано, що на результати не впливають 100-кратні кількості таких елементів, як Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(VI), V(V) при використанні фотометричного реагенту арсеназо I.

Ключові слова: сума рідкісноземельних елементів (РЗЕ), люмінофори, триполіфосфатні комплекси РЗЕ, фотометричне визначення суми РЗЕ, відходи електроніки.

Вступ. Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) широко застосовуються у виробництві різноманітних люмінофорів, мікросхем та інших матеріалів для сучасної електроніки. Модернізація електроніки нині відбувається швидкими темпами, що призводить до утворення великої кількості відходів із складною матрицею.

Відходи електронної промисловості є складними багатокомпонентними системами, у яких в значних кількостях можуть міститися РЗЕ [1]. В Україні більшість таких відходів ніхто не переробляє і вони залишаються на звалищах. Розробка нових недорогих і малостадійних методик вилучення та проведення кількісного аналізу на вміст суми РЗЕ дозволила б здійснювати контроль вмісту цих елементів у відходах електроніки і, спираючись на ці дані, розробляти технології їх переробки з виділенням цінних матеріалів.

Основні вимоги до методики визначення – вона повинна бути достатньо простою, не чутливою до можливої зміни матриці відходів електроніки, мати низьку собівартість. Цим вимогам у повній мірі відповідає спектрофотометричний метод визначення суми РЗЕ. Головним недоліком цього методу є його недостатня селективність[2]. Матричні елементи можуть генерувати, або пригнічувати аналітичний сигнал РЗЕ при спектрофотометричному визначенні. Внаслідок цього необхідні нові підходи до розробки методів селективного та повного відділення суми РЗЕ, які б оптимально сполучалися з наступним спектрофотометричним визначенням.

Метою роботи є дослідження специфічного методу виділення суми РЗЕ із багатокомпонентних розчинів люмінофорів з використанням сильного комплексоутворювача – триполіфосфату натрію і розробка на цій основі експресної та малостадійної фотометричної методики визначення суми РЗЕ, яка нечутлива до зміни матриці відходів електроніки.

Експериментальна частина. Всі реактиви використані в роботі були кваліфікації не нижче «ч.д.а». Для приготування штучної суміші суми РЗЕ готували розчини рідкісноземельних елементів з концентрацією $C(Ln^{3+})$ приблизно 1 г/л. Розчини Y(III), Sm(III), Eu(III), Er(III), Yb(III) готували розчиненням при нагріванні відповідних оксидів в азотній кислоті. Розчини Ce(III), Pr(III), Gd(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), La(III) готували розчиненням відповідних нітратних солей у слабкому розчині азотної кислоти для запобігання гідролізу. Розчини Tm(III) та Lu(III) готували розчиненням відповідних сульфатних солей у дистильованій воді, підкисленої сірчаною кислотою. Штучну суміш готували змішуванням рівних об'ємів всіх вищезгаданих розчинів. Точну концентрацію суми РЗЕ в штучній суміші встановлювали комплексонометричним титруванням [3]. Концентрацію отриманого розчину виражали у вигляді вмісту суми оксидів (Ln_2O_3). При розрахунках використовували середню молярну масу всіх вищезазначених РЗЕ [4].

Стандартні розчини елементів, які є супутніми РЗЕ у відходах електронної промисловості Co(II), Mo(V), Cu(II), Ca(II), V(V), Mg(II), Ni(II), Sr(II), Cr(III), з концентрацією 1,000 мг/мл готували за ГОСТ 4212-76. Розчин арсеназо I та арсеназо III (0,05%) готували з кристалічних препаратів розчиненням у воді. Фотометричне визначення суми оксидів РЗЕ виконували на фотоелектроколориметрі КФК-2 з арсеназо I та арсеназо III за відомими методиками [4, 5]. Градуювальні залежності лінійні в інтервалі 4-90 мкг суми оксидів РЗЕ.

В літературі описані різні методи вилучення суми РЗЕ із багатокомпонентної сировини [6, 7]. Однак для аналітичних цілей в основному пропонується класичний оксалатний метод виділення суми РЗЕ, до недоліків якого можна віднести необхідність двохкратного переосадження гідроксидів та оксалатів, необхідність тривалого відстоювання осаду оксалатів, що призводить до збільшення часу аналізу.

Новий підхід може бути заснований на попередньому зв'язуванні РЗЕ та супутніх елементів у стійкі комплексні сполуки, а потім в селективному осадженні РЗЕ при утриманні у розчині супутніх еле-

 © Добридін О. В., Долгих А. П.

ментів. В якості ліганду можна було б використати триполіфосфат-іони (ТПФ-іони). Відомо, що іони $P_3O_{10}^{5-}$ утворюють з Ln^{3+} стійкі комплексні сполуки (табл. 1).

Таблиця 1

Загальні константи стійкості триполіфосфатних комплексів деяких РЗЕ [8]

Елемент	lgβ		
	$[LnHP_3O_{10}]^-$	$[Ln(HP_3O_{10})_2]^{5-}$	$[Ln(P_3O_{10})_2]^{7-}$
Лантан	4,63	8,32	15,85
Самарій	4,89	8,66	16,99
Гадоліній	4,91	8,74	16,93
Ітрій	4,98	8,88	17,22

Триполіфосфат-іони будуть також утворювати комплекси з Co(II), Mo(V), Cu(II), Ca(II), V(V), Mg(II), Ni(II), Sr(II), Cr(III). Селективне осадження суми РЗЕ з ТПФ-розчину запропоновано проводити у вигляді карбонатів, що засновано на значно більш низькій їх розчинності у порівнянні з відповідними карбонатами та гідроксокарбонатами супутніх елементів. Так, значення відповідних ДР складають: $Ln_2(CO_3)_3$ – $4\cdot10^{-34}$; $CoCO_3$ – $1,05\cdot10^{-10}$; $CuCO_3$ – $2,5\cdot10^{-10}$; $CaCO_3$ – $3,8\cdot10^{-9}$; $MgCO_3$ – $2,1\cdot10^{-5}$; $NiCO_3$ – $1,3\cdot10^{-7}$; $SrCO_3$ – $1,1\cdot10^{-10}$ і т.д.

Основним питанням у запропонованому новому способі виділення РЗЕ є повнота руйнації їх ТПФ-комплексів і ступінь осадження відповідних карбонатів, що в значній мірі буде визначати наявність систематичної похибки методики.

Нами досліджена ефективність традиційних (щавлева кислота) і нетрадиційних (карбонат натрію) реагентів при осадженні РЗЕ із ТПФ-комплексів.

Оцінювали вміст суми РЗЕ у розчині після проведення всього циклу (комплексоутворення – руйнація комплексів – осадження – розчинення осаду – фотометричне визначення ∑РЗЕ) методом «введено–знайдено» (табл. 2).

Таблиця 2

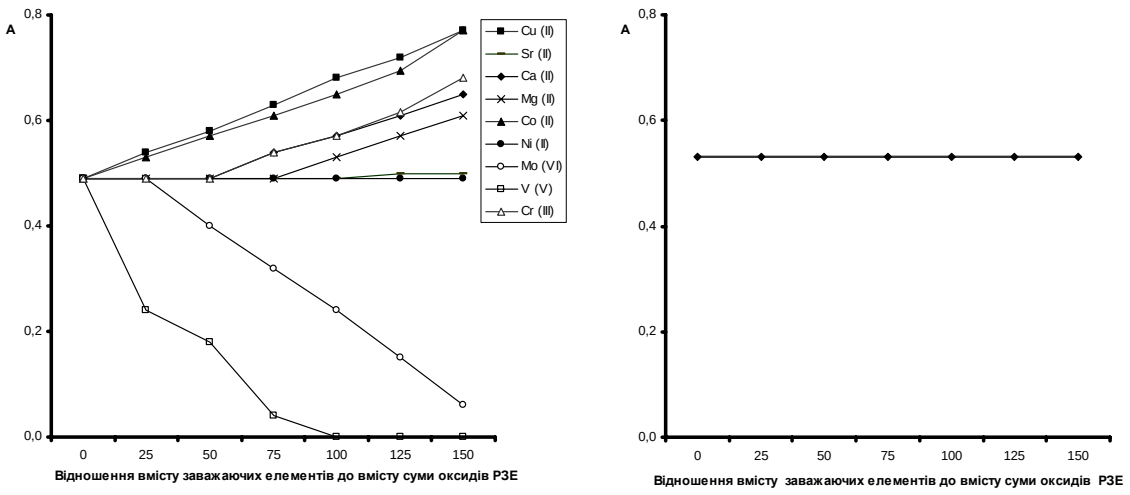
Порівняльна оцінка реагентів-осаджувачів РЗЕ, які можуть використовувалися для руйнації триполіфосфатних комплексів

Осаджувач	Знайдено ∑РЗЕ по відношенню до введеної кількості, %
Щавлева кислота (насичений розчин)	10,0
Щавлева кислота (насичений розчин) + аміак (25%) = 1:1	20,0
Карбонат натрію (10%)	90,0
Карбонат натрію (10%) + аміак (25%)= 1:1	92,5
Карбонат натрію (10%) + гідроксид натрію (15%)= 1:1	99,7

З даних табл. 2 видно, що повнота осадження та руйнація триполіфосфатних комплексних сполук РЗЕ відбувається тільки в сильнолужному середовищі (pH 13-14) в присутності карбонату натрію та кип'ятінні розчинів протягом 3-4 годин. Ймовірно процес, що відбувається, можна записати рівнянням:

$$2[LnHP_3O_{10}]^- + 5CO_3^{2-} \leftrightarrow Ln_2(CO_3)_3\downarrow + 2P_3O_{10}^{5-} + 2HCO_3^-$$

Використання менш селективного фотометричного реагенту арсеназо I для подальшого фотометричного визначеня РЗЕ дозволяє встановити, які із супутніх елементів переходять у розчин разом з РЗЕ після запропонованого триполіфосфатно-карбонатного способу виділення суми РЗЕ. Певні кількості супутніх елементів додавалися до розчину, який містив, ∑РЗЕ та отриманий зразок проводили через всі стадії розділення. Співвідношення елементів до ∑РЗЕ складало 1:10, 1:25, 1:75, 1:100, 1:125, 1:150 та відповідало реальному співвідношенню ∑РЗЕ до супутніх елементів у люмінофорах. Вимірювали оптичну густину розчину комплексів РЗЕ з арсеназо I та арсеназо III. Отримані результати наведено на рис. 1.



а б

Рис. 1 Вплив заважаючих елементів на оптичну густину при визначенні суми оксидів РЗЕ з реагентами арсеназо I (а) та арсеназо III (б). Вміст (∑ РЗЕ) = 43,5 мкг.

З даних рис. 1 видно, що відповідно до запропонованої схеми виділення ∑ РЗЕ разом з РЗЕ в розчин переходять Cu(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), V(V), Mo(V), що заважає фотометричному визначенню з реагентом арсеназо I. Відмічається як позитивний вплив на аналітичний сигнал РЗЕ (Cu(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Co(II), Ni(II)), так і негативний (V(V), Mo(V)). Ймовірно, позитивний вплив пов'язаний з взаємодією вказаних іонів з арсеназо I з утворенням забарвлених сполук. Практично не заважає Sr(II) до 100-кратного надлишку. Негативний вплив, напевно, обумовлений блокуванням фотометричного реагенту. Але при використанні більш селективного реагенту арсеназо III завади не спостерігаються (рис. 1(б)). Визначенню не заважає 150-кратний надлишок Cu(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), V(V), Mo(V). Арсеназо III дає більш стійкі комплекси з РЗЕ в кислому середовищі та має чітко виражений максимум світлопоглинання при pH 2,5-3.

В якості об'єктів аналізу було обрано модельні розчини люмінофорів типу JANRS-100 та JANRS-5000 та реальний об'єкт – люмінофор відпрацьованого комп'ютерного монітору TOSHIBA M36L GE 128X208. Результати визначення ∑ РЗЕ в цих об'єктах та перевірка їх правильності наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Результати визначення в люмінофорах JANRS-100 та JANRS-5000 суми рідкісноземельних елементів, та перевірка правильності розробленої методики (P=0,95; n=5)

Досліджуваний об'єкт	Введено ∑ РЗЕ, мкг	Знайдено ∑ РЗЕ, мкг			
		з реагентом арсеназо I		з реагентом арсеназо III	
		$\overline{C} \pm \delta$, мкг	S_r	$\overline{C} \pm \delta$, мкг	S_r
JANRS-100	49,5	49,0±1,0	0,05	49,0±0,6	0,04
JANRS-5000	47,0	47,5±0,9	0,04	46,5±0,8	0,04

Правильність методики визначення лантаноїдів у люмінофорі комп'ютерного монітору TOSHIBA проводили також порівнянням з результатами відомого оксалатного методу вилучення РЗЕ. Результати перевірки наведені у табл. 4. Із даних табл. 4 можна зробити висновок про незначимість систематичних похибок розробленої методики на фоні випадкових. Використання цієї методики дозволило скоротити час проведення аналізу з двох діб (оксалатний метод) до 6 годин (розроблена методика), при збереженні збіжності результатів.

Методика може бути застосована при аналізі відходів електроніки, які містять у своєму складі РЗЕ, а також при контролі вмісту лантаноїдів при виробництві різноманітних мікросхем, люмінофорів тощо.

Таблиця 4

Перевірка правильності визначення суми РЗЕ у люмінофорі комп'ютерного монітору TOSHIBA M36L GE 128X208 (P=0,95; n=5)

Введено суми РЗЕ, %	Знайдено методами			
	I		II	
	$\overline{C} \pm \delta$,%	S_r	$\overline{C} \pm \delta$,%	S_r
2,15	2,10±0,07	0,05	2,12±0,03	0,05

I – розроблена методика; II – оксалатний метод виділення [2].

Висновки. Таким чином, запропоновано новий триполіфосфатно-карбонатний спосіб вилучення суми РЗЕ із складних багатокомпонентних систем, оптимізовано шляхи та умови отримання аналітичної спектрофотометричної форми. Досліджено селективність запропонованого способу осаджувального вилучення і показано, що на результати не впливають 100-кратні кількості таких елементів, як Ca (II), Mg (II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(VI), V(V) при використанні для кінцевого визначення фотометричного реагенту арсеназо I. Розроблена методика триполіфосфатно-карбонатного вилучення суми РЗЕ з подальшим спектрофотометричним визначенням пройшла апробацію на модельних розчинах люмінофорів типу JANRS-100, JANRS-5000 та люмінофорі комп'ютерного монітору TOSHIBA M36L GE 128X208. Доведено правильність методики. Використання цієї методики дозволило скоротити час проведення аналізу з двох діб (оксалатний метод) до 6 годин (запропонований метод).

РЕЗЮМЕ

Предложен новый триполифосфатно-карбонатний способ извлечения суммы редкоземельных элементов, оптимизированы пути и условия получения аналитической спектрофотометрической формы. Исследована селективность предложенного способа извлечения и показано, что на результаты не влияют 100-кратные количества таких элементов, как Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(VI), V(V) при использовании фотометрического реагента арсеназо I.

Ключевые слова: сумма редкоземельных элементов (РЗЭ), люминофоры, триполифосфатные комплексы РЗЭ, фотометрическое определение сумы РЗЭ, арсеназо I, отходы электроники.

SUMMARY

Proposed the new method of the tripolyphosphate-carbonate extraction of sum rare-earth elements, are optimized ways and conditions of obtaining the analytical spectrophotometric form. Is investigated the selectivity of the method of precipitating extraction proposed and it is shown that results do not influence 100-fold quantities of such elements as Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Cr(III), Mo(VI), V(V) with the use of a photometric reagent of arsenazo I.

Keywords: sum of rare-earth elements, phosphors, tripolyphosphate complexes rare-earth elements, the photometric determination of sum of rare-earth elements, the withdrawals of electronics.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Богатырева А. А. Исследование и разработка люминофоров красного и желтого цветов свечения с длительным послесвечением / А. А. Богатырева, А. Ф. Голота // Тез. докл. 11-того Всероссийского семинара-совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (г. Краснодар, 18-23 сентября, 2005). – 2005. – С. 21-25.
2. Контроль содержания активирующих добавок церия, неодима, и европия в сцинтилляционных материалах спектрофотометрическим методом / О. В. Гайдук, Л. В. Гудзенко, Т. И. Ивкова и др. // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2008. – Вип. 16 (39). – С. 15-21.
3. Бусев А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов. – М.: Химия, 1978. – 432 с.
4. Марченко З. И. Фотометрическое определение элементов / З. И. Марченко. – М: Мир, 1971. – 556 с.
5. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов, Л. И. Кононенко, Н. П. Ефрюшина, С. В. Бельтюкова. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
6. А.с. 1599698 СССР, МКИ G 01 1/28, 21/64, 31/22. Способ извлечения редкоземельных элементов / С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, Н. С. Полуэктов, Г. И. Герасименко (СССР). – № 4387665/31-26; заявл. 23.11.89 ; опубл. 15.10.90 – Бюл. № 10. – 2 с. : ил.
7. Пат. 214801 Российская Федерация МПК G 01 1/28, 21/64, 31/22. Способ переработки фосфатного редкоземельного концентрата выделенного из апатита/ Лебедев В.Н., Сергеева С.Д., Маслобоев В.А., Локшин Э.П. – № 98121493/12; заявл. 23.11. 98; опубл. 17.10.99 – Бюл. № 10. – 3 с.: ил.
8. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 533 с.

Надійшла до редакції 15.04.2010 г.