

KFK-1373

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

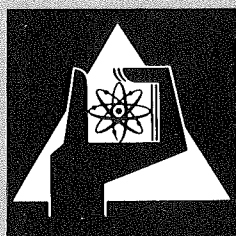
November 1973

Institut für Heiße Chemie

KFK 1373
(1. Ex.)

**Untersuchung der Zersetzungsprodukte im System
20 % vol. Tributylphosphat – Dodekan – Salpetersäure
II. Produktanalyse**

R. Becker, L. Stieglitz



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KFK 1373

Untersuchung der Zersetzungsprodukte im
System 20 % vol. Tributylphosphat - Dode-
kan-Salpetersäure

II. Produktanalyse

R. Becker und L. Stieglitz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbücherei

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Wirksamkeit des n-Tributylphosphats als Extraktionsmittel im Wiederaufarbeitungsprozess wird durch die Bildung von Radiolyseprodukten nachteilig beeinflusst. Bei dieser Erscheinung unterscheidet man einen temporären und einen langfristigen Effekt. Der temporäre Effekt wird auf die Zersetzungsprodukte des TBP zurückgeführt. Dies sind zum großen Teil saure Phosphatester, die mit einer Na_2CO_3 -Wäsche beseitigt werden können. Die Radiolyseprodukte des Verdünnungsmittels, in dem das TBP gelöst ist, können auf diese Weise jedoch nicht entfernt werden. Sie verursachen eine langfristige Verschlechterung des Lösungsmittels. Störend wirken sie vor allem wegen ihrer Fähigkeit, mit Zr, das als Spaltprodukt auftritt, stabile Komplexe zu bilden.

Das Ziel dieser Untersuchung war die Analyse dieser komplexbildenden Radiolyseprodukte. Da diese Komplexbildner nur in sehr geringen Mengen entstehen (10^{-5}M/l), mußten sie für weitere Untersuchungen zuerst angereichert werden. Eine Probe von 20 % TBP/80 % Dodekan wurde zu diesem Zweck mit einer Co-60-Quelle 494 h bestrahlt. Nach einer Na_2CO_3 -Wäsche, durch die die sauren Zersetzungsprodukte des TBP entfernt wurden, konnten die Komplexbildner durch eine Vakuumdestillation im Destillationsrückstand angereichert werden.

Dieser Rückstand konnte durch ein Extraktionsverfahren weiter in drei Fraktionen, eine Neutralphase sowie einen Na_2CO_3 - und einen H_2O -Extrakt, getrennt werden. Besonders interessant war dabei der H_2O -Extrakt. Er enthielt Verbindungen, die als Na-Salze durch Extraktion mit Wasser abgetrennt werden konnten und ein großes

Komplexbildungsvermögen mit Hf^{4+} - Ionen besaßen. Unter den Bedingungen der Sodawäsche verblieben diese Substanzen jedoch in der organischen Phase.

Zur weiteren Analyse wurde der H_2O - Extrakt gaschromatographisch getrennt und die Einzelkomponenten massenspektrometrisch untersucht. Es zeigte sich, daß die im H_2O - Extrakt vorkommenden Verbindungen langkettige, saure Phosphatester waren. Ihre Bildung kann durch Radikalreaktionen zwischen TBP und Alkylnadikalen mit anschließendem radiolytischen Abbau erklärt werden, oder auch durch einfache Rekombination von Dibutylphosphat- und Alkylnadikalen. Hierfür spricht, daß alle diese Phosphatester eine saure Hydroxylgruppe und eine unveränderte Butylgruppe besitzen. Sie unterscheiden sich lediglich durch die zweite Alkylgruppe.

Diese Phosphatester können für die Retention von Zr verantwortlich sein. Weitere Verbindungen, z.B. mit noch höherem Molekulargewicht, ließen sich mit den angewandten Verfahren (GC - MS) nicht mehr feststellen. Hierzu müssen andere Methoden, z.B. Flüssigchromatographie, zur Isolierung eingesetzt werden.

Abstract

The nature of the diluent degradation products which are responsible for Zirconium retention in the Purex process was investigated. By high vacuum molecular distillation of an irradiated solvent a concentrated residue with strong extracting power was produced. Further enrichment of the complexing agents was achieved by a selective extracting procedure. The acid compounds of this extract were converted to the methyl esters and analyzed via gaschromatography-mass-spectrometry. More than twenty compounds were identified with a molecular weight between 238 and 364. Nearly all compounds have in common that they can be derived from acid phosphate esters which have besides an unchanged butyl group a second alkyl group with a carbon chain length between C₅ to C₁₄.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Einleitung	3
Radiolytische Zersetzung des TBP	4
Radiolytische Zersetzung des Verdünnungsmittels	4
Bisherige Untersuchungen über die komplexbildenden Zersetzungsprodukte des Verdünnungsmittels	5
Aufgabenstellung	9
Durchführung der Arbeit	10
1. Anreicherung der komplexbildenden Substanzen durch Destillation	10
2. Extraktive Trennung des Destillations- rückstandes	15
a) Trennungsgang	15
b) Untersuchung der einzelnen Fraktionen	17
I. Neutralphase	17
II. H ₂ O - Extrakt	19
III. Na ₂ CO ₃ - Extrakt	21
Zusammenfassung	22
3. Massenspektrometrische Untersuchung des H ₂ O - Extrakts	23
a) Durchführung der Untersuchung	23
b) Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung	24
I. Messung der Modellsubstanzen	24
II. Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung des H ₂ O - Extrakts	29
c) Hydrolyse der Phosphorsäureester	38
Literaturverzeichnis	

Einleitung

Tri-n-butylphosphat hat als Extraktionsmittel bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen im Purex - Prozess große Bedeutung erlangt. (Purex = Plutonium - Uran - Reduktion - Extraktion - Prozess) Diese Anwendung verdankt es neben seinen Extraktionseigenschaften vor allem folgenden Gründen (1): TBP ist einer Oxidation gegenüber sehr stabil. Man kann daher im Auflöseschritt im Wiederaufarbeitungsprozess mit starker HNO_3 arbeiten und anschließend kontinuierlich zur Extraktion übergehen, ohne eine merkliche Zersetzung des Extraktionsmittels fürchten zu müssen. Ein zweiter entscheidender Grund besteht darin, daß durch die erhöhte HNO_3 -Konzentration eine vollständige Extraktion des Urans und Plutoniums ohne Aussalzmittel möglich ist. Das anfallende radioaktive Abfallvolumen kann daher durch Destillation zur Lagerung stark verkleinert werden. Außerdem sprechen wirtschaftliche Gründe für eine Anwendung des TBP als Extraktionsmittel, da es als technisches Produkt (Weichmacher) bereits industriell verwendet wird.

Um Emulsionsbildung mit der wäßrigen Phase im Extraktionsprozess zu vermeiden, muß man Tributylphosphat mit einem inerten Lösungsmittel verdünnen. Dazu verwendet man in der Regel aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. n- Dodekan, oder Dekan bis Tridekan.

Radiolytische Zersetzung des TBP

Bei der radiolytischen Zersetzung des TBP wird als Hauptprodukt Dibutylphosphat, daneben auch in geringem Maß Monobutylphosphat gebildet. Neben diesen sauren Phosphorsäureestern findet man als Radiolyseprodukte noch Wasserstoff, niedere Kohlenwasserstoffe sowie hochmolekulare polymere Verbindungen. (2, 3) Für diese Reaktionen werden in der Literatur ein radikalischer (3) und ein ionischer (4) Mechanismus diskutiert. Besonders störend für den Ablauf des Extraktionsprozesses erweist sich das HDBP, da es in der Lage ist, mit Zr, Pu (IV), U (VI) und Nb Komplexe zu bilden. (2, 5) Dies führt zu einem Verlust von Uran und Plutonium sowie in extremen Fällen zur Bildung von Niederschlägen mit Zr.

Mit einer alkalischen Wäsche gelingt es, diese sauren Phosphorsäureester aus der organischen Phase zu entfernen. Sie verursachen daher nur eine vorübergehende Verschlechterung des Lösungsmittels.

Radiolytische Zersetzung des Verdünnungsmittels

Bei der Radiolyse des Verdünnungsmittels erhält man aliphatische Karbonyl-, Nitro-, Nitrit- und Karboxylverbindungen, die sich durch eine alkalische Wäsche aus der organischen Phase nicht beseitigen lassen und deshalb langsam angereichert werden. Ihnen wird eine langfristige Verschlechterung des Lösungsmittels zugeschrieben.

Als Verdünnungsmittel werden in der Regel n-Paraffine (C₁₀ - C₁₃) verwendet, da sie die größte Strahlungsbeständigkeit aufweisen.

Störend wirken diese Radiolyseprodukte besonders wegen ihrer Fähigkeit, mit Zr stabile Komplexe zu bilden. Die Folge ist eine erhöhte Retention der Spaltprodukte verbunden mit einer Erniedrigung des Dekontaminationsfaktors der Produktströme. Welche der verschiedenen, durch Radiolyse gebildeten

Verbindungen verantwortlich sind, war bisher umstritten und soll durch diese Untersuchung geklärt werden.

Bisherige Untersuchung über die komplexbildenden Zersetzungsprodukte des Verdünnungsmittels

Nach Blake, Davis und Schmitt (6) sind Nitroalkane für die erhöhte Fähigkeit, Komplexe mit Schwermetallionen zu bilden, verantwortlich. Diese Verbindungen liegen dabei in einer Aci - Form vor, die mit der Neutralform in folgendem Gleichgewicht steht:



Als Beweis wurde folgende Beobachtung vorgebracht:

Eine bestrahlte Probe von 20 % TBP/80 % Alkan wurde nach einer Na_2CO_3 - Wäsche mit festem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt. Danach wurde ihre Zr - Retentionszahl bestimmt. Hierunter versteht man

die Mole Zr, die von 10^9 l Lösungsmittel irreversibel in die organische Phase extrahiert werden. Es zeigte sich, daß diese Probe eine bei weitem größere Retentionszahl hat als eine Probe, die nur mit einer Na_2CO_3 - Lösung gewaschen wurde. (Abb. 1)

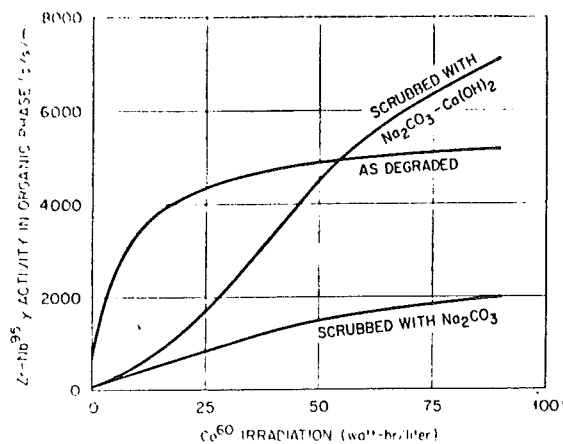
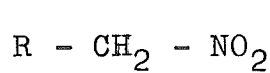


FIG. 1. Extraction performance 1M TBP/Amseo 125-82 irradiated while being agitated with 2M HNO₃.

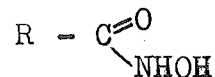
Da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ viel schneller und in größeren Mengen das Enol-salz von Nitroalkanen bildet als Na_2CO_3 , nahm man an, daß dieses das komplexbildende Radiolyseprodukt des TBP/ Alkan - Gemisches sei. Untersuchungen mit synthetischen Nitroalkanproben erbrachten jedoch negative Ergebnisse. (7) Ihr Retentionsvermögen erwies sich als verhältnismäßig gering.

Nach dem Ergebnis von Arbeiten, die in England ausgeführt wurden, (Lane (8), Huggard and Warner (7)) sind Hydroxamsäuren die wirksamen komplexbildenden Zersetzungsprodukte. Diese entstehen intermediär durch Sekundärreaktion aus den Nitroalkanen. Ihre Entstehung könnte durch den Ablauf der Victor - Meier- oder Nef - -Reaktion erklärt werden.



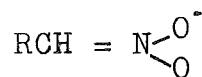
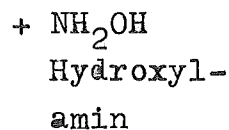
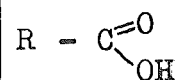
Nitroparaffin

H^+ Victor - Meier -
Reaktion



Hydroxamsäure

Hydrolyse

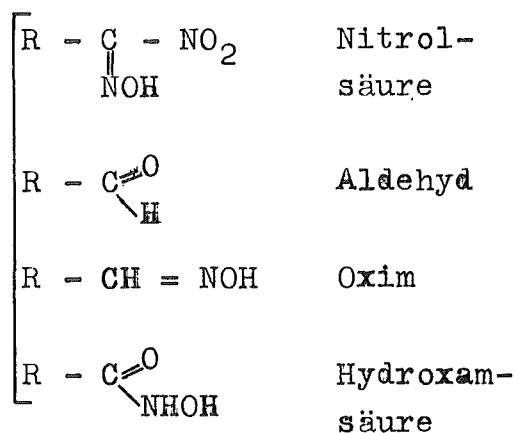


Aci - Form

H^+

Nef -
Reaktion

Mischung von:



Hydroxamsäuren bilden mit Metallen, insbesondere Zr, stabile Komplexe. (9) Allerdings konnte man sie bisher noch nicht

in einer bestrahlten TBP/Dodekan-Probe eindeutig nachweisen, da sie zu Hydroxylamin hydrolysiert werden. Jedoch glaubte man auf Grund von UV-spektroskopischen Untersuchungen, die in Windscale durchgeführt wurden, (10) Hinweise auf das Vorkommen von Hydroxamsäuren in bestrahlten Proben gefunden zu haben. Zudem erhielt man lediglich durch die Zugabe geringer Mengen (10^{-4}) Hydroxamsäure zu einer TBP/Alkanprobe eine Lösung mit einer hohen Zr-Retentionszahl. Bei der Zugabe anderer Substanzen, z.B. Oximen oder Nitrolsäure, blieb dieser Effekt aus.

Bei den Arbeiten, die im Kernforschungszentrum Karlsruhe bisher auf diesem Gebiet ausgeführt wurden, (11, 12, 13, 14) bestand das erste Ziel darin, unabhängig von den bisherigen Hypothesen durch Anwendung moderner analytischer Methoden, Beweise für die Gültigkeit der einen oder anderen Meinung zu sammeln.

Hierzu war es zunächst notwendig, optimale Bedingungen für die Entstehung der Komplexbildner zu finden und sie anschließend anzureichern, da sie nur in sehr geringen Mengen vorliegen (10^{-5} Mol/l) (7). Proben von 20 % TBP/80 % Dodekan wurden mit dem gleichen Volumen HNO_3 von unterschiedlicher Konzentration ins Gleichgewicht gebracht und mit einer Co - 60 - Quelle bestrahlt. Nach einer Alkaliwäsche bestimmte man die Retentionszahl der organischen Phase.

Dabei zeigte sich im Gegensatz zu den bis dahin aufgestellten Theorien, daß die Entstehung der Komplexbildner bevorzugt bei geringer HNO_3 -Konzentration (0,04 M/l) erfolgt. Bei hoher HNO_3 -Konzentration ist die Ausbeute gering. Die Bildung von Nitroalkanen dagegen steigt nahezu linear mit der HNO_3 -Konzentration an. Sie können daher nicht primär für das erhöhte Komplexbildungsvermögen von zersetzten Lösungsmitteln verantwortlich sein.

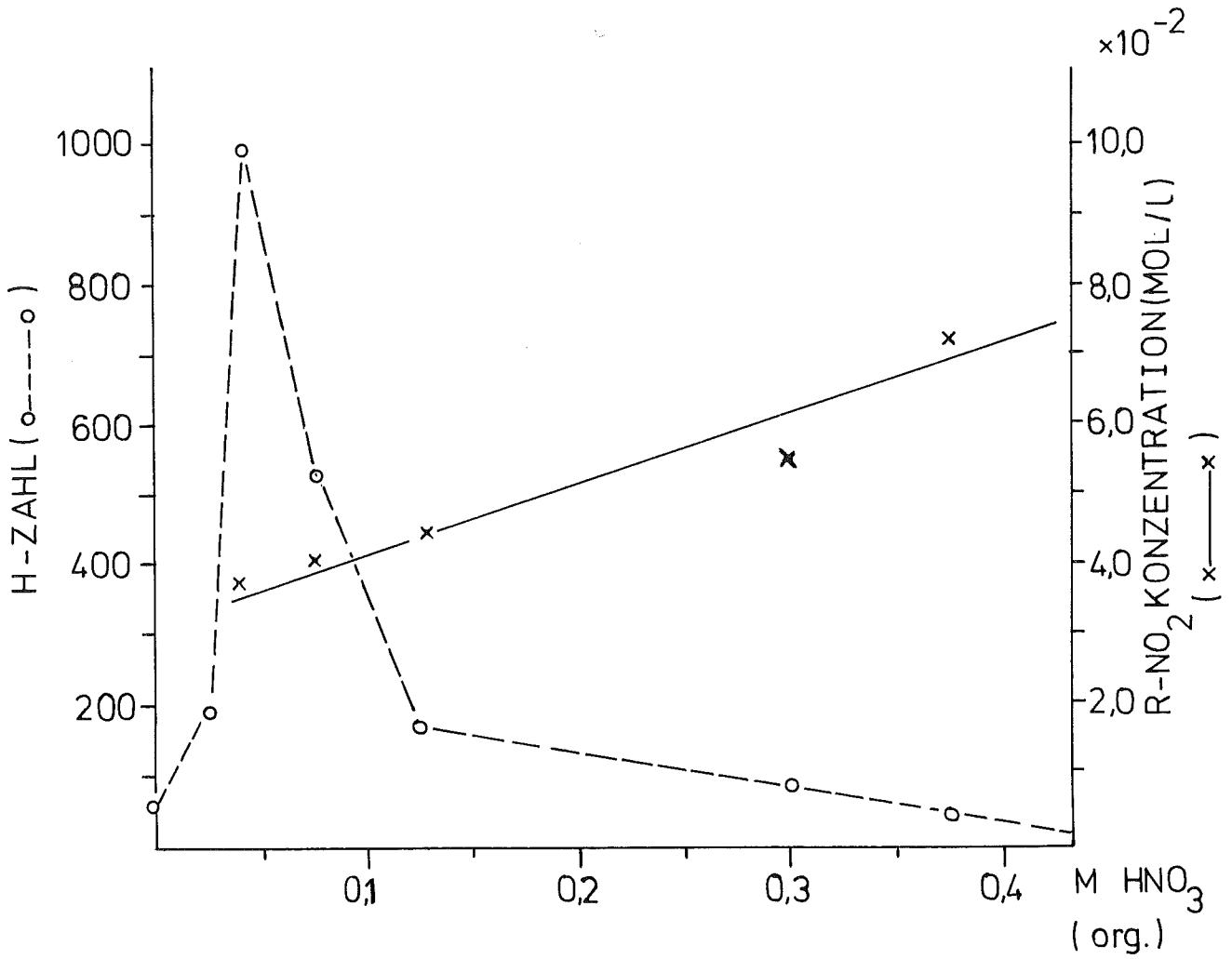


Abb. Einfluß der HNO₃-Konzentration auf das Extraktionsvermögen und die R-NO₂-Bildung bei bestrahlten Proben (11)

Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Untersuchung bestand darin, möglichst genaue Kenntnisse über die Natur der Komplexbildner zu gewinnen. Da diese Radiolyseprodukte jedoch nur in sehr geringen Mengen gebildet werden, mußten sie für weitere analytische Untersuchungen zuerst angereichert werden. Die Fraktionen, in denen die Komplexbildner nach dem Anreicherungsprozess konzentriert vorhanden waren, sollten gaschromatographisch getrennt werden. Die durch diese Trennung erhaltenen Komponenten waren dann massenspektrometrisch zu identifizieren.

Durchführung der Arbeit

1. Anreicherung der komplexbildenden Substanzen durch Destillation

Der erste Schritt dieser Arbeit hatte die Anreicherung der komplexbildenden Radiolyseprodukte einer bestrahlten TBP/Dodekan - Probe zum Ziel. Dies erfolgte durch eine Hochvakuumdestillation.

a) Reagenzien

TBP (Merck) wurde auf folgendem Wege gereinigt: Zunächst wurde es mit einer 1 M Na_2CO_3 - Lösung, danach mit H_2O gewaschen. Bei einer anschließenden Vakuumdestillation wurde die Fraktion, die bei 0,2 mm Hg bei 80°C übergang, verwendet, n - Dodekan (Fa. Fluka, olefinfrei, gaschromatographischer Reinheitsgrad $> 99\%$) wurde ohne weitere Behandlung verwendet.

b) Bestrahlung

500 ml einer Lösung von 20 Vol.-% TBP in 80 Vol.-% Dodekan wurden mit der gleichen Menge 0,5 M HNO_3 ins Gleichgewicht gebracht und 494 h bestrahlt. Die HNO_3 - Menge wurde während der Bestrahlung zwei Mal erneuert. Als Strahlenquelle diente eine Co - 60 Quelle. (Gammacell 220) Bestrahlt wurde mit einer Dosisleistung von 0,6 W/l. Dies ergab eine Gesamtdosis von 296 Wh/l. Nach der Bestrahlung wurde die Probe mit einer 1 M Na_2CO_3 - Lösung zur Entfernung von HDPB, H_2MBP und H_3PO_4 gewaschen und die komplexbildenden Zersetzungsprodukte durch eine Hochvakuum - Molekulardestillation weiter angereichert.

c) Hochvakuummolekulardestillation

Die Hochvakuummolekulardestillation ist ein Verfahren, mit dessen Hilfe man thermisch labile Substanzen sehr schonend destillieren kann. Man arbeitet bei einem Druck unter 10^{-3} Torr. Hierbei ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als der Abstand zwischen

Verdampferfläche und Kondensationsfläche. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Moleküle durch Zusammenstöße zerstört werden und sich die Ausbeute dadurch verringert. Man spricht deshalb auch von Kurzwegdestillation. Um die Substanz möglichst kurz der Verdampfungstemperatur auszusetzen, arbeitet man nach dem Prinzip des sog. "fallenden Films". Dabei tropft die Substanz nur kurz auf die Verdampferfläche und man vermeidet so eine Überhitzung, die das Molekül zerstören könnte. Die Apparatur, die für die Hochvakuummolekulardestillation verwendet wurde, findet man in der Literatur bereits beschrieben. (15)

d) Bestimmung der Retentionszahl

Eine Angabe über den Grad der Zersetzung eines bestrahlten Lösungsmittels erhält man durch die Bestimmung der Zr- oder Hf- Retentionszahl. Diese gibt die Mole Zr oder Hf an, die von 10^9 l Solvent komplex in der organischen Phase gebunden werden. Die Verwendung von Hf hat den Vorteil, daß keine radioaktiven Tochternuklide gebildet werden. Durch die Arbeit von Jenkins und Field wurde die Gleichwertigkeit der Zr- und der Hf- Retentionszahl bewiesen.

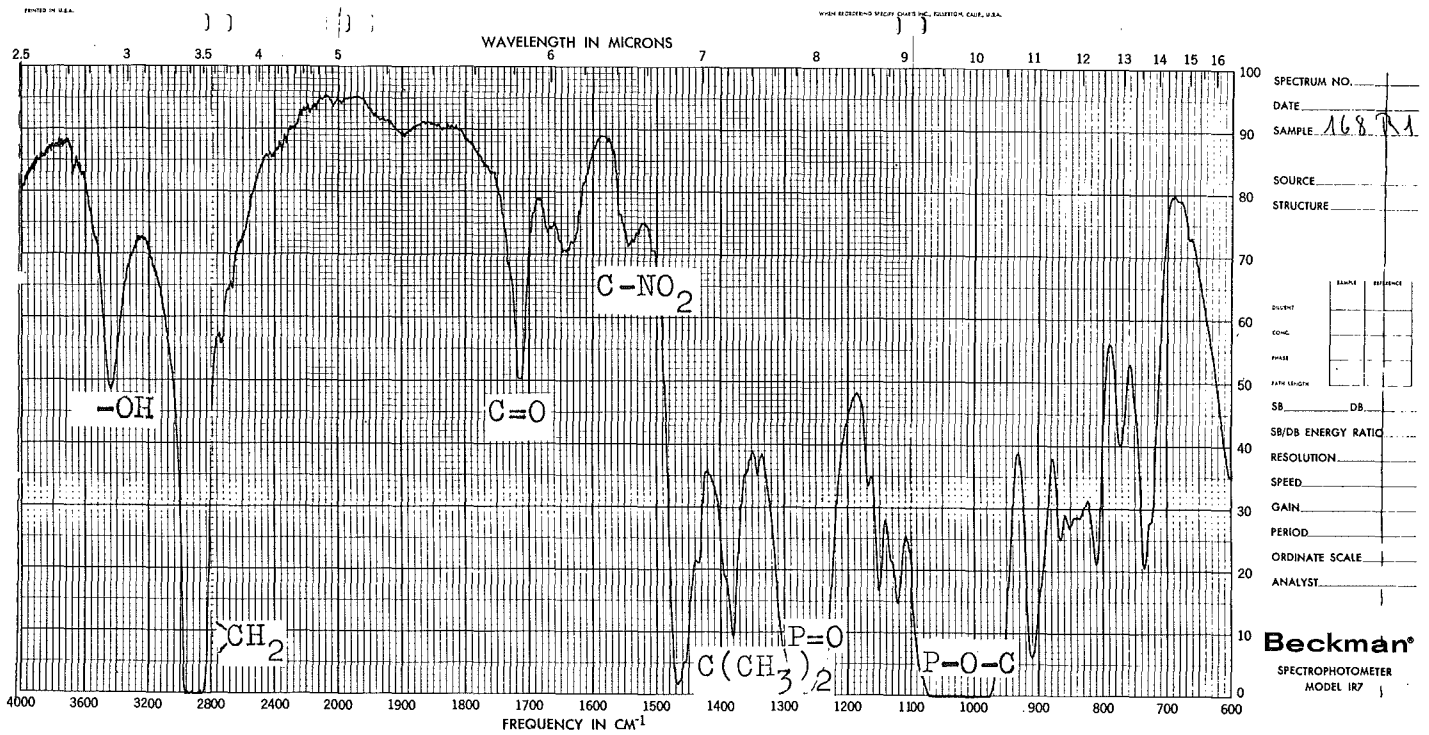
Ausführung der Bestimmung:

100 λ der Hf(Cl)₄ - Aktivität (Radiochemical Centre, Amersham) wurden mit 12 M HNO₃ abgeraucht und mit 3 M HNO₃ auf 100 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Hf- Retentionszahl wurden 2 ml dieser Lösung mit 2 ml der organischen Phase ins Gleichgewicht gebracht und 10 min. geschüttelt. Anschließend wurde die Aktivität eines aliquoten Teils der organischen und anorganischen Phase mit einem NaJ(Tl) Bohrlochkristall bestimmt.

Ergebnis

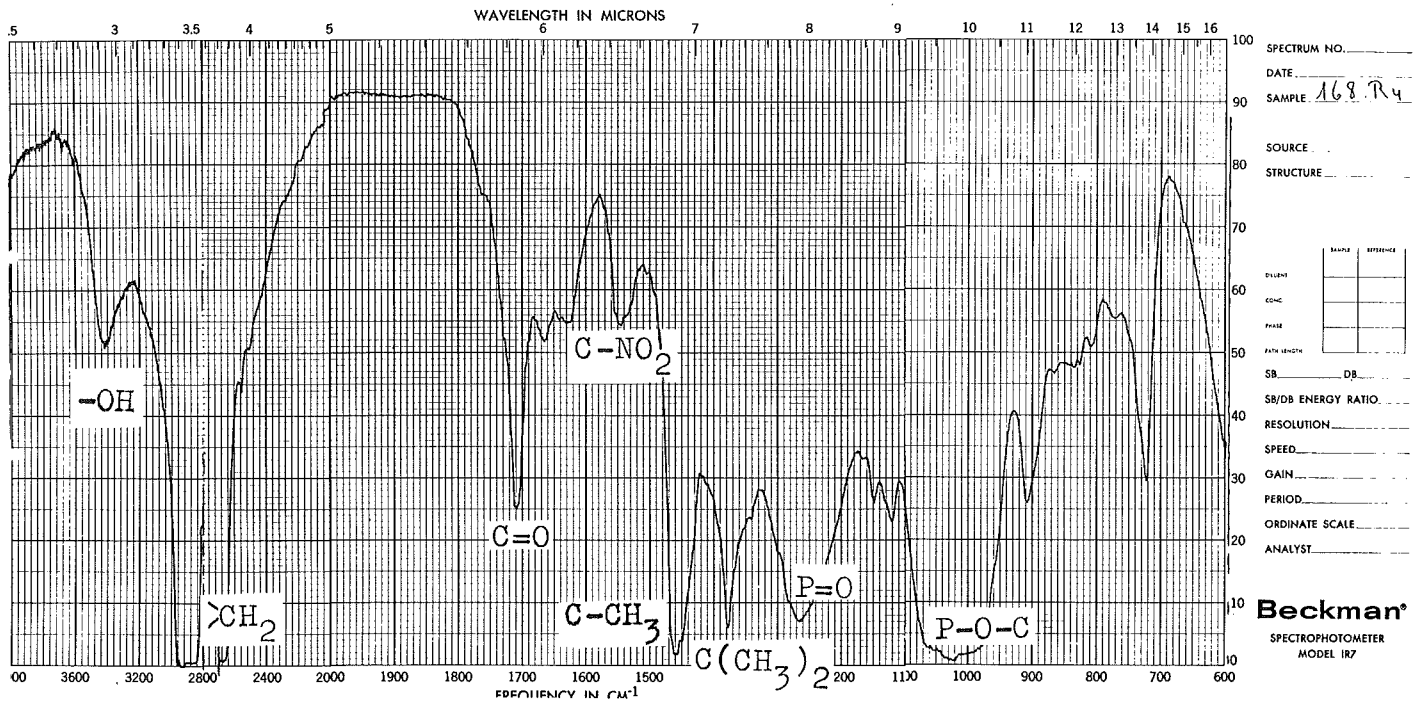
Die Kurzwegdestillation wurde bei 40°C, 50°C, 60°C und 90°C durchgeführt. Von dem Rückstand, den man bei der jeweiligen Temperatur erhielt, wurde die Hf- Retentionszahl bestimmt. Dabei zeigte sich, daß es auf diesem Wege möglich war, die Komplexbildner in einer angereicherten

um höhermolekulare Verbindungen handeln, da die leichtflüchtigen Phosphorsäureester durch die Destillation bereits entfernt worden sind.



IR - Spektrum von R₁

Es fällt auf, daß sich die Nitroalkane (1550 cm^{-1} C-NO_2) und die Karbonylverbindungen (1720 cm^{-1} C=O) im Verlauf der Destillation im Rückstand anreichern. Dies zeigt ein Vergleich der IR - Spektren von R₁ und R₄.



IR - Spektrum von R₄

2. Extraktive Trennung des Destillationsrückstands

Der Destillationsrückstand R_4 wurde nun durch einen Extraktionsprozess getrennt. Dabei erhielt man 3 Fraktionen, deren Extraktionsvermögen sich stark unterschied und die einzeln weiteruntersucht wurden.

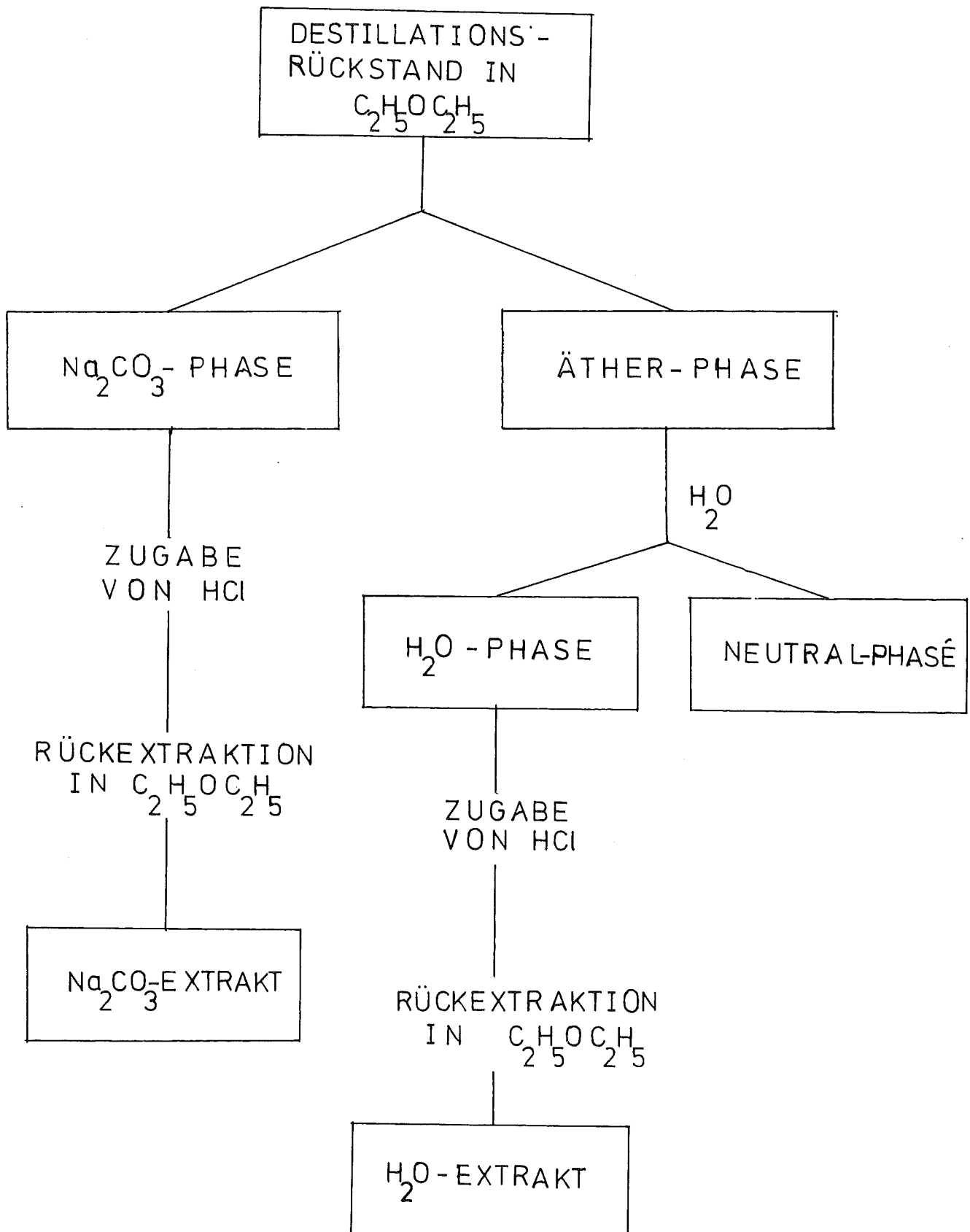
a) Trennungsgang

8,36 g des Destillationsrückstands R_4 wurden zuerst in 200 ml Äther gelöst und dann mit 200 ml 1 M Na_2CO_3 -Lösung extrahiert. Man erhielt eine blaßgelbe anorganische und eine gelbbraune organische Phase. Die anorganische Phase wurde abgetrennt und mit 2 M HCl angesäuert. Danach wurde sie drei Mal mit 200 ml Äther extrahiert. Dieser Ätherextrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand erhielt man den " Na_2CO_3 - E x t r a k t . "

Die nach dieser Extraktion anfallende organische Phase wurde drei Mal mit 200 ml H_2O extrahiert. Dabei bildete sich eine stabile Emulsion, die nur durch Zentrifugieren in eine wäßrige und eine ätherische Phase getrennt werden konnte. Diese Ätherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers erhielt man daraus den als " N e u t r a l - P h a s e " bezeichneten Rückstand.

Der wäßrigen Phase wurde 2 M HCl zugesetzt, um die darin als Na - Salze vorliegenden Verbindungen in der sauren Form zu erhalten. In dieser Form konnten sie mit Diäthyläther (3x200 ml) in die organische Phase zurückextrahiert werden. Die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieb der " H_2O - E x t r a k t " .

TRENNSCHEMA DES
DESTILLATIONS-RÜCKSTANDS



b) Untersuchung der einzelnen Fraktionen

Die drei Fraktionen, die man durch den Extraktionsprozess erhalten hatte, wurden getrennt untersucht. Um festzustellen, in welcher Fraktion sich die Komplexbildner angereichert hatten, wurde ihr Verteilungskoeffizient D für Hf^{4+} bestimmt. Dieser ist definiert als

$$D = \frac{\text{Hf (organische Phase)}}{\text{Hf (anorganische Phase)}}$$

Der Verteilungskoeffizient D liefert im Gegensatz zur Hf- Retentionszahl eine qualitative Aussage über das Komplexbildungsvermögen einer untersuchten Probe. Er wird hier angegeben, da der genaue Hf- Gehalt der verwendeten $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ - Lösung nicht bekannt war. Die Bestimmung erfolgte mit einer $^{175}\text{Hf}/^{181}\text{Hf}$ - Lösung nach der Vorschrift, die auf S. 11 beschrieben worden ist. 10 λ der zu untersuchenden Fraktion wurden zu diesem Zwecke 2 ml einer Probe von 20 % TBP/ 80 % Dodekan zugesetzt.

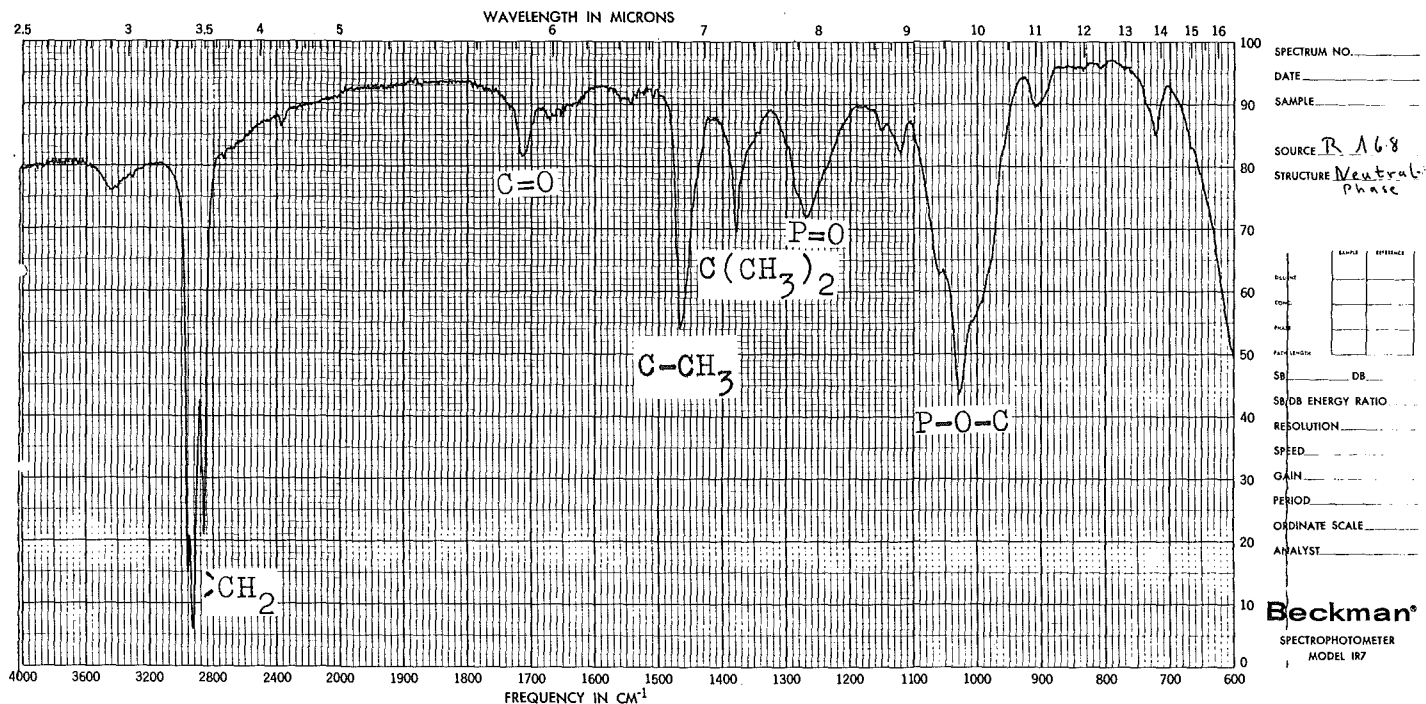
Ergänzend dazu wurden von den einzelnen Fraktionen mit einem Beckmann IR - 7 Doppelstrahlinstrument, Schichtdicke 0,1 mm, NaCl - Fenster, IR - Spektren aufgenommen.

I. Neutral - Phase

Die Neutralphase umfaßt gewichtsmäßig den größten Teil der ursprünglich eingesetzten Probe. Sie wog 7,848 g. (94 %)

Das Komplexbildungsvermögen der Neutralphase war gering. Man erhielt einen Verteilungskoeffizienten von 0,5. Außerdem war es möglich, durch wiederholte Wäsche mit 3 M HNO_3 einen Teil der Aktivität wieder aus der organischen Phase zu entfernen.

Bei den IR - Untersuchungen der Neutralphase findet man die Banden von Carbonylverbindungen (1720 cm^{-1} C=O) und Phosphorsäureestern. (1030 cm^{-1} P-O-C, 1270 cm^{-1} P=O) Daneben erhält man Absorptionen, die auf die Deformationsschwingungen von Alkanketten zurückzuführen sind. (1470 cm^{-1} -C-CH₃, 1380 cm^{-1} -C-(CH₃)₂)



IR - Spektrum der Neutral - Phase

In der Neutralphase befinden sich hauptsächlich langkettige neutrale Carbonylverbindungen und Phosphorsäureester sowie Alkane. Ihr Extraktionsvermögen ist gering.

II. H₂O - Extrakt

Der Wasserextrakt enthält Verbindungen, die unter den Bedingungen der Sodawäsche vorwiegend in der organischen Phase verbleiben und erst durch gründliche Extraktion mit Wasser in die wäßrige Phase überführt werden können. Ein solches Verhalten kann durch das Zusammenwirken folgender Vorgänge erklärt werden:

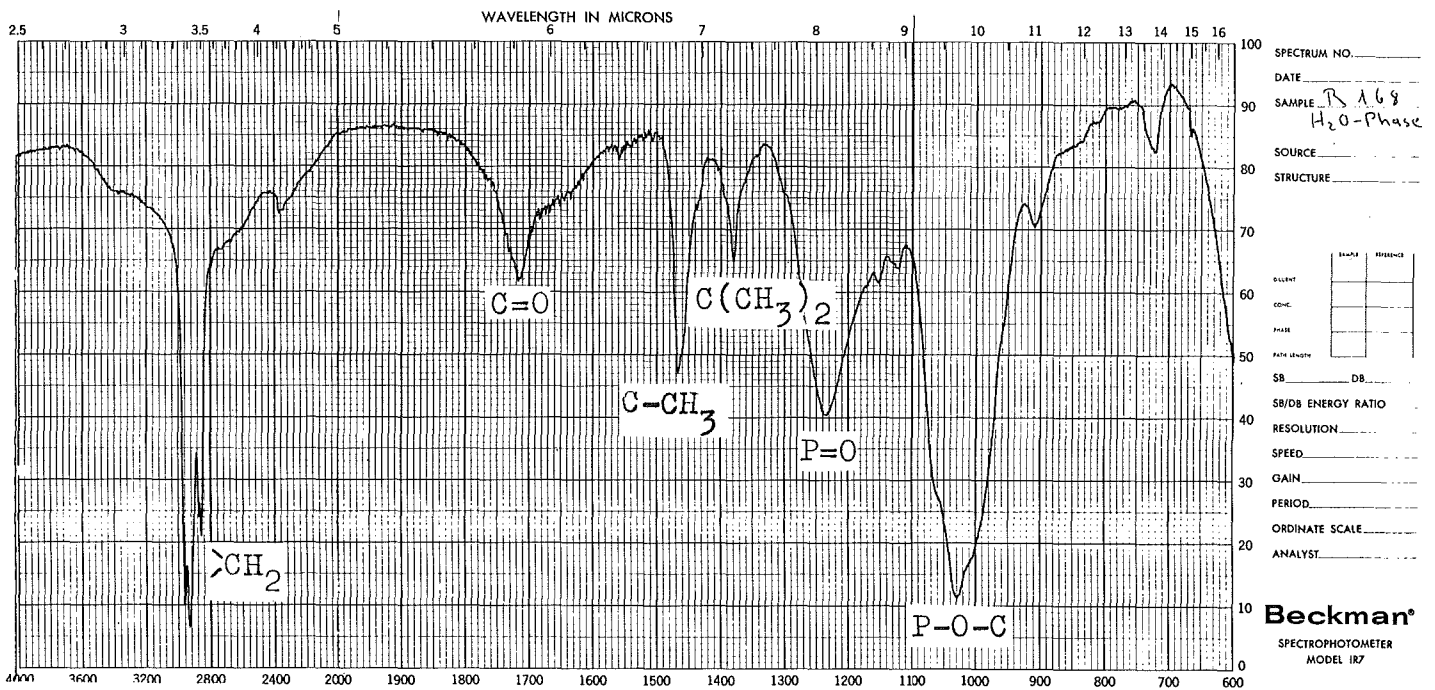
- 1) Es bilden sich Na - Salze, die in der organischen Phase hinreichend löslich sind.
- 2) Durch die hohe wäßrige Natriumionenkonzentration bei der Sodawäsche ist das Verteilungsgleichgewicht der Salze weitgehend zugunsten der organischen Phase verschoben.
- 3) Bei anschließender Extraktion mit Na - freiem Wasser kehrt sich diese Verteilung um, so daß es nun gelingt, die Natriumsalze in die wäßrige Phase zu extrahieren.

Der H₂O - Extrakt wog 195,5 mg. Das sind 2,4 % der eingesetzten Probe. Es war eine blaßgelbe, sirupartige Flüssigkeit, die sich gut in Äther löste. Der Verteilungskoeffizient D des H₂O - Extrakts betrug 103. Man findet hier also sehr wirksame Komplexbildner vor, denn beinahe die gesamte Aktivität wurde in der organischen Phase gebunden. Die Meßrate der anorganischen Phase entsprach nur der doppelten Nullrate. Auch durch wiederholtes Waschen mit 3 M HNO₃ konnte die Aktivität nicht aus der organischen Phase entfernt werden. Dies zeigt folgende Tabelle:

Anzahl der Waschstufen	$D = \frac{\text{Hf org.}}{\text{Hf anorg.}}$
1	268,5
2	316,0
3	166,4

Abb.: Verteilungskoeffizient D des H₂O - Extrakts nach mehrmaliger Wäsche mit 3 M HNO₃

Die IR - Untersuchung des H_2O - Extrakts erbrachte ähnliche Ergebnisse wie die Neutralphase. Es finden sich die Banden für Karbonylverbindungen (1720 cm^{-1}), Phosphorsäureester (1030 cm^{-1} , 1270 cm^{-1}) sowie für Deformationsschwingungen von Alkanen. (1380 cm^{-1} , 1470 cm^{-1})



IR - Spektrum des H_2O - Extrakts

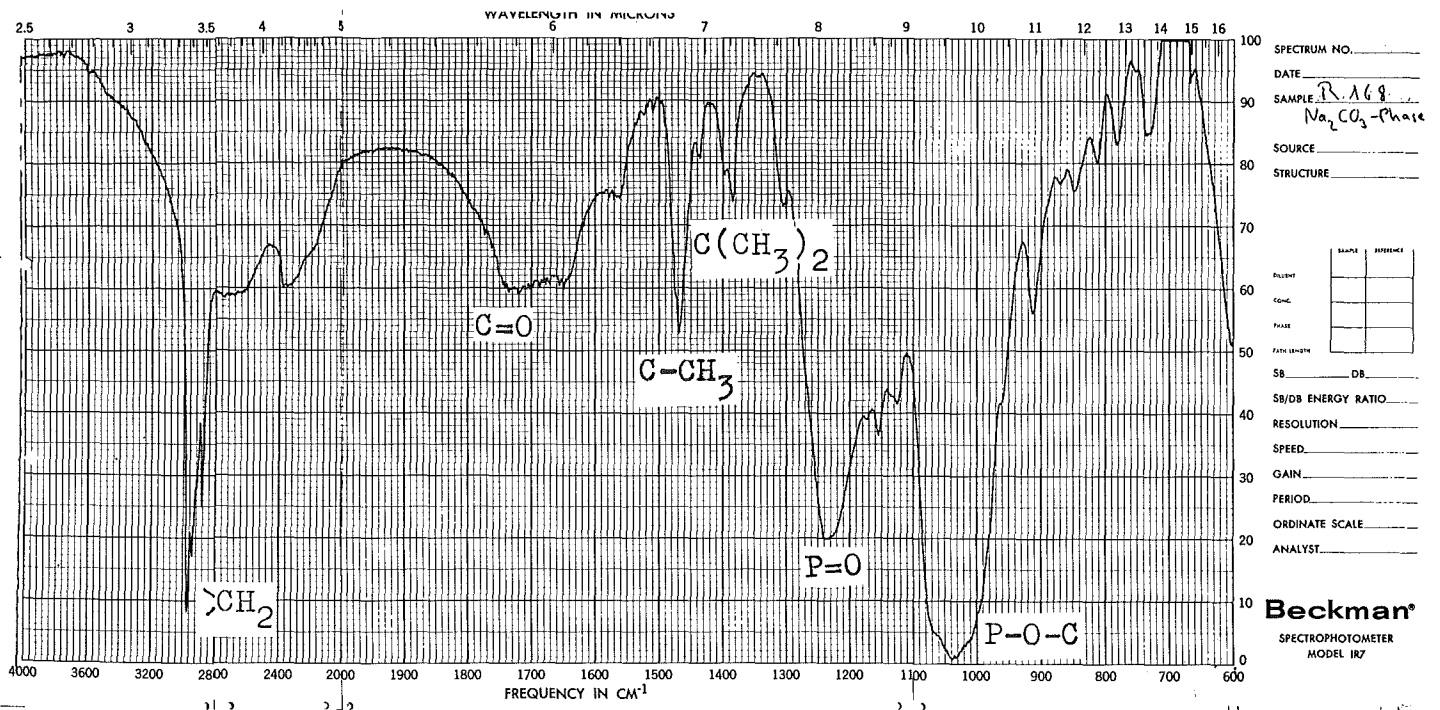
Im H_2O - Extrakt findet man saure Verbindungen, die ein sehr hohes Komplexbildungsvermögen besitzen, Sie lassen sich durch eine Na_2CO_3 - Wäsche nicht entfernen, da ihr Na - Salz eine sehr hohe Löslichkeit in der organischen Phase besitzt.

III. Der Na_2CO_3 - Extrakt

Der Na_2CO_3 - Extrakt umfaßt den geringsten Teil der ursprünglich eingesetzten Probe, nämlich 0,6 %. Nach der Entfernung des Äthers erhielt man einen zähflüssigen, farblosen Rückstand, der 46,5 mg wog. Der Na_2CO_3 - Extrakt enthält saure Verbindungen, die sowohl in eine ätherische als auch in eine alkalische Phase gehen.

Ein Verteilungskoeffizient D des Na_2CO_3 - Extrakts wurde nicht bestimmt, da hierfür nicht genügend Substanz vorhanden war. Aus ähnlichen Untersuchungen ist jedoch bekannt, daß er in der Größenordnung des Verteilungskoeffizienten des H_2O - Extrakts liegt. (11) Es befinden sich im Na_2CO_3 - Extrakt also auch sehr wirksame Komplexbildner.

Im IR - Spektrum findet man ebenfalls Karbonylverbindungen (1720 cm^{-1}), Phosphorsäureester (1030 cm^{-1} , 1270 cm^{-1}) sowie Alkanketten (1380 cm^{-1} , 1470 cm^{-1}). Allerdings ist die Bande der Karbonylschwingung sehr breit, was auf das Vorliegen eines Chelatkomplexes (1670 cm^{-1} - 1630 cm^{-1}) hinweisen könnte.



IR - Spektrum des Na_2CO_3 - Extrakts

Zusammenfassung

Es war möglich, durch einen Extraktionsprozess die Komplexbildner in zwei Fraktionen, den H_2O - Extrakt und den Na_2CO_3 - Extrakt, zu konzentrieren. Auf Grund der Extraktionsschritte kann man annehmen, daß es sich hierbei um saure Verbindungen handelt.

Störend wirken sich die Substanzen des H_2O - und des Na_2CO_3 - Extrakts im Wiederaufarbeitungsprozess aus. Ihr Komplexbildungsvermögen mit Schwermetallen verursacht hier eine erhöhte Retention von Spaltprodukten sowie eine Erniedrigung des Dekontaminationsfaktors der Produktströme.

Die Substanzen des Na_2CO_3 - Extrakts lassen sich jedoch durch eine Sodawäsche entfernen. Ihr schädlicher Einfluß auf den Extraktionsprozess kann so in Grenzen gehalten werden. Dagegen werden die Produkte des H_2O - Extrakts unter den Bedingungen der Na_2CO_3 - Wäsche nicht abgetrennt. Sie reichern sich im Prozess also an. Es ist wahrscheinlich, daß sie für die langfristige Verschlechterung des Lösungsmittels verantwortlich sind.

3. Massenspektrometrische Untersuchung des H₂O - Extrakts

a) Durchführung der Untersuchung

Zur weiteren Untersuchung wurde der H₂O - Extrakt gaschromatographisch getrennt und die Einzelkomponenten massenspektrometrisch identifiziert. Zu diesem Zweck wurde eine Anordnung verwendet, bei der ein Massenspektrometer mit einem Gaschromatographen gekoppelt ist. Der Massenspektrometer dient dabei als Detektor des Gaschromatographen. Solche Anordnungen sind in letzter Zeit in der Literatur öfter beschrieben worden. (17) Sie eignen sich besonders zur Analyse komplizierter organischer Stoffgemische, da man mit sehr kleinen Mengen (bis 0,001µg) arbeiten und auch Substanzen, die in sehr geringer Konzentration vorliegen, noch identifizieren kann.(18)

Als Massenspektrometer diente ein Varian - Mat CH5. Als Gaschromatograph wurde ein Varian 1700 Aerograph verwendet. Dieser war mit einem wählbaren Temperaturprogramm ausgerüstet. Gaschromatograph und Massenspektrometer waren durch einen 2-stufigen Molekülseparator nach Biemann - Watson verbunden. Dieser vermindert den Gasdruck und sorgt gleichzeitig für eine Anreicherung der Komponente im Trägergas. Als Trägergas wurde ein He - Strom verwendet.

1λ der Probe wurde mit Diazomethan verestert, um aus schwer flüchtigen sauren Komponenten leichter flüchtige Ester zu bilden, und anschließend gaschromatographisch getrennt. Es wurde ein Temperaturprogramm von 70°C bis 250°C gewählt. Zur Trennung wurden 2 m lange Glassäulen (innerer Durchmesser 3 mm) verwendet, die mit verschiedenen Materialien gefüllt waren:

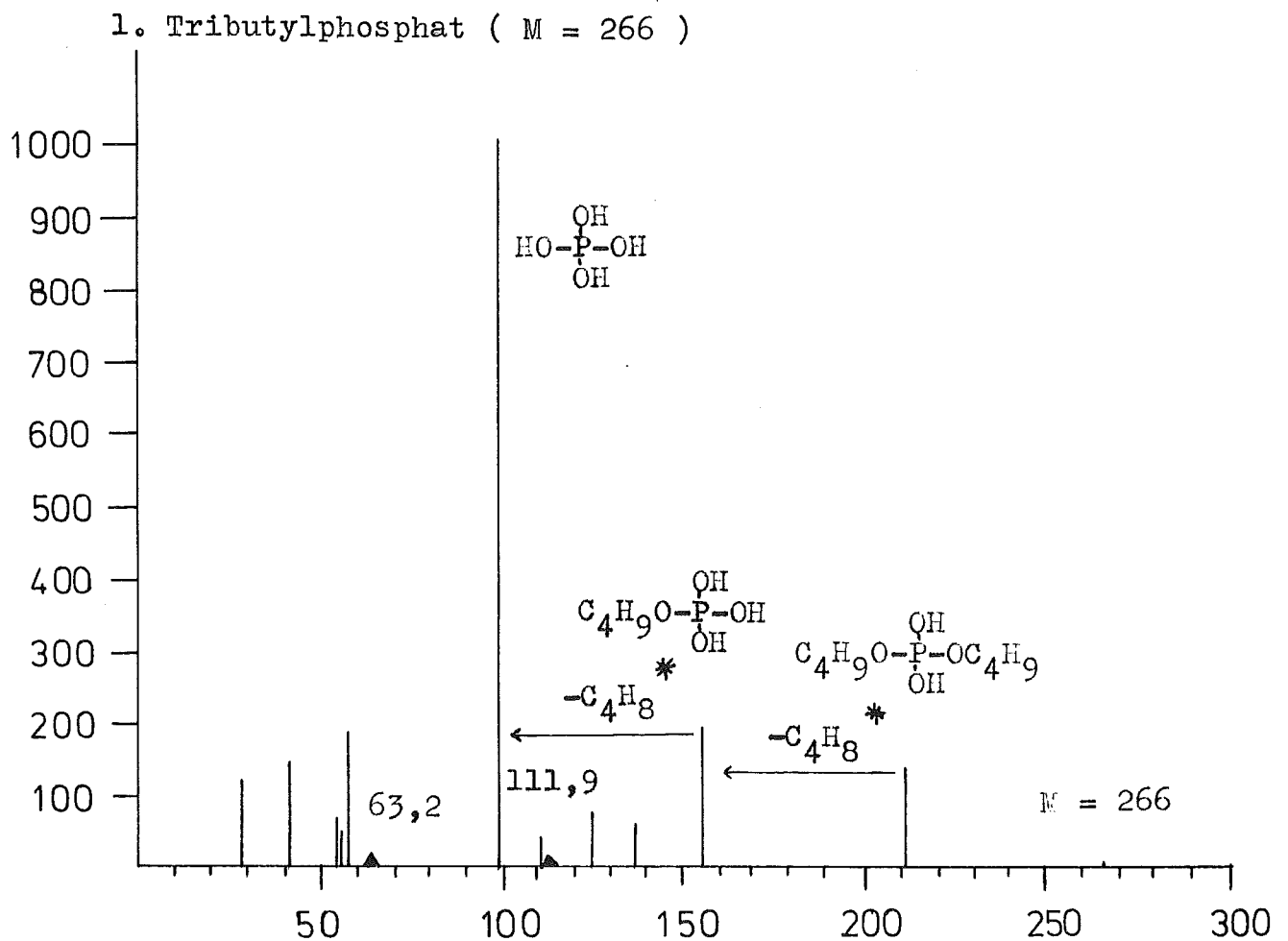
- a) 3 % OV-1 auf Gaschrom G (Fa. Serva, Feinbiochemica)
- b) 3 % OV-225 auf Gaschrom G (Fa. Serva, Feinbiochemica)
- c) 3 % Carbowax 20 M auf Chromosorb G (AW-DMCS, 80 - 100 mesh ; Fa. Perkin-Elmer)

Von den getrennten Substanzen wurde ein Massenspektrum aufgenommen.

b) Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung

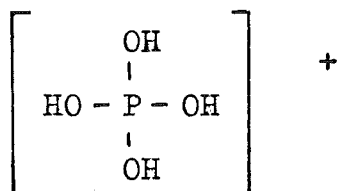
I. Messung der Modellsubstanzen

Die Auswertung und Zuordnung der Massenspektren des H₂O - Extrakts ist auf Grund des charakteristischen Fragmentierungsverhaltens von Phosphorsäureestern möglich. Dieses ist in der Literatur jedoch nur unvollständig beschrieben (19, 20, 21). Deshalb war es notwendig, einfach gebaute Verbindungen als Modellsubstanzen massenspektrometrisch zu untersuchen und aus den erhaltenen Ergebnissen die Fragmentierungsmechanismen von Phosphorsäureestern festzulegen. Es wurden neutrale (Trialkylphosphate) und ursprünglich saure Phosphorsäureester, deren Hydroxylgruppen mit Diazomethan verestert worden waren, untersucht. Als Modellsubstanzen dienten Tributylphosphat, Dibutylphosphat und Monobutylphosphat.



Aus dem Massenspektrum des TBP (19) lassen sich einige Besonderheiten, die als charakteristisch für das Verhalten dieser Verbindungsklasse gelten können, ableiten:

- 1) Der intensivste Peak in diesem Spektrum ist ein Peak der Masse 99. Er stammt von einem Ion mit folgender Struktur



$$m/e = 99$$

Dabei handelt es sich um ein Umlagerungsbruchstück, das durch die Abspaltung der drei Alkylgruppen bei einer gleichzeitigen Übertragung von Wasserstoffatomen auf die am Phosphor gebundenen Sauerstoffatome zustande kommt.

- 2) Weitere intensive Peaks treten bei den Massenzahlen 211 und 155 auf. Die Bruchstücke, von denen sie herühren, haben wahrscheinlich folgende Struktur



$$m/e = 211$$

$$m/e = 155$$

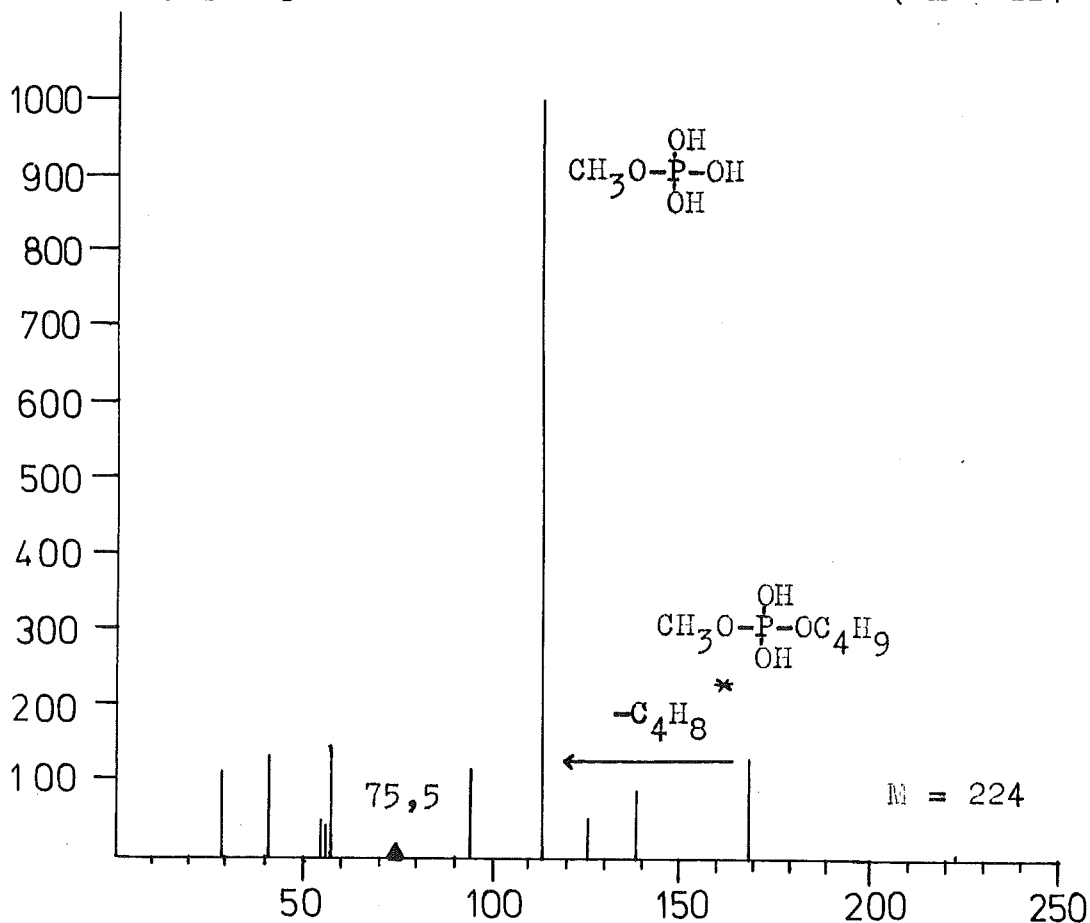
Man hat es hier ebenfalls mit Umlagerungsfragmenten zu tun. Sie entstehen durch Abspaltung von einer bzw. zwei Alkylgruppen sowie die Übertragung von Wasserstoffatomen auf die noch vorhandenen Sauerstoffatome.

- 3) Das Spektrum des TBP weist zwei metastabile Übergänge auf, einen bei der Massenzahl 111,9 und einen bei der

Massenzahl 63,2. Daraus läßt sich die direkte Bildung des Bruchstücks der Masse 155 aus dem der Masse 211 sowie des Bruchstücks der Masse 99 aus dem der Masse 155 erkennen. Sie erfolgt jeweils unter Abspaltung eines Fragments der Masse 56. (C_4H_8)

- 4) Der Molekülpeak des TBP ($M = 266$) ist sehr klein. Er tritt im Massenspektrum von Estern mit langer Alkylkette praktisch nicht auf.

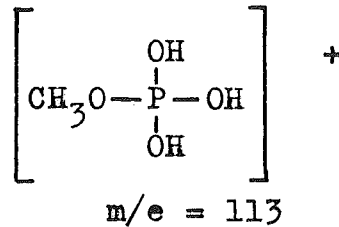
2. Dibutylphosphat verestert mit Diazomethan ($M = 224$)



Massenspektrum des Dibutylmethylphosphat

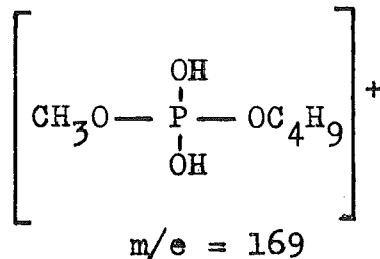
Die Massenspektren ursprünglich saurer Phosphorsäureester, die mit Diazomethan methyliert wurden, weisen dem Spektrum des TBP gegenüber einige wichtige Unterschiede auf.

- 1) Den intensivsten Peak des Spektrums findet man bei der Massenzahl 113. Er stammt von einem Bruchstück mit folgender Struktur



Es handelt sich dabei um ein Umlagerungsbruchstück, das durch die Abspaltung der beiden Butylgruppen sowie die Übertragung von Wasserstoffatomen auf die am Phosphor gebundenen Sauerstoffatome gebildet wird. Die Methylgruppe wird jedoch bei der Fragmentierung nicht abgespalten.

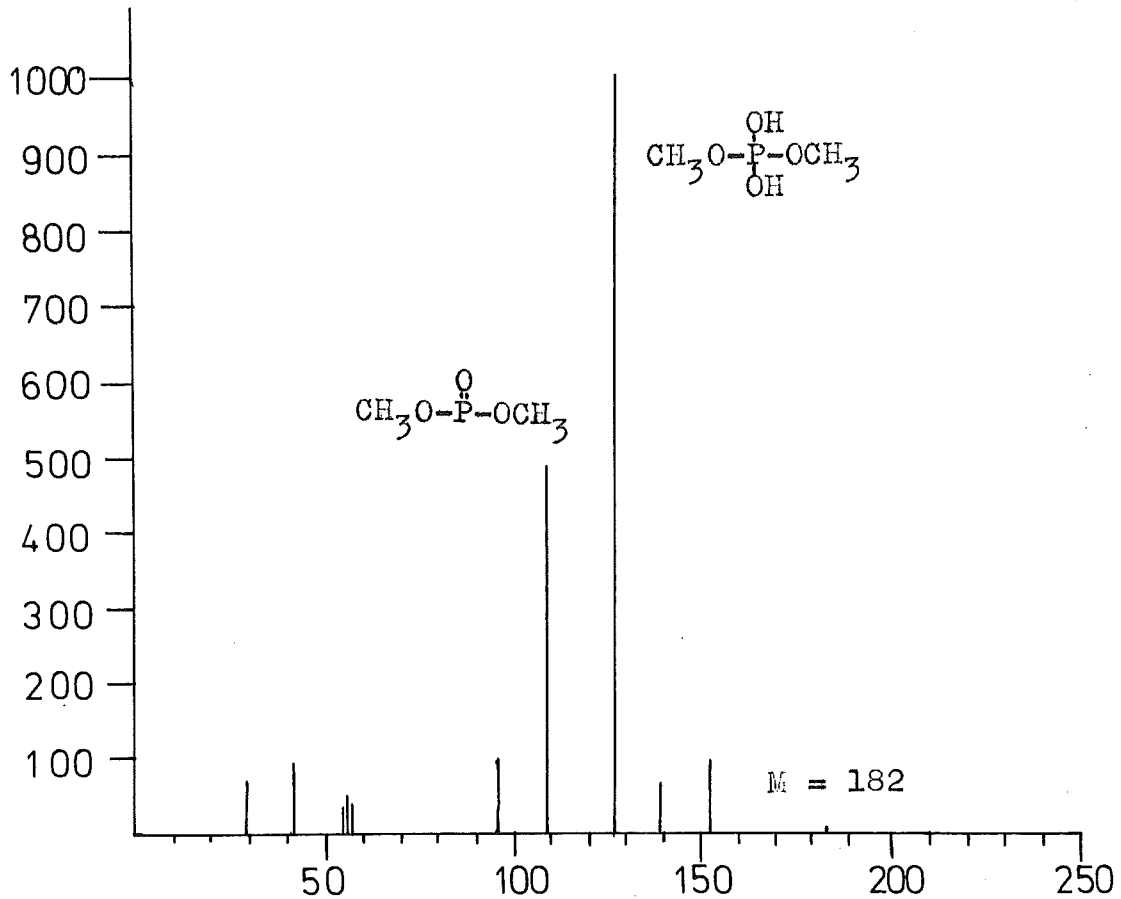
- 2) Den nächst intensiven Peak erhält man bei der Massenzahl 169. Er wird von dem folgenden Bruchstück gebildet



Es handelt sich wieder um ein Umlagerungsbruchstück, das nach der Abspaltung der ersten Butylgruppe entstanden ist.

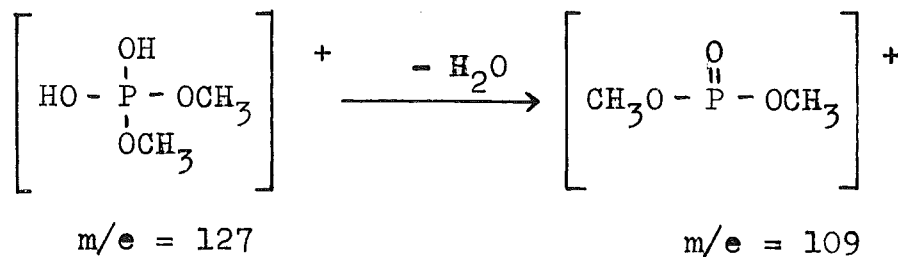
- 3) Ein metastabiler Übergang bei der Massenzahl 75,5 beweist die direkte Bildung des Bruchstücks der Masse 113 aus dem der Masse 169.

3. Monobutylphosphat verestert mit Diazomethan (M = 182)



Massenspektrum von Monobutyl - dimethylphosphat

- 1) Als Basispeak findet man hier einen Umlagerungspeak bei der Masse 127. Die Methylgruppen werden hier bei der Fragmentierung ebenfalls nicht abgespalten.
- 2) Das Bruchstück der Masse 109, das den nächst intensiven Peak bildet, entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Bruchstück der Masse 127. Diese Abspaltung erfolgt offensichtlich leichter als die der Methylgruppe, obwohl dabei eine P-O- Bindung gespalten werden muß.



Allgemein kann man sagen, daß die intensivsten Peaks in den Massenspektren von Phosphorsäureestern auf Umlagerungsbruchstücke zurückzuführen sind. Diese entstehen durch die Abspaltung einer oder mehrerer Alkylgruppen bei einer gleichzeitigen Wasserstoffübertragung auf die Sauerstoffatome, die sich noch am Phosphor befinden. Verbindungen, die keine Methyl-estergruppe besitzen, haben als intensivsten Peak einen Peak der Masse 99. Methyl-estergruppen werden bei der Fragmentierung nicht abgespalten.

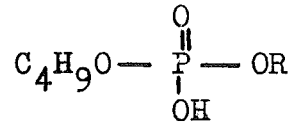
II. Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung des H₂O - Extrakts

Bei der Auswertung der Massenspektren des H₂O - Extrakts, der ein Gemisch von unterschiedlichen Verbindungen darstellt, wurden bei niedriger Säulentemperatur zunächst eine Reihe von Substanzen gefunden, die als Karbonsäuremethylester identifiziert werden konnten. Dabei handelte es sich bei den Karbonsäuren durchweg um solche, die einen längeren Alkylrest besaßen. Man fand z. B. C₇H₁₅ CO(OCH₃) und C₉H₁₉ CO(OCH₃).

Die übrigen Bestandteile des H₂O - Extrakts waren Phosphorsäureester, die einen Basispeak bei der Massenzahl 113 besaßen. Dieser stammt von dem Umlagerungsbruchstück (CH₃O)P(OH)₃⁺ und läßt auf eine Methyl-estergruppe schließen. Da die Probe vor der Untersuchung mit Diazomethan verestert worden war, muß die Verbindung ursprünglich eine saure Hydroxylgruppe besessen haben.

Weiterhin haben alle diese Verbindungen einen sehr intensiven Peak bei der Masse 169. Dieser stammt von dem Bruchstück (CH₃O)(C₄H₉O)P(OH)₂. Sie besitzen also alle eine Butylestergruppe. Daneben beweist ein metastabiler Peak bei m/e = 75,5, der regelmäßig in diesem Spektrum auftritt, die direkte Bildung des Peaks der Masse 113 aus dem Bruchstück der Masse 169.

Man kann für die Phosphorsäureester, die sich ursprünglich in der H₂O - Fraktion befanden, deshalb folgende gemeinsame Struktur annehmen



Dies soll an zwei Beispielen gezeigt werden:

Beispiel a) Massenspektrum von

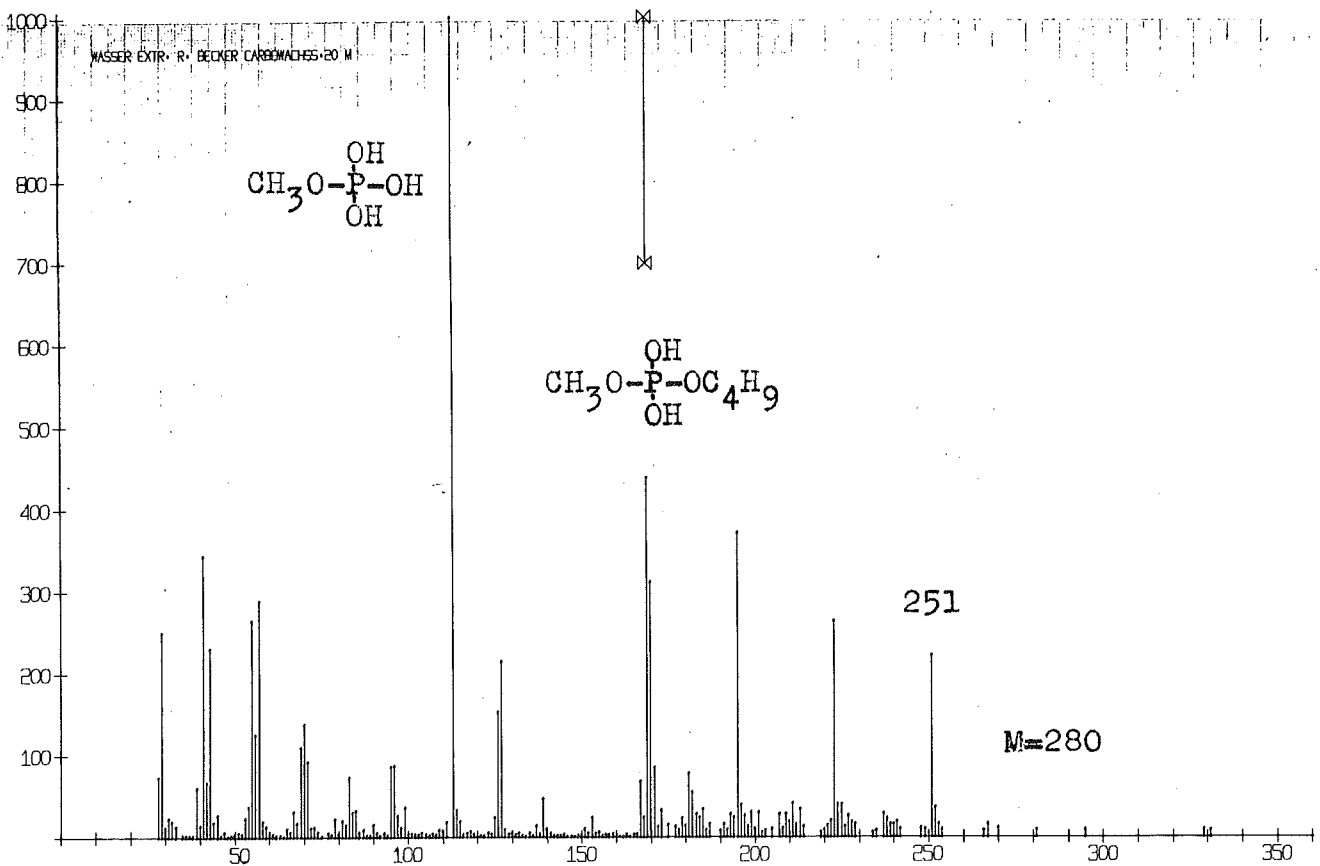
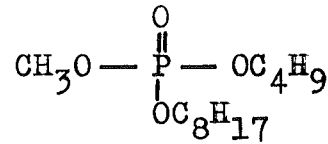
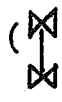
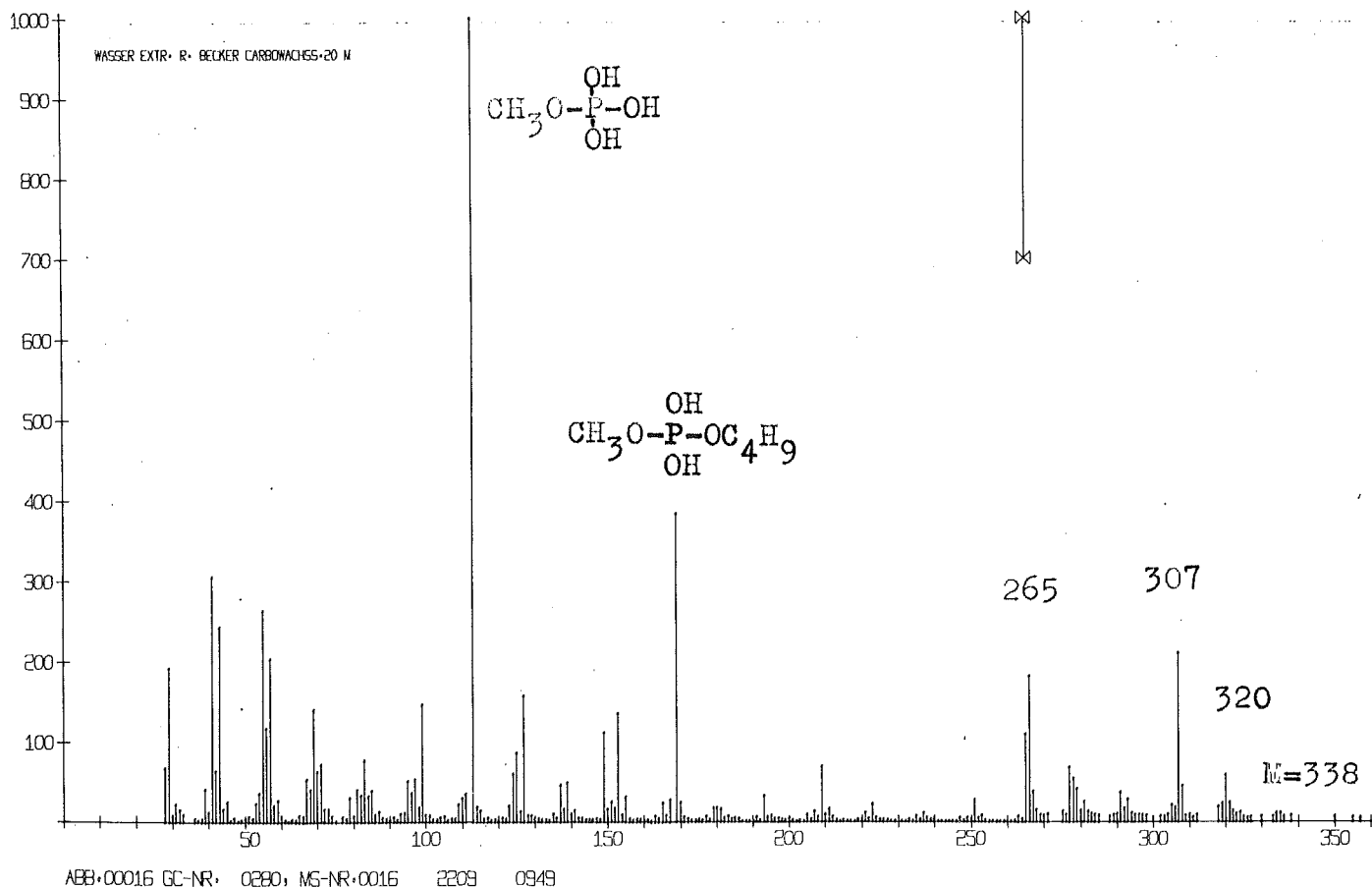
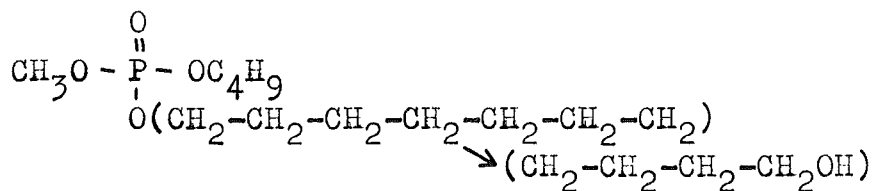


ABB.00007 GC-NR. 0280, MS-NR.0007 2209 0941

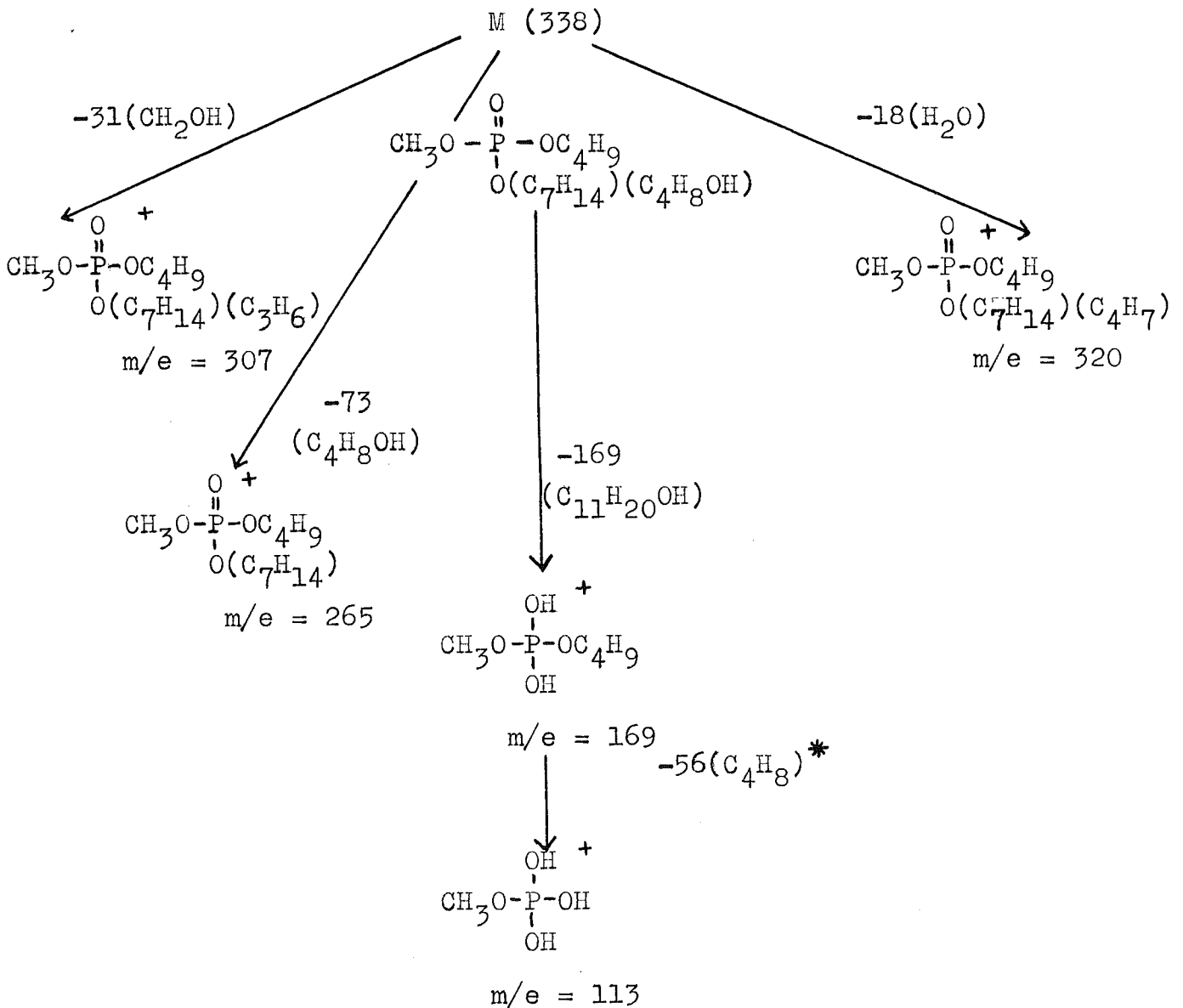
( = die Intensität der folgenden Peaks wurde mit dem Faktor 10 multipliziert)

- 1) Den Basispeak erhält man bei der Masse 113, den nächst intensiven Peak bei der Masse 169, d. h. die Verbindung besitzt eine Methyl- und Butylgruppe.
- 2) Einen Molekülpeak findet man bei solchen Verbindungen häufig nicht. Den ersten intensiveren Peak solcher Spektren bildet ein Bruchstück, das aus dem Ausgangsmolekül durch die Abspaltung einer Äthylgruppe gebildet wurde. In diesem Falle hat es die Masse 251. Das Molekulargewicht der Verbindung beträgt wahrscheinlich 280. Die zweite Alkylgruppe ist eine Oktylgruppe ($-C_8H_{17}$), die wahrscheinlich durch eine Radikalreaktion aus 2 Butylgruppen entstanden ist.
- 3) Eine Verzweigung ist nicht vorhanden, da die Peaks nach größeren Massenzahlen hin kontinuierlich an Intensität abnehmen.

Beispiel b) Massenspektrum von



Der Peak der Masse 320 könnte aus dem Ausgangsmolekül durch Wasserabspaltung (=M-18) entstanden sein. Das Bruchstück der Masse 307 wurde wahrscheinlich durch Oniumspaltung (=M-31) aus dem Ausgangsmolekül gebildet. Das folgende Zerfallsschema macht dies deutlich



Da sowohl die Wasserabspaltung als auch die Oniums-spaltung Fragmentierungsreaktionen sind, die in der Regel bei Alkoholen vorkommen, kann hieraus auf das Vorkommen einer Hydroxylgruppe in dieser Verbindung geschlossen werden. Das Molekulargewicht dieser Verbindung beträgt dann wahrscheinlich 338.

Auch alle übrigen Phosphatester, die in dem H_2O - Extrakt gefunden wurden, besitzen eine saure Hydroxylgruppe und eine unveränderte Butylgruppe. Alle diese Verbindungen unterscheiden sich lediglich durch ihre zweite Alkylgruppe. Hier ist in der Regel ein Wasserstoffatom der ursprünglich vorhandenen Butylgruppe durch ein Alkylradikal, das durch Radiolyse des Verdünnungsmittels gebildet wurde, ersetzt worden. Häufig entstanden auf diese Weise verzweigte Alkylreste, an denen sich teilweise funktionelle Gruppen, z.B. Hydroxylgruppen befinden. Abgesehen von den Karbonsäureestern, die bei niederen Säulentemperaturen gefunden wurden, handelte es sich bei allen übrigen gaschromatographisch erfaßbaren Komponenten des H_2O - Extrakts um solche langkettigen, sauren Phosphatester. Ein Gaschromatogramm des H_2O - Extrakts zeigt die Abbildung auf Seite 35.

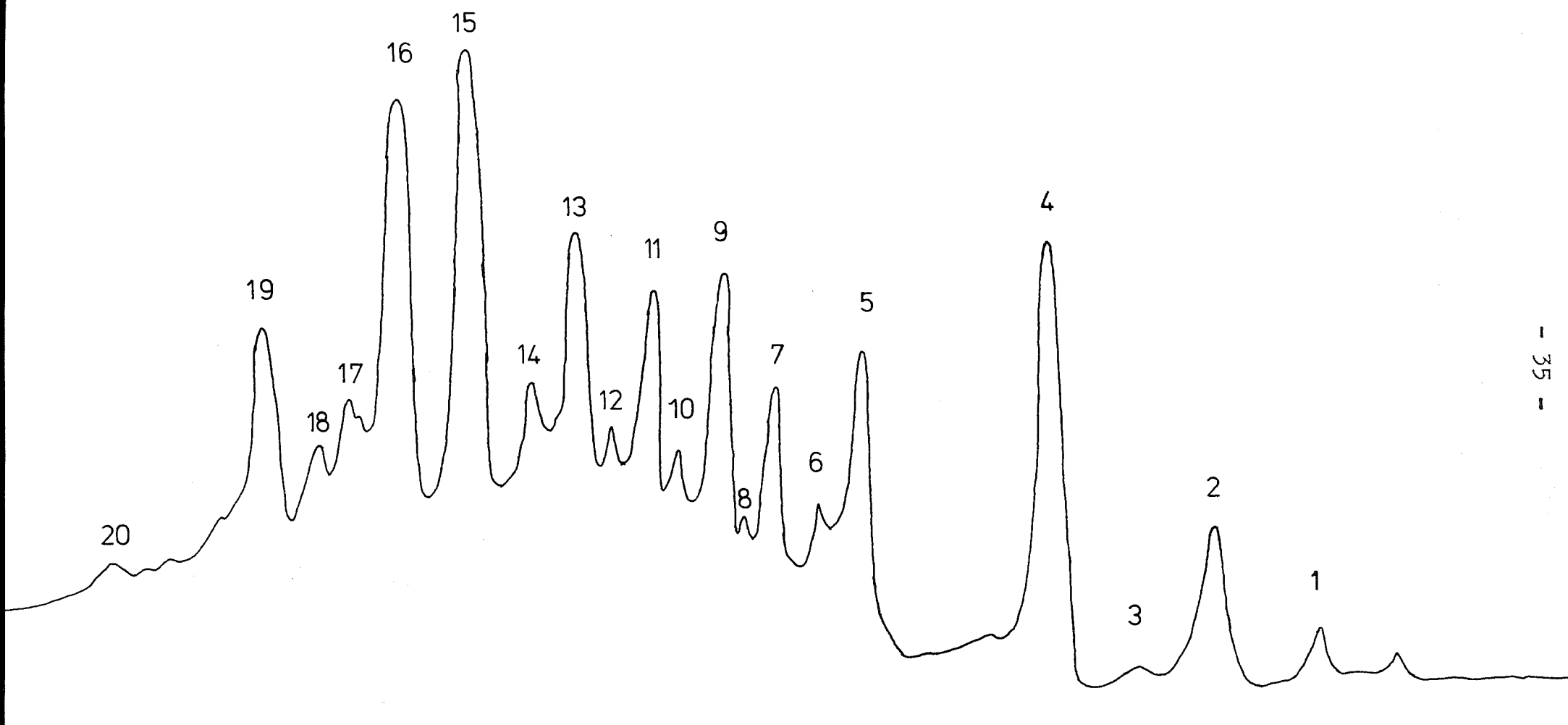
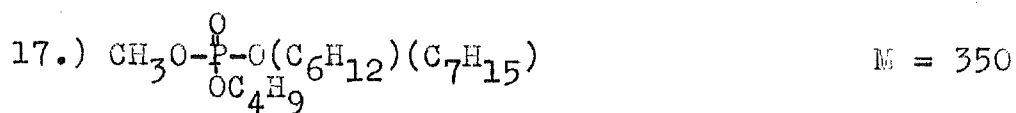
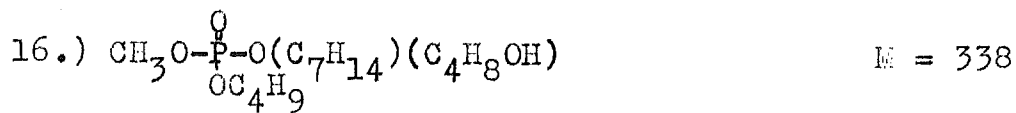
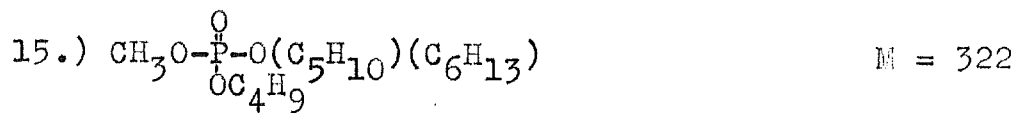
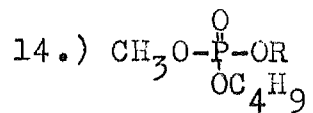
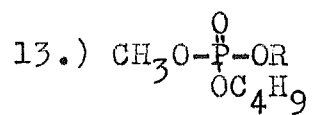


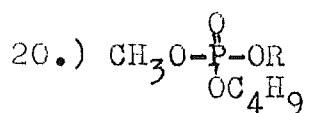
Abb.: Gaschromatogramm des H₂O - Extrakts, Säule Carbowax 20 M,
Temperaturprogramm 70 C - 200 C

Zuordnung der einzelnen Peaks des Gaschromatogramms S. 35

- 1.) Gemisch von $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$
- 2.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{P}}}-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{C}_4\text{H}_9)$ $M = 238$
- 3.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ $M = 238$
- 4.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OC}_6\text{H}_{12}$ $M = 252$
- 5.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OR}$
- 6.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OC}_7\text{H}_{15}$ $M = 266$
- 7.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ $M = 280$
- 8.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OR}$
- 9.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ $M = 308$
- 10.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{C}_4\text{H}_8\text{OH})$ $M = 296$
- 11.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_{13})$ $M = 310$
- 12.) $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OC}_4\text{H}_9}{\text{P}}}-\text{O}(\text{C}_4\text{H}_8)(\text{C}_6\text{H}_9\text{OH})$ $M = 324$



19.) nicht zuzuordnen



(R = Zweiter Alkylrest im Spektrum nicht zuordenbar)

c) Hydrolyse der Phosphorsäureester

Eine Hydrolyse der Phosphorsäureester sollte schließlich weitere Auskunft darüber geben, auf welche Weise die Alkylgruppen des TBP bei der Radiolyse verändert worden waren.

Trialkylphosphate sind hydrolytischen Angriffen gegenüber sehr stabil. (22, weitere Literaturangaben siehe dort) Wird die Hydrolyse in alkalischem Bereich durchgeführt, so erhält man als stabiles Endprodukt das Dialkylphosphat.

Eine vollständige Hydrolyse bis zur Phosphorsäure gelingt jedoch nur im sauren Bereich. Dazu muß man die Säure mehrere Tage bei etwa 100°C auf den Ester einwirken lassen.

Der H₂O - Extrakt wurde sowohl sauer als auch alkalisch hydrolysiert. Es wurde dabei nach einer Vorschrift, die bei J. Kennedy und S. S. Grimley (22) angegeben wird, verfahren.

1) alkalische Hydrolyse

35 mg des H₂O - Extrakts wurden mit 20 ml 8 M NaOH versetzt und 24 h am Rückfluß gekocht. Danach wurde diese Lösung 5 mal mit 3 ml Butanol extrahiert. Die organische Phase, die man dadurch erhielt, wurde mit 10 M HCl annähernd neutralisiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel der organischen Phase weitgehend abdestilliert (bis etwa 0,5 ml) und der verbliebene Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

2) saure Hydrolyse

35 mg des H₂O - Extrakts wurden mit 20 ml 8 M HCl versetzt und 140 h am Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde 5 mal mit 3 ml Butanol extrahiert. Dadurch erhielt man eine organische Phase, deren Lösungsmittel anschließend weitgehend abdestilliert wurde (bis etwa 0,5 ml). Der verbleibende Rückstand wurde massenspektrometrisch untersucht.

3) Massenspektrometrische Untersuchung der Hydrolyseproben

Die massenspektrometrische Untersuchung ergab, daß der Hydrolyseversuch ergebnislos verlaufen war.

Man fand in der Probe lediglich Karbonsäuremethylester (z.B. $C_7H_{15}CO(OCH_3)$), die man bereits zuvor als leichter flüchtige Bestandteile des H_2O - Extrakts erhalten hatte,

Dieses Ergebnis zeigte, daß die ursprünglich vorhandenen sauren Phosphatester bei der Hydrolyse gespalten wurden. Sie konnten in der untersuchten Probe nicht mehr nachgewiesen werden. Es war jedoch mit dem gezeigten Trennungsgang offensichtlich nicht möglich, Verbindungen, die in so geringen Mengen wie bei der Hydrolyse freigesetzter Alkohole vorliegen, so weit anzureichern, daß sie gaschromatographisch und massenspektrometrisch untersucht werden konnten. Weitere Versuche, die Phosphatester zu spalten, wurden nicht unternommen. Es stand hierfür keine Substanz mehr zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

1. F. Baumgärtner, H. Philipp
Fortschr. der Chem. Forschung,
Bd. 12, S. 712 (1969)
2. T. Rigg, W. Wild
in: Progress in Nuclear Energy
Series 111, Vol. 2, S. 320
Pergamon Press London (1958)
3. J. G. Burr
Radiation Research, 8, p. 214-222 (1958)
4. R. W. Wilkinson, T. F. Williams
AERE-R 3528
5. L. L. Burger
in: Progress in Nuclear Energy
Series 111, Vol. 2, S. 307
Pergamon Press London (1958)
6. C. A. Blake, W. Davis, J. M. Schmitt
Nucl. Sci. Engng., 17, p. 626 (1963)
7. A. J. Huggard, B. F. Warner
Nucl. Sci. Engng., 17, p. 638 (1963)
8. E. S. Lane
Nucl. Sci. Engng., 17, p. 620 (1963)
9. F. Baroncelli, G. Grossi
J. inorg. nucl. Chem., 27, p. 1085 (1965)
10. E. Hughes, F. Fardon
private communication (Windscale, 1962)
zitiert in (8)

11. L. Stieglitz
Investigation on the nature of degradation products
in the system 20 % TBP - dodecane - nitric acid
12. L. Stieglitz
Brüter - Bericht Nr. 240
13. L. Stieglitz
Externer Bericht 9/67 - 2
14. L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder
KFK - 691 (1969)
15. W. Frank
Chemiker - Ztg./ Chem. Apparatur, 87, S. 365 (1963)
16. B. O. Field, E. N. Jenkins
AERE-R 3507
17. R. Kranz
Meßtechnik, Heft 6, (1968)
18. M. C. ten Noever de Brauw, C. Brunnéz
Ergebnisse mit einer optimierten Kopplung von
Gaschromatograph und Massenspektrometer
Private Mitteilung
19. A. Quayle
in: Waldron, Advances in Mass Spectrometry, p. 365
Pergamon Press London (1957)
20. F. W. Mc Lafferty
Anal. Chem., 28, p. 306 (1956)
21. D. A. Bafus, E. J. Gallegos, R. W. Kiser
J. of Phy. Chem., 70, p. 2614 (1966)
22. J. Kennedy, S. S. Grimley
AERE-CE/ R 968