

НЕОДИМ, ГАДОЛИНИЙ И ИХ ОКСИДЫ**Метод определения примесей оксидов
редкоземельных элементов**

Neodymium, gadolinium and their oxides.
Method of determination of rare-earth element oxides

ГОСТ
23862.18—79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 срок действия установлен

с 01.01. 1981 г.

до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает химико-активационный метод определения примесей оксидов редкоземельных элементов в неодиме, гадолинии и их оксидах.

Метод основан на облучении анализируемого материала и образцов сравнения потоком тепловых нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·с с последующим измерением активности радиоактивных изотопов элементов примесей в образцах сравнения и во фракциях, выделенных из облученных анализируемых материалов методом экстракционной хроматографии.

Определяемые концентрации примесей оксидов:

в неодиме и его оксиды:

лантана от $5 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$

празеодима от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$

самария от $2 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-3}\%$

европия от $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-4}\%$

в гадолинии и его оксиды:

европия от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Реактор исследовательский водо-водяной типа ТВР с потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·с и отношением тепловых нейтронов к быстрым не менее 20:1.

Гамма-спектрометр полупроводниковый, состоящий из многоканального анализатора, блоков усиления сигналов, полупроводникового германий-литиевого детектора с фотоэффективностью регистрации гамма-линии цезия-137 не менее 0,8—1,0% (объем детектора не менее 20—30 см³). Разрешение спектрометра по гамма-линии цезия-137 ($E_\gamma = 0,682$ МэВ) — (3—4) кэВ.

Упаковочный материал для анализируемых проб и образцов сравнения: кварцевые бьюксы объемом 0,5 см³ с притертой пробкой, алюминиевая фольга 995-А толщиной 0,2—0,3 мм.

Пеналы алюминиевые, изготовленные из алюминия марки 995-А.

Контейнер свинцовый транспортный марки КЛ-150 или КЛ-80.

Контейнер настольный марки КТ.

Средства индивидуальной защиты от излучения и загрязнений радиоизотопами согласно требованиям ОСП-72.

Экран защитный из свинцовых кирпичей и просвинцованного стекла.

Гамма-источники образцовые спектрометрические (ОСГИ) по ГОСТ 8.315—78.

Радиометр «ТИСС» или аналогичный.

Колонки хроматографические стеклянные высотой 600 мм с водяной рубашкой. Схема колонки по ГОСТ 23862.7—79; колонка № 1 — внутренний диаметр 16 мм, колонка № 2 — внутренний диаметр 14 мм.

Испаритель стеклянный. Схема испарителя по ГОСТ 23862.7—79.

Термостат ТС-16 или аналогичный, обеспечивающий нагрев воды до $40 \pm 2^\circ\text{C}$.

Весы специальные микроаналитические СМД-1000.

Потенциометр ЛПУ-01 или аналогичный, для измерения рН от 1 до 11.

Мельница шаровая металлическая диаметром 210 мм, высотой 200 мм, массой 4 кг.

Шары металлические диаметром 30 мм, 25 шт.

Сита металлические.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 200°C .

Мотор швейный ДШС-2.

Баня водяная.

Плитка электрическая.

Редукторы кислородные.

Манометры по ГОСТ 8625—77 на $3,9 \cdot 10^{-3}$ Па (4 кгс/см²).

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 10696—75.

Стаканы стеклянные.

Воронки делительные вместимостью 1000, 2000 мл.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм.

Колбы Бунзена.

Пипетки.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Бюксы стеклянные вместимостью 18 мл по ГОСТ 5.940—71, типа СВ 24/10.

Капилляры стеклянные длиной 150 мм с диаметром оттянутой части 1—1,5 мм.

Цилиндры стеклянные вместимостью 1000 мл с притертой пробкой.

Цилиндры мерные.

Колбы стеклянные конические.

Колба стеклянная вместимостью 1000 мл с обратным холодильником.

Колбы мерные.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

Прибор для перегонки с колбой вместимостью 500, 1000 мл.

Чашки фарфоровые диаметром 210 мм.

Пробки резиновые.

Пленка полиэтиленовая.

Бумага универсальная индикаторная.

Силикагель КСК № 2 или № 2,5.

Окиси лантана, празеодима, самария и европия чистотой не менее 99,999%.

Раствор хлористого иттрия, содержащий 30 мг/мл иттрия: 38,1 г окиси иттрия помещают в стакан вместимостью 500 мл, приливают 50 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного растворения, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят водой до метки.

Стандартные растворы лантана, самария, европия с концентрацией 1 мкг/мл в расчете на окись: 0,01 г окиси каждого РЗЭ чистотой не менее 99,999% растворяют в 3 мл концентрированной соляной кислоты, упаривают до влажных солей, которые растворяют в 5 мл 1 н. соляной кислоты. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки 1 н. соляной кислотой. По 1 мл каждого раствора переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл и доводят до метки 1 н. соляной кислотой.

Стандартный раствор празеодима с концентрацией 100 мкг/мл в расчете на окись: 0,01 г окиси празеодима чистотой не менее 99,999% растворяют в 3 мл концентрированной соляной кислоты, упаривают до влажных солей, которые растворяют в 5 мл 1 н. со-

ляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки 1 н. соляной кислотой.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., насыщенный раствор.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76, х. ч., 5% -ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 10% -ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74 или аргон газообразный по ГОСТ 10157—73.

Арсенazo-III, 0,02% -ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, х. ч. или ч. д. а., концентрированная, 0,1 н.; 0,3 н., 0,5 н., 0,8 н., 1,2 н., 7 н. титрованные растворы.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, х. ч. концентрированная.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч., концентрированный, 5% -ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Ди-(2-этилгексил) фосфорная кислота (Д2ЭГФК), техническая (50—70%) или улучшенная (не менее 95%).

Д2ЭГФК 100% -ная получают из технической Д2ЭГФК (по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79 или из улучшенной Д2ЭГФК (по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79).

Эфир этиловый.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

Диметилдихлорсилан.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Диметилдихлорсилан в четыреххлористом углероде (1:4).

Ацетон по ГОСТ 2603—71.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164—75.

Кислота аскорбиновая 0,5% -ный раствор в 1 н. соляной кислоте; готовят в день употребления.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Очистка Д2ЭГФК (технической или улучшенной), подготовка силикагеля, приготовление сорбента, заполнение колонки, подготовка ее к работе, техника работы на экстракционно-хроматографической колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Анализ неодима или его окиси

Определение содержания окисей лантана, празеодима, самария и европия

Концентрат примесей получают в экстракционно-хроматографической колонке № 1. Колонка заполнена сорбентом (25 г сили-

кагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 15 мл 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 мл).

Навеску металлического неодима массой 0,022 г или 0,025 г его окиси помещают в кварцевый бюкс, предварительно прокипяченный в концентрированной соляной кислоте, промытый дистиллированной водой, спиртом, эфиром и высушенный. Бюкс закрывают крышкой и упаковывают в алюминиевую фольгу. На полоски из обеззоленного фильтра («синяя лента») размером 5×15 мм накапывают по 0,1 мл стандартных растворов лантана, празеодима, самария и европия (каждый раствор накапывают на отдельную полоску); после накапывания каждой капли полоску высушивают над электроплиткой. Высушенные полоски с нанесенными на них стандартными растворами (образцы сравнения) заворачивают раздельно в алюминиевую фольгу.

Пробу и образцы сравнения (ОС) маркируют, помещают в один алюминиевый пенал (блочок), предварительно промытый ацетоном или этиловым спиртом, и облучают в ядерном реакторе в течение 20 ч потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·с. Транспортировка облученных проб и образцов сравнения осуществляется в свинцовых транспортных контейнерах типа КЛ (КЛ-80, КЛ-150) на специальной машине.

Кварцевую бюксу с облученной анализируемой пробой помещают за защитный экран из свинцовых кирпичей и просвинцованного стекла. Пинцетом удаляют алюминиевую фольгу, открывают крышку и растворяют облученную пробу в горячей 7 н. соляной кислоте. Раствор капилляром переносят в стакан вместимостью 50 мл. Бюксу промывают горячей 7 н. соляной кислотой 3—4 раза. Промывные растворы переносят капилляром в тот же стакан. Раствор упаривают почти досуха; хлориды РЗЭ растворяют в 2 мл 0,1 н. соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку № 1, предварительно промытую 0,1 н. соляной кислотой. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором содержался раствор пробы, промывают 5 мл 0,1 н. соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Первые 40 мл элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл и определяют наличие натрия-24 в каждой порции измерением радиоактивности раствора на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 1—5 мин (см. п. 4.3). Отсутствие в контролируемой порции натрия-24 при измерении в течение 5 мин указывает на полное его элюирование из колонки.

После полного элюирования натрия-24 через колонку пропускают 0,3 н. соляную кислоту и собирают 70 мл элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 мл (основная фракция лантана). Элю-

ат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл и определяют наличие лантана-140 в каждой порции измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Отсутствие в контролируемой порции лантана-140, при измерении в течение 5 мин, указывает на полное его элюирование из колонки. Порции элюата, содержащие лантан-140, добавляют к основной фракции лантана-140 (в мерном цилиндре), упаривают в стеклянном испарителе до объема 10—15 мл, переносят в бюксу вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл (фракция лантана).

После полного элюирования лантана через колонку пропускают 0,5 н. соляную кислоту и собирают 70 мл элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 мл (основная фракция празеодима и неодима). Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл, в каждой из которых определяют наличие неодима-147 и прометия-147 измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Контроль проводят по фотопику ($E_{\gamma} = 91$ кэВ). Вторичное увеличение высоты этого фотопика свидетельствует о появлении в контролируемой порции прометия. Порции элюата, не содержащие прометий, добавляют к основной фракции празеодима и неодима в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 10—15 мл, переносят в бюксу вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл (фракция празеодима-неодима).

После появления в элюате прометия следующие 150 мл элюата собирают в стакан вместимостью 200 мл. Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл, в каждой из которых определяют наличие прометия измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Порции, содержащие прометий, объединяют с основной порцией прометия и удаляют как радиоактивные отходы в соответствии с правилами ОСП-72.

После полного элюирования прометия через колонку пропускают 0,8 н. соляную кислоту и собирают 70 мл элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 мл (основная фракция самария-153). Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл, в каждой из которых определяют наличие самария-153 измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Порции элюата, содержащие самарий-153, добавляют к основной фракции самария-153 (в мерном цилиндре), упаривают в испарителе до объема 10—15 мл, переносят в бюксу вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл (фракция самария).

Далее через колонку пропускают 1,2 н. соляную кислоту и собирают 70 мл элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 мл (основная фракция европия). Затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл, а каждой из которых опреде-

ляют наличие европия-152 и 152m измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Порции элюата, содержащие европий-152 и 152m , добавляют к основной фракции европия в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 10—15 мл, переносят в бюксу вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл (фракция европия).

После полного элюирования европия через колонку пропускают 300 мл 7 н. соляной кислоты и 50 мл 0,1 н. соляной кислоты. Элюаты удаляют как радиоактивные отходы.

Облученные образцы сравнения освобождают от алюминиевой фольги за защитным экраном из свинцовых кирпичей и просвинцованного стекла, помещают каждый в отдельную стеклянную бюксу вместимостью 18 мл, приливают по 0,5 мл горячей концентрированной азотной кислоты и после разрушения бумаги добавляют по 0,5 мл дистиллированной воды.

Фракции лантана, празеодима — неодима, самария, европия и образцы сравнения измеряют на полупроводниковом гамма-спектрометре (см. п. 4.3).

4.2. Анализ гадолиния или его окиси

Определение содержания европия

Фракцию европия получают в экстракционно-хроматографической колонке № 2. Колонка заполнена сорбентом (12,5 г силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 7,5 мл 100%-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 20 мл).

Навеску металлического гадолиния массой 0,0009 г или 0,001 г его окиси взвешивают на специальных микроаналитических весах, помещают в кварцевую бюксу, предварительно прокипяченную в концентрированной соляной кислоте, промытую дистиллированной водой, спиртом, эфиром и высушенную. Бюксу закрывают крышкой и упаковывают в алюминиевую фольгу. На полоску из обеззоленного фильтра («синяя лента») размером 5×15 мм накапывают 0,1 мл стандартного раствора европия. После накапывания каждой капли раствора фильтр высушивают над электроплиткой. Высушенный фильтр с нанесенным на него стандартным раствором европия, заворачивают в алюминиевую фольгу (образец сравнения). Пробу и образец сравнения маркируют, помещают в один алюминиевый пенал (блочок), предварительно промытый ацетоном или этиловым спиртом, и облучают в ядерном реакторе в течение 20 ч потоком нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ нейтр/см²·с. Транспортировка облученной пробы и образца сравнения, в соответствии с требованиями ОСП-72, осуществляется в свинцовых транспортных контейнерах типа КЛ (КЛ-80, КЛ-150) на специальной машине.

Кварцевую бюксу с облученной анализируемой пробой помещают за защитный экран из свинцовых кирпичей и просвинцованного стекла. Пинцетом удаляют алюминиевую фольгу, открывают крышку и растворяют облученную пробу в горячей 7 н. соляной

кислоте. Раствор капилляром переносят в стакан вместимостью 50 мл. Бюксу промывают горячей 7 н. соляной кислотой 3—4 раза. Промывные растворы переносят капилляром в тот же стакан. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 2 мл 0,1 н. соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку № 2, предварительно промытую 0,1 н. соляной кислотой. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором содержался раствор пробы, промывают 5 мл 0,1 н. соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Первые 40 мл элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 5 мл и определяют наличие натрия-24 в каждой порции измерением радиоактивности раствора на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Отсутствие в контролируемой порции натрия-24, при измерении в течение 5 мин, указывает на полное его элюирование из колонки.

После полного элюирования натрия-24 через колонку пропускают 1 н. соляную кислоту; 40 мл элюата отбрасывают, затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 3 мл и определяют в каждой порции наличие европия-152 и 152m измерением радиоактивности раствора на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. При наличии в контролируемой порции европия-152 и 152m 30 мл элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 мл (основная фракция европия). Затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 мл порциями по 3 мл и определяют в каждой порции наличие европия-152 и 152m измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре. Все порции, содержащие европий-152 и 152m , добавляют к основной порции европия (в мерном цилиндре), упаривают в стеклянном испарителе до объема 10—15 мл, переносят в бюксу вместимостью 18 мл и упаривают до объема 1 мл (фракция европия).

Далее через колонку пропускают 150 мл 7 н. соляной кислоты и 25 мл 0,1 н. соляной кислоты. Элюаты отбрасывают.

Облученный образец сравнения освобождают от алюминиевой фольги за защитным экраном из свинцовых кирпичей и просвинцованного стекла, помещают в стеклянную бюксу вместимостью 18 мл, приливают 0,5 мл горячей концентрированной азотной кислоты и после разрушения бумаги добавляют 0,5 мл дистиллированной воды. Фракцию европия и образец сравнения измеряют на полупроводниковом гамма-спектрометре (см. п. 4.3).

4.3. Измерение радиоактивности

Перед измерением гамма-спектрометр градуируют по энергии с помощью эталонов гамма-излучателей комплекта ОСГИ. При

градуировании подбирается такое усиление сигналов, поступающих с детектора, чтобы на один канал анализатора приходилось 0,8—1 кэВ.

В контролируемых порциях наличие определяемого элемента устанавливается путем измерения каждой из этих порций на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин.

Определение контролируемых элементов проводят по основным фотопикам в спектре: натрия — по натрию-24 ($E\gamma = 1368$ кэВ), лантана — по лантану-140 ($E\gamma = 1596,5$ кэВ), празеодима — по празеодиму-142 ($E\gamma = 1576$ кэВ), неодима — по неодиму-147 ($E\gamma = 91$ кэВ), прометия — по прометию-147 ($E\gamma = 91$ кэВ), самария — по самарию-153 ($E\gamma = 103$ кэВ), европия — по европию-152 и 152m ($E\gamma = 122$ кэВ).

Для определения содержания примесей в пробе растворы, содержащие фракции определяемых элементов, измеряют на гамма-спектрометре последовательно с образцами сравнения в одинаковых геометрических условиях и определяют площадь основного фотопика в спектрах измеряемой фракции и образца сравнения.

Фракцию празеодима-неодима измеряют на расстоянии 8 см с детектора (по высоте) со свинцовыми и алюминиевыми фильтрами (11 и 2 мм соответственно). Образец сравнения празеодима измеряют в тех же условиях.

Определение площади основного фотопика в спектре (S), имп., проводят с помощью блока математических операций анализатора или графическим путем после записи спектра на бумаге и вычисляют по формуле

$$S = S_{\Sigma} - 0,5n \left[\frac{1}{\Delta K_1} \sum_{i=1}^{\Delta K_1} N_i + \frac{1}{\Delta K_2} \sum_{j=1}^{\Delta K_2} N_j \right],$$

где S_{Σ} — площадь основного фотопика и фона комптоновского распределения под ним, имп;

n — число каналов основного фотопика;

ΔK_1 , ΔK_2 — число каналов слева и справа от основного фотопика, принятое для расчета фона;

N_i , N_j — отсчет в i -ом или j -ом канале, имп.

Число каналов основного фотопика ограничивается слева каналом, в котором число импульсов отличается от числа импульсов в последующем канале не менее чем на $2\sqrt{N_i}$, справа — каналом, в котором число импульсов отличается от числа импульсов в предыдущем канале не менее чем на $2\sqrt{N_j}$.

Время измерения площади основного фотопика пробы определяется реальным содержанием примесей в измеряемой фракции и составляет 1—100 мин. Измерение продолжают до тех пор, пока число импульсов, соответствующее площади основного фотопика,

не будет равно 1000. В том случае, когда площадь основного фотопика превышает 1000 имп/мин, раствор разбавляют и измеряют активность аликвоты.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю примеси окиси РЗЭ в пробе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_x \cdot t_{o.c.} \cdot 100}{S_{o.c.} \cdot t_x \cdot P_x} \cdot P_{o.c.},$$

где $P_{o.c.}$ — масса окиси определяемого элемента в образце сравнения, г;

$S_{o.c.}$ — площадь основного фотопика в спектре образца сравнения, имп;

S_x — площадь основного фотопика в спектре измеряемой фракции, имп;

P_x — навеска пробы в расчете на окись, г;

$t_{o.c.}$ — время измерения активности образца сравнения, мин;

t_x — время измерения активности пробы, мин.

5.2. Расхождения результатов параллельных определений или двух анализов (отношение большего результата к меньшему) не должны превышать 2,5.