Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕОДИМ, ГАДОЛИНИЙ И ИХ ОКИСИ

Метод определения примесей окисей редкоземельных элементов

ГОСТ 23862.18—79

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

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 дата введения установлена

01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

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

Метод основан на облучении анализируемого материала и образцов сравнения потоком тепловых нейтронов $(1—3) \cdot 10^{13}$ нейтр/см$^2 \cdot$с с последующим измерением активности радиоактивных изотопов элементов примесей в образцах сравнения и во фракциях, выделенных из облученных анализируемых материалов методом экстракционной хроматографии.

Интервалы определяемых массовых долей примесей окисей:

в неодиме и его окиси:
лантана от $5 \cdot 10^{-7}$ % до 2м10^{-3} %
празеодима от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-2} %
самария от $2 \cdot 10^{-7}$ % до 2м10^{-3} %
европия от $5 \cdot 10^{-8}$ % до 5м10^{-4} %
в гадолинии и его окиси:
европия от $5 \cdot 10^{-5}$ % до 1м10^{-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 $(1—3) \cdot 10^{13}$ нейтр/см$^2 \cdot$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 см^3). Разрешение спектрометра по гамма-линии цезия-137 (E_γ = 0,682 МэВ) — (3—4) кэВ.

Упаковочный материал для анализируемых проб и образцов сравнения: кварцевые бюксы объемом 0,5 см^3 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.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7—85).

gost.e-ecolog.ru

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—97.

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±2) °С.

Весы специальные микроаналитические СМД-1000.

Потенциометр ЛПУ-01 или аналогичный, для измерения pH 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 °С.

Мотор швейный ДШС-2.

Баня водяная.

Плитка электрическая.

Редукторы кислородные.

Манометры по ГОСТ 2405—88 на 1—4 кгс/см^2.

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 25336—82.

Стаканы стеклянные.

Воронки делительные вместимостью 1000, 2000 см^3.

Воронки Бюхнера диаметром 132 мм.

Колбы Бунзена.

Пипетки.

Бюретки вместимостью 25 см^3.

Бюксы стеклянные вместимостью 18 см^3, типа СВ 24/10.

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

Цилиндры стеклянные вместимостью 1000 см^3 с притертой пробкой.

Цилиндры мерные.

Колбы стеклянные конические.

Колба стеклянная вместимостью 1000 см^3 с обратным холодильником.

Колбы мерные.

Мешалка стеклянная пропеллерная.

Прибор для перегонки с колбой вместимостью 500, 1000 см^3.

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 %.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, 0,5 моль/дм^3 раствор.

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

Стандартный раствор празеодима с концентрацией 100 мкг/см^3 в расчете на окись: 0,01 г окиси празеодима чистотой не менее 99,999 % растворяют в 3 см^3 концентрированной соляной кислоты упаривают до влажных солей, которые растворяют в 5 см^3 1 моль/дм^3 соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки 1 моль/дм^3 соляной кислотой.

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

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76, х. ч., раствор с концентрацией 50 г/дм^3.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, раствор с концентрацией 100 г/дм^3.

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

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74 или аргон газообразный по ГОСТ 10157—79.

Арсеназо-III, раствор с концентрацией 0,2 г/дм^3.

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

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч., концентрированный, раствор с концентрацией 50 г/дм^3.

Водорода пероксид 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 ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Диметилдихлорсилан.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Диметилдихлорсилан, раствор в четыреххлористом углероде (1 : 4).

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Этиленгликоль по ГОСТ 10164—75.

Кислота аскорбиновая, раствор с концентрацией 5 г/дм^3 1 моль/дм^3 соляной кислоте; готовят в день употребления.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

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 силикагеля с размером зерна 0,06—0,07 мм + 15 см^3 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 40 см^3).

Навеску металлического неодима массой 0,022 г или 0,025 г его окиси 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 полоски из обеззоленного фильтра («синяя лента») размером 5·15 мм накапывают по 0,1 см^3 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/см$^2 \cdot$ 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 моль/дм^3 соляной кислоте. Раствор капилляром

переносят в стакан вместимостью 50 см³. Бюксу промывают горячей 7 моль/дм соляной кислотой 3—4 раза. Промывные растворы переносят капилляром в тот же стакан. Раствор упаривают почти досуха; хлориды РЗЭ растворяют в 2 см³ 0,1 моль/дм³ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку № 1, предварительно промытую 0,1 м соляной кислотой. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором содержался раствор пробы, промывают 5 см³ 0,1 моль/дм³ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Первые 40 см³ элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 50 см³, далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³ 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 моль/дм³ соляную кислоту и собирают 70 см³ элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ (основная фракция лантана). Элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³ 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 см³, переносят в бюксу, вместимостью 18 см³ и упаривают до объема 1 см³ (фракция лантана).

После полного элюирования лантана через колонку пропускают 0,5 моль/дм³ соляную кислоту и собирают 70 см³ элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ (основная фракция празеодима и неодима). Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³, 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_γ = 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 см³, переносят в бюксу вместимостью 18 см³ и упаривают до объема 1 см³ (фракция празеодима-неодима).

После появления в элюате прометия следующие 150 см³ элюата собирают в стакан вместимостью 200 см³. Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³, 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 моль/дм³ соляную кислоту и собирают 70 см³ элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ (основная фракция самария-153). Далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³, 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 см³, переносят в бюксу вместимостью 18 см³ и упаривают до объема 1 см³ (фракция самария).

Далее через колонку пропускают 1,2 моль/дм³ соляную кислоту и собирают 70 см³ элюата в мерный цилиндр вместимостью 100 см³ (основная фракция европия). Затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 см³ порциями по 5 см³, в каждой из которых определяют наличие европия-152 и 152*m* измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. Порции элюата, содержащие европий-152 и 152*m*, добавляют к основной фракции европия в мерном цилиндре, упаривают в испарителе до объема 10—15 см³, переносят в бюксу вместимостью 18 см³ и упаривают до объема 1 см³ (фракция европия).

После полного элюирования европия через колонку пропускают 300 см³ 7 моль/дм³ соляной кислоты и 50 см³ 0,1 моль/дм³ 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 см³, приливают по 0,5 см³ горячей концентрированной азотной кислоты и после разрушения бумаги добавляют по 0,5 см³ 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 $см^3$ 100 %-ной Д2ЭГФК, свободный объем сорбента 20 $см^3$).

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 $см^3$ 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 $(1—3) \cdot 10^{13}$ нейтр/$см^2 \cdot$ 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 моль/$дм^3$ соляной кислоте. Раствор капилляром переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$. Бюксу промывают горячей 7 моль/$дм^3$ соляной кислотой 3—4 раза. Промывные растворы переносят капилляром в тот же стакан. Раствор упаривают почти досуха, хлориды РЗЭ растворяют в 2 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ соляной кислоты и пропускают через экстракционно-хроматографическую колонку № 2, предварительно промытую 0,1 моль/$дм^3$ соляной кислотой. Техника работы на колонке по разд. 3 ГОСТ 23862.7—79.

Стакан, в котором содержался раствор пробы, промывают 5 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ соляной кислоты. Промывной раствор пропускают через колонку. Первые 40 $см^3$ элюата (включая объем пробы и промывного раствора) собирают в мерный цилиндр вместимостью 50 $см^3$, далее элюат собирают в бюксы вместимостью 18 $см^3$ порциями по 5 $см^3$ 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 моль/$дм^3$ соляную кислоту; 40 $см^3$ элюата отбрасывают, затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 $см^3$ порциями по 3 $см^3$ и определяют в каждой порции наличие европия-152 и 152*m* измерением радиоактивности раствора на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 1—5 мин. При наличии в контролируемой порции европия-152 и 152*m* 30 $см^3$ элюата собирают в мерный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ (основная фракция европия). Затем элюат собирают в бюксы вместимостью 18 $см^3$ порциями по 3 $см^3$ и определяют в каждой порции наличие европия-152 и 152*m* измерением радиоактивности раствора на гамма-спектрометре. Все порции, содержащие европий-152 и 152*m*, добавляют к основной порции европия (в мерном цилиндре), упаривают в стеклянном испарителе до объема 10—15 $см^3$, переносят в бюксу вместимостью 18 $см^3$ и упаривают до объема 1 $см^3$ (фракция европия).

Далее через колонку пропускают 150 $см^3$ 7 моль/$дм^3$ соляной кислоты и 25 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ 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 $см^3$, приливают 0,5 $см^3$ горячей концентрированной азотной кислоты и после разрушения бумаги добавляют 0,5 $см^3$ 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 устанавливают 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_γ = 1368 кэВ), лантана — по лантану-140 (E_γ = 1596,5 кэВ), празеодима — по празеодиму-142 (E_γ = 1576 кэВ), неодима — по неодиму-147 (E_γ = 91 кэВ), прометия — по прометию-147 (E_γ = 91 кэВ), самария — по самарию-153 (E_γ = 103 кэВ), европия — по европию-152 и 152*m* (E_γ = 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 $2\sqrt{N_j}$, 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

$$X = \frac{S_x \cdot t_{\text{о.с.}} \cdot 100}{S_{\text{о.с.}} \cdot t_x \cdot P_x} P_{\text{о.с.}},$$

где $P_{\text{о.с.}}$ — масса окиси определяемого элемента в образце сравнения, г;

$S_{\text{о.с.}}$ — 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;

$t_{\text{о.с.}}$ — время измерения активности образца сравнения, мин;

t_x — время измерения активности пробы, мин.

5.2. Расхождение результатов двух анализов (отношение большего результата к меньшему) не должно превышать значения допускаемого расхождения, равного 2,5.

gost.e-ecolog.ru