

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

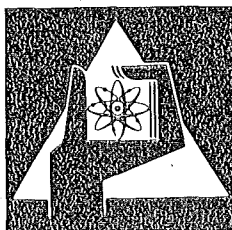
April 1976

KFK 2267

Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Schneller Brüter

**Zur Bestimmung verschiedener metallischer und
nichtmetallischer Verunreinigungen in Natrium-Metall**

H. Schneider, M. Grünhäuser, G. Nagel
E. Nold, A. Schäfer, H. Schumann



**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

KFK 2267

Institut für Material- und Festkörperforschung

Projekt Schneller Brüter

Zur Bestimmung verschiedener metallischer und nichtmetallischer

Verunreinigungen in Natrium-Metall

H.Schneider

M.Grünhäuser, G.Nagel, E.Nold, A.Schäfer, H.Schumann

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wurden Bestimmungsmethoden für verschiedene metallische und nicht-metallische Verunreinigungen in Natrium-Metall ausgearbeitet bzw. überprüft.

Nachweisgrenzen, Reproduzierbarkeit und verschiedene Analysenergebnisse werden mitgeteilt.

On the determination of various metallic and nonmetallic impurities
in sodium metal

Abstract

Methods for the determination of various metallic and nonmetallic impurities in sodium metal were developed respectively tested. Detection limits, reproducibilities and results of analyses are reported.

8.3.1976

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Die Bestimmung von Ca, Ba und Sr	2
3. Die Bestimmung von Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Ag und Sn	6
4. Die Bestimmung von Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V und Mo	13
5. Die Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid	18
6. Bestimmung von Fluorid	24
7. Die Bestimmung von Bor	26
8. Die Bestimmung von Silizium	31
9. Die Bestimmung von Phosphor	33
10. Diskussion der Ergebnisse	36
11. Literatur	37

1. Einleitung

Im Rahmen der Reinheitskontrolle von Natrium-Metall, das als Kühlmittel für den SNR eingesetzt werden soll, war es erforderlich Bestimmungsmethoden für verschiedene metallische und nichtmetallische Elemente zu überprüfen bzw. auszuarbeiten. Nachfolgend sind die im Laufe der letzten Jahre auf diesem Gebiet bei uns durchgeführten Arbeiten zusammengefaßt.

Die Reinheitsforderungen an Natrium, das als Kühlmittel für Schnellbrutreaktoren Verwendung finden soll, liegen zur Zeit für metallische Verunreinigungen im allgemeinen bei max. 5 ppm, für Calcium bei max. 1 ppm⁺⁾ .

Die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen im Natrium erfolgt üblicherweise nach Abdestillieren des metallischen Natriums im Destillationsrückstand mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Verschiedene Elemente sind jedoch während der Destillation zum Teil flüchtig, verschiedene sind mit Hilfe der normalen AAS nicht genug empfindlich nachweisbar. Um in allen Fällen eine Alternativ-Methode zur AAS anbieten zu können, haben wir Bestimmungsmethoden für eine große Anzahl von metallischen Elementen ausgearbeitet, die ebenso wie bei der Bestimmung der Nichtmetalle vom Natrium-Metall ausgehen.

Die Bestimmung der metallischen Elemente erfolgt nach Hydrolyse des Natriummetalls nach Anreicherung mit einem geeigneten Gruppenfällungsmittel in Anlehnung an Luke /3/ mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Dieses Verfahren kommt auch mit kleineren Na-Metalleinwaagen aus als die üblichen AAS-Verfahren. So arbeitet Argonne National Laboratory /4/ bei der Bestimmung der metallischen Verunreinigungen mit Hilfe der AAS mit Destillationsrückständen von 50 g Natrium, uns liegen normalerweise Einwaagen von 4g vor.

Die Probennahmen des Na-Metalls und die Vakuumdestillationen wurden vom Na-Labor des IMF/II ausgeführt, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

⁺⁾ Im Koordinierungsausschuß für Natriumchemie der am SNR mitarbeitenden Gruppen ist diese Spezifikation auf Vorschlag von INTERATOM angenommen worden. Im Argonne National Laboratory /1/ wird im Betrieb des Reaktors EBR II ein Calciumgehalt von < 0,02 ppm angegeben; in Japan wird ein reactor grade Natrium hergestellt, das nicht mehr als 3-4 ppm Ca /2/ enthält.

2. Die Bestimmung von Ca, Ba und Sr

2.1 Die Bestimmung von Ca und Ba

2.1.1 Auswahl der Methode

Bereits in einer früheren Arbeit /5/ haben wir auf die Problematik der Bestimmung geringer Ca-Gehalte hingewiesen. Die mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie erreichbare Nachweisgrenze direkt in Na_2SO_4 hatten wir zu < 10 ppm bestimmt. Für die nun geforderte Bestimmung von Gehalten < 1 ppm war unbedingt ein Anreicherungsverfahren erforderlich. In der Literatur fanden wir ein photometrisches Bestimmungsverfahren /6/ für Gehalte um 10 ppm Ca in Natrium, das zur Abtrennung des Ca vom Natrium das Na-Salz des N-Hydroxy-naphthalimids verwendet. Die Fällungen wurden in Zentrifugengläschen durchgeführt und der Niederschlag nach Abzentrifugieren und Waschen in ÄDTA gelöst. Dadurch wurde die dem Ca äquivalente Menge an gefärbtem N-Hydroxy-naphthalimid freigesetzt, die anschließend photometrisch bestimmt wurde.

Wir haben nun versucht, dieses Reagens zur Abtrennung und Anreicherung von Ca und Ba zu verwenden, wobei wir etwas Strontium als Spurenfänger zusetzten. Die anschließende Bestimmung erfolgte dann in dem über ein Membranfilter abfiltrierten Niederschlag mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie.

Gegenstand vorliegender Arbeit war es, für die Elemente Calcium und Barium eine Bestimmungsmethode auszuarbeiten und Vergleichsanalysen im Destillationsrückstand und direkt im Natrium-Metall durchzuführen, wobei die Bestimmung im Destillationsrückstand auch mit Hilfe der AAS durchgeführt werden kann.

2.1.2 Durchführung der Versuche

An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, daß bei Ca wegen seiner weiten Verbreitung zufriedenstellende Ergebnisse nur unter Einhaltung zahlreicher Vorsichtsmaßnahmen erzielt werden können. Wir haben diese Arbeiten in einem vom normalen Laborbetrieb völlig getrennten Raum durchgeführt und für die Bestimmungen nur bidest. H_2O und nach Möglichkeit suprapure Reagentien verwendet. Die alkalisch reagierenden Lösungen wurden in

Plastikflaschen aufbewahrt und die Fällungen in Quarzbechergläsern durchgeführt, da Glas calciumhaltig ist. Auch empfiehlt es sich vor den tatsächlichen Bestimmungen in den für die Fällungen bestimmten Gefäßen Ca-Fällungen zwecks Reinigung durchzuführen, die verworfen werden.

2.1.2.1 Fällung von Ca und Ba mit N-Hydroxynaphthalimid Na-Salz

Erforderliche Reagentien und Hilfsmittel:

Fällungsreagens: 0,5g-Hydroxy-naphthalimid Na-Salz wird in bidest H₂O zu 100 ml gelöst. Lösung in Plastikflaschen aufbewahren!

Pufferlösung: 13,8g NH₄Cl "Suprapur" werden in ca. 100 ml H₂O bidest. gelöst und nach Zugabe von 88 ml NH₄OH "Suprapur" auf 250 ml verdünnt. Aufbewahren in Plastikflaschen!

Waschlösung: 1+9-Pufferlösung mit bidest H₂O verdünnen. Plastikgefäß! Täglich frisch ansetzen!

Membranfilter: 2 µm Porengröße 25 mm Ø, z.B. Polivic von Millipore.

Arbeitsvorschrift. Die Ca- und Ba-haltige Lösung wird mit 5 ml Strontiumlösung (1 ml = 100 µg Sr) versetzt auf ca. 50 ml mit bidest. H₂O verdünnt. Anschließend wird mit suprapurem Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert und 7 ml Pufferlösung zugesetzt. Man stellt die Bechergläser auf eine Heizplatte und fügt dann 10 ml Fällungsreagens hinzu. Man läßt aufkochen, saugt nach dem Erkalten der Lösung den ausgefallenen Niederschlag über ein Membranfilter ab und wäscht 3mal kurz mit Waschlösung nach. Mit einer Pinzette bringt man das Membranfilter auf ein Filterpapier zum Trocknen und bedeckt es mit einem Uhrglas, um es vor Verunreinigungen zu schützen. Das lufttrockene Membranfilter wird dann mit Siliconfett auf eine Spectrosil-Quarzscheibe geklebt, diese in einen Probenhalter gelegt und anschließend mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer unter Drehen gemessen.

2.1.2.2 Meßbedingungen

Die Messungen erfolgten mit einem Philips-Röntgenspektrographen unter Verwendung der Cr-Röhre mit einer Anregung von 55 kV und 36 mA im Vakuum. Als Analysatorkristall diente LiF, als Detektor wurde das Durchflußzählrohr verwendet. Als Meßlinie diente für Ca die K α -Linie bei 113,01^o und für Ba die L α -Linie bei 87,13^o. Die Zählzeit betrug jeweils 1 min. Die

Messung erfolgte unter Drehen der Probe.

2.1.2.3 Aufstellen der Eichkurven

Zur Aufstellung der Eichkurven wurden Lösungen mit 0 bis 20 µg Ca und 0-20 µg Ba wie unter 3.1 beschrieben gefällt und nach 3.2 gemessen. Die Intensitätsausbeuten waren sehr günstig. Für 10 µg Ca zählten wir ca. 42000 Imp./min und für 10 µg Ba ca. 24000 Imp./min.

2.1.2.4 Überprüfung der Eichkurve in Gegenwart von NaCl

Um zu prüfen, ob die Fällung von Ca und Ba in Gegenwart größerer Mengen NaCl beeinflusst wird, haben wir die Eichkurven in Gegenwart von jeweils 10g NaCl wiederholt und nach Abzug des in 10g NaCl gefundenen Wertes die gleichen Impulszahlen für die zugesetzten Mengen Ca und Ba gefunden.

2.1.2.5 Nachweisgrenze der Methode

Die Nachweisgrenze wurde aus der 3fachen Standardabweichung von 10 Chemikalienblindwerten berechnet. Zur Bestimmung des Chemikalienblindwertes wurden die für das Umsetzen von 4g Na-Metall erforderlichen Mengen an Methanol p.a., HCl "Suprapur" und H₂O bidest. in der zur Umsetzung verwandten Platinschale zur Trockne gedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit 1-2 ml verd. suprapurer HCl gelöst und weiter wie unter 2.1.2.1 und 2.1.2.2 beschrieben verfahren.

Für Ca ergab sich ein Chemikalienblindwert von $1,4 \pm 0,2$ µg, für Ba $0,3 \pm 0,1$ µg. Daraus ergibt sich für Ca eine Nachweisgrenze von 0,6 µg, bezogen auf eine Einwaage von 4g Na-Metall gleich 0,15 ppm, für Ba eine Nachweisgrenze von 0,3 µg, bezogen auf eine Einwaage von 4g Na-Metall gleich 0,075 ppm.

2.1.2.6 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde durch 10 Bestimmungen von je 10g NaCl + 10 µg Ca und 10 µg Ba überprüft. Für Ca wurden $9,9 \pm 0,44$ µg wiedergefunden und für Ba $9,9 \pm 0,25$ µg. Bezogen auf Einwaagen von ca. 4g Na-Metall ergibt das bei Gehalten um 2,5 ppm maximale Streubreiten von 0,25 ppm.

2.1.2.7 Zeitbedarf der Methode

Bei Vorliegen der Ca- und Ba-haltigen Lösungen können 4 Bestimmungen einschließlich Messung und Auswertung in 1h durchgeführt werden.

2.1.2.8 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Ca und Ba im Destillationsrückstand der Vakuumdestillation

Der in einem Nickeltiegel befindliche Destillationsrückstand wird mit einigen Millilitern verd. HCl suprapur herausgelöst und in ein Quarzbecherglas übergespült. Die weitere Bestimmung erfolgt wie unter 2.1.2.1 und 2.1.2.2 beschrieben.

2.1.2.9 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Ca und Ba in Natrium-Metall nach Umsetzung zu NaCl

Der mit Na-Metall gefüllte Nickeltiegel (ca. 4g Na-Metall) wird von außen gereinigt und dann in eine große Platinschale gelegt. Man löst nun mit ca. 30 ml Methanol p.a. und 10-20 ml bidest. H_2O das Natrium aus dem Tiegel. Anschließend wird der Tiegel mit bidest. H_2O abgespritzt. Dann gibt man einige Milliliter verd. suprapure HCl in den Nickeltiegel und erwärmt ihn leicht, um evtl. an den Wandungen beim Erkalten des Natriums ausgeschiedenes CaO herauszulösen. Der Tiegelinhalt wird in die Platinschale gespült und anschließend die Lösung in der Platinschale mit ca. 20 ml HCl suprapur versetzt. Man läßt auf dem Sandbad vorsichtig zur Trockne dampfen, löst dann das zurückgebliebene NaCl mit bidest. H_2O spült in ein Quarzbecherglas über und bringt das Volumen auf ca. 50 ml. In diesem Volumen sind die nach dem Umsetzen erhaltenen 10g NaCl löslich. Weiter verfährt man wie unter 2.1.2.1 und 2.1.2.2 beschrieben.

2.1.2.10 Probenahme des Natriums und Vakuumdestillation

Die Probenahme des Natriums und die Vakuumdestillation wurden von unserem Natrium-Labor ausgeführt. Die Natriumdestillation erfolgte in der bereits für die Sauerstoffbestimmung im Natrium erprobten Weise /7/. Um echte Vergleichswerte für die Bestimmung nach chemischer Umsetzung und nach Vakuumdestillation zu haben, erfolgte die Probenahme für beide Verfahren aus einem Vorratsgefäß, in dem sich geschmolzenes Natrium befindet, das durch Abschöpfen der sich immer wieder bildenden Oxidhaut in be-

zug auf Ca und Sauerstoff verarmt war. Das für die Destillation bestimmte Natrium wird bewußt einer gewissen Sauerstoffkontamination ausgesetzt, damit bei der Destillation genügend Sauerstoff zugegen ist, um das Ca und Ba als Oxid zu binden.

2.1.3 Ergebnisse

Tabelle 1

Material	Nach chem.		Destillations-Rückstand		
	Umsetzen				
	gefunden (ppm)		gefunden (ppm)		gefunden AAS (ppm)
	Ca	Ba	Ca	Ba	Ca
Na-Metall (gereinigt)					
1	2,3	< 0,1	2	< 0,1	
2	7	< 0,1	6,4	< 0,1	6,5
Na-Metall Degussa					
1	106	1,2	108	1	
2	160/ 152		150		153

Bemerkung: Im Falle des Natriums von Degussa erfolgte die Probenahme durch Aufschmelzen eines Stückes einer Stange in einer Schöpfkelle aus V2A Stahl.

2.2 Die Bestimmung von Sr

Die Bestimmung von Strontium erfolgte analog der Bestimmung von Calcium, nur wurde anstelle von 500 µg Sr als Spurenfänger die gleiche Menge Ca zugesetzt. Die Nachweisgrenze wurde zu $0,3 \mu\text{g} \times 3 = 1 \mu\text{g}$, bezogen auf eine Einwaage von 4g Na-Metall = 0,25 ppm Sr bestimmt.

3. Die Bestimmung von Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Pb, Cd, Zn, Bi, Ag und Sn

3.1 Auswahl der Methode

Für die Bestimmung von Fe, Cr, Ni, Mn, Co und Cu wurde als Anreicherungsverfahren die Hydroxidfällung mit NaOH bei p_{H} 8-9 unter Verwendung von 1 mg Ti als Spurenfänger herangezogen. Pb, Cd, Zn, Bi, Ag und Sn wurden

unter Verwendung von 1 mg Antimon als Spurenfänger bei $p_H 5$ mit Thioacetamid als Sulfide gefällt. In beiden Fällen wurden die Niederschläge über Membranfilter abfiltriert und die verschiedenen Elemente mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie auf den Filtern bestimmt.

3.2 Durchführung der Versuche

3.2.1 Fällung von Fe, Cr, Ni, Mn, Co und Cu

Arbeitsvorschrift: Die saure, ca. 50 ml betragende Lösung wird mit 1 ml Titan-Lösung (1 ml = 1 mg Ti) versetzt, mit NaOH vorneutralisiert und anschließend in der Hitze mit verd. NaOH bis zum $p_H 8-9$ versetzt. (Universalindikatorpapier Merck). Man kocht kurz auf und filtert die Lösung nach Abkühlen auf Zimmertemperatur über ein Membranfilter (siehe 2.1.2.1) und wäscht 3mal mit Wasser nach. Mit einer Pinzette bringt man das Membranfilter auf ein Filterpapier zum Trocknen und bedeckt es mit einem Uhrglas, um es vor Verunreinigungen zu schützen. Das lufttrockene Membranfilter wird anschließend zwischen 2 Mylarfolien in einen Probehalter gespannt und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer unter Drehen gemessen. Zählzeit 40 sec.

3.2.2 Fällung von Pb, Bi, Zn, Cd, Ag und Sn mit Thioacetamid

Arbeitsvorschrift: Die ca. 50 ml betragende, saure Lösung wird mit 1 ml Sb-Lösung (1 ml = 1 mg Sb) mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und anschließend mit Essigsäure auf $p_H 5$ eingestellt. (Spezialindikatorpapier Merck $p_H 3,8-5,4$). Dann fügt man 0,7g Thioacetamid hinzu und erhitzt die Lösung langsam bis ca. $80^{\circ}C$ und hält sie ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann kocht man die Lösung kurz auf und filtert nach Abkühlen die ausgefallenen Sulfide über ein Membranfilter (siehe 2.1.2.1) ab. Das lufttrockene Membranfilter wird für die Messung mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer mit Siliconfett auf eine Stahlscheibe geklebt. (Die Mylarfolie enthält schlecht reproduzierbare Blindwerte an Zn und Sn.)

3.2.3 Meßbedingungen

Die Messungen erfolgten mit einem Philips-Röntgenspektrographen unter Verwendung der Au-Röhre mit einer Anregung von 55 kV und 36 mA. Als Analysatorkristall diente LiF, als Detektor wurde für die Messung von Cr, Mn, Fe und Co das Durchflußzählrohr und für die übrigen Elemente das Szintillationszählrohr verwendet. Die Messungen erfolgten auf der jeweiligen K α -Linie und einem entsprechenden Untergrund unter Drehen des Probehalters. Die Zählzeit betrug jeweils 1 Minute.

3.2.4 Aufstellen der Eichkurven

Zur Aufstellung der Eichkurven wurden Lösungen von 0 - 40 μg der entsprechenden Elemente wie unter 3.2.1 bzw. 3.2.2 beschrieben gefällt und nach 3.2.3 gemessen. Es wurden lineare Eichkurven erhalten. Um den Einfluß größerer Na-Salzmengen zu überprüfen, wurden die Eichkurven auch jeweils in Gegenwart von 10g Na_2SO_4 wiederholt. Es zeigte sich keine Beeinflussung.

3.2.5 Nachweisgrenze der Methode

Die Nachweisgrenzen wurden aus der dreifachen Standardabweichung von 10 Chemikalienblindwerten bestimmt. Zur Bestimmung des Chemikalienblindwertes wurden die für das Umsetzen von 4g Natrium-Metall erforderlichen Mengen an Methanol p.a., H_2SO_4 "Suprapur" und H_2O bidest. in der zur Umsetzung verwandten Platinschale zur Trockne gedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit 1-2 ml verdünnter H_2SO_4 gelöst und weiter wie unter 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben verfahren. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Wie man sieht, ist die Nachweisgrenze bei den mit NaOH gefällten Elementen vom Absolutgehalt der Chemikalien an diesem Element abhängig. Es kann daher nicht von absoluten Nachweisgrenzen gesprochen werden. Diese werden je nach Reinheit der verwendeten Chemikalien höher bzw. niedriger liegen können. Bei den mit Thioacetamid gefällten Elementen fällt auf, daß die Standardabweichungen vergleichsweise deutlich höher liegen. Wir nehmen an, daß dies durch den im unteren Winkelbereich schon sehr beachtlichen Untergrundpegel des Szintillationszählrohres verursacht wird. Die Einstellung eines höheren Schwellwertes brachte keine merkliche Verbesserung.

Tabelle 2

Element	Chemikalien- Blindwert	3 s	Nachweisgrenze in ppm bezogen auf 4g Na-Metall
Fe	6,5 \pm 0,8 μg	2,4 μg	0,6 ppm
Cr	3,3 \pm 0,14 μg	0,4 μg	0,1 ppm
Ni	1,4 \pm 0,11 μg	0,33 μg	0,09 ppm
Cu	1,2 \pm 0,06 μg	0,18 μg	0,045 ppm
Mn	0,23 \pm 0,03 μg	0,09 μg	0,02 ppm
Co	0,15 \pm 0,013 μg	0,04 μg	0,01 ppm
Zn	1,5 \pm 0,26 μg	0,78 μg	0,2 ppm
Pb	4,9 \pm 0,47 μg	1,4 μg	0,35 ppm
Bi	1,3 \pm 1 μg	3 μg	0,75 ppm
Cd	1,5 \pm 1 μg	3 μg	0,75 ppm
Sn	1,6 \pm 1,15 μg	3,45 μg	0,88 ppm
Ag	7,2 \pm 0,45 μg	1,35 μg	0,34 ppm

3.2.6 Reproduzierbarkeit der Methode

Mit Modellösungen wurde die Reproduzierbarkeit der Methode in Gegenwart von jeweils 10g Na_2SO_4 überprüft. Es wurden folgende Mittelwerte und Standardabweichungen in ppm bezogen auf Na-Metall gefunden:

	Lösung A (7 Werte)		Lösung B (10 Werte)	
	ppm geg.	gef.	ppm geg.	gef.
Fe	3	2,9 \pm 0,1	2	2,15 \pm 0,08
Mn	1,5	1,5 \pm 0,07	0,5	0,6 \pm 0,08
Cr	2	2,08 \pm 0,1	1	1,05 \pm 0,01
Ni	2	1,9 \pm 0,09	1	1,05 \pm 0,1
Co	0,5	0,55 \pm 0,04	1,5	1,52 \pm 0,08
Cu	1	0,98 \pm 0,1	2	1,98 \pm 0,13

	Lösung A (5 Werte)			Lösung B (10 Werte)		
	ppm	geg.	gef.	ppm	geg.	gef.
Zn	5		5 ± 0,14	2,5	2,3	± 0,25
Pb	5		5,03 ± 0,25	2,5	2,55	± 0,26
Bi	5		5,1 ± 0,43	2,2	2,5	± 0,2
Cd	5		5,05 ± 0,19	2,5	2,5	± 0,26
Sn	5		5,03 ± 0,2	2,5	2,6	± 0,36

3.2.7 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der verschiedenen Elemente im Destillationsrückstand der Vakuumdestillation

Der in einem Keramik- oder Zirkontiegel befindliche Destillationsrückstand wird mit einigen ml verd. HCl Suprapur herausgelöst und in ein 150 ml Becherglas übergespült. Die weitere Bestimmung erfolgt wie unter 3.2.1 bzw. 3.2.2 und 3.2.3.

3.2.8 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der verschiedenen Elemente im Na-Metall nach Umsetzen zu Na₂SO₄

Der mit Natrium gefüllte Tiegel (ca. 4g Na-Metall) wird von außen gereinigt und dann in eine große Platinschale gelegt. Man löst nun mit ca. 30 ml Methanol p.a. und 10-20 ml bidest. H₂O das Natrium aus dem Tiegel. Anschließend wird der Tiegel mit bidest. H₂O abgespritzt. Dann gibt man einige ml verd. suprapure HCl in den Tiegel und erwärmt ihn leicht, um evtl. an den Wandungen beim Erkalten des Natriums abgeschiedene Verunreinigungen herauszulösen. Der Tiegelinhalt wird in die Platinschale gespült und anschließend die Lösung in der Platinschale mit ca. 20 ml H₂SO₄ 1+1 angesäuert. Man läßt auf dem Sandbad vorsichtig abnebeln und nimmt dann das gebildete Na₂SO₄ mit bidest. H₂O auf, spült in ein 150 ml Becherglas über und verdünnt auf ca. 50 ml. Weiter verfährt man wie unter 3.2.1 bzw. 3.2.2 und 3.2.3 beschrieben.

3.2.9 Probenahme des Natriums und Vakuumdestillation

Die Natrium-Proben von Merck und Degussa lagen in Form von Barren vor, die unter Stickstoff gelagert wurden. Einzelne Barren wurden in der Reinstargonatmosphäre der Schutzgasbox (Vacuum Atmospheres Corp. Verunreinigun-

gen 1 vpm O_2+H_2O garantiert) von den Oxidschichten mechanisch befreit. Die blanken Barren wurden mit einem Cu-plattierten Messer in Würfel geschnitten, die auf die Parallelproben so verteilt wurden, daß die Effekte der Inhomogenität des Metalls beim Erstarren möglichst ausgeglichen wurden.

Zur Destillation wurden die Na-Proben von etwa 4g in Tiegel aus Reinzirkon eingebracht. Die Destillation erfolgte in der bereits für die Sauerstoffbestimmung in Natrium erprobten Weise /7/ mit der Änderung, daß kein Thermoelement in Kontakt mit der Probe stand. Erste Versuche hatten nämlich gezeigt, daß durch die Thermoelementmäntel bei der Destillationstemperatur durchaus eine Verunreinigung der Proben erfolgen kann.

Bei den aus dem Kreislauf "Cerberus" entnommenen Proben erfolgte die Probenahme mit der für die Sauerstoffbestimmung konstruierten Probenharfe, nur wurden anstelle der Nickeltiegel für die Sauerstoffbestimmung Tiegel aus Zirkon eingesetzt. Auch das aus den Kapselversuchen entnommene Natrium wurde in Zirkontiegel gefüllt und aus solchen destilliert.

3.3 Ergebnisse

Natrium-Metall "Merck"

gefunden nach chemischer Umsetzung des Metalls zu Na_2SO_4 :

Fe	Ni	Cr	Mn	Co	Cu	Zn	Pb	Bi	Cd	Sn
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1,8	<0,09	0,2	0,03	<0,01	1,2	0,2	<0,5	<0,75	<0,75	<0,9
2,4	<0,09	0,4	0,04	<0,01	1,0	0,7	<0,5	<0,75	<0,75	<0,9
1	<0,09	0,3	0,04	<0,01	0,8	0,3	<0,5	<0,75	1,2	<0,9
1,5	0,2	0,2	<0,02	<0,01	0,3	0,7	<0,5	<0,75	<0,75	<0,9
2,2	<0,09	0,25	0,02	<0,01	0,2	0,4	<0,5	<0,75	2,3	<0,9

gefunden nach Destillation des Natriums im Destillationsrückstand:

Fe	Ni	Cr	Mn	Co	Cu
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
2,1	2,6	<0,1	0,05	0,01	0,2
1,3	<0,09	<0,1	0,03	0,01	<0,045
0,9	<0,09	0,12	0,05	0,02	1,8

Natrium-Metall "Degussa"

gefunden nach chemischer Umsetzung des Metalls zu Na_2SO_4

Zn	Pb	Bi	Cd	Sn
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0,33	0,7	<0,75	<0,75	<0,9
0,45	0,44	<0,75	<0,75	<0,9
0,22	0,45	<0,75	<0,75	<0,9

Natrium aus Kreislauf "Cerberus" vom 11.10.1971

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
nach Umsetzung:	61	7,1	6,3	2,4	0,15
Dest.Rückstand:	32	6,9	3,3	1,6	0,03

Natrium aus Kreislauf "Cerberus" vom 10.11.1971

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
nach Umsetzung:	67	25	6	8,5	0,2
Dest.Rückstand:	39	10	6,8	0,15	2

Natrium aus Kreislauf "Cerberus" vom 6.12.1971

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Cu
nach Umsetzung:	2,8	0,8	0,5	0,38	0,02	0,16
Dest.Rückstand:	2,5	1,0	0,3	0,42	0,02	0,17

Natrium aus Kapselversuch:

Probe I 24h 700°C

	Fe	Cr	Ni	Mn	Co
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
nach Umsetzung:	2,1	0,4	0,1	<0,02	0,09
Dest.Rückstand:	<0,6	0,2	0,1	<0,02	0,045

Probe II 168h 700°C

nach Umsetzung:	1,3	0,75	3,7	0,02	0,1
Dest.Rückstand:	3,0	1,65	3,1	0,03	0,17

4. Die Bestimmung von Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V und Mo

4.1 Auswahl der Methode

Vor einigen Jahren haben wir eine Methode zur Bestimmung von Zr, Nb, Ti und V in Kondenswasser bzw. Natriumsulfat mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse beschrieben /8/. Wir haben damals diese Elemente unter Zugabe von Eisen als Spurenfänger mit Kupferron ausgefällt, die Niederschläge verascht und unter Verwendung des Eisens als inneren Standard die Intensitäten der zu bestimmenden Elemente mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Molybdän ist wegen der Flüchtigkeit des Oxids beim Veraschen auf diese Weise nicht bestimmbar. Wir haben daher für die Bestimmung oben genannter Elemente die mit Kupferron bzw. Kupferron-Phenylfluoron erhaltenen Fällungen über Membranfilter abfiltriert und die verschiedenen Elemente auf dem Filter röntgenfluoreszenzspektrometrisch bestimmt.

4.2 Durchführung der Versuche

In Vorversuchen mußte zuerst die richtige Menge an Fällungsreagenz ermittelt werden. Bei Verwendung eines zu großen Überschusses wird der Niederschlag zu voluminös, wodurch einerseits die Konzentration der zu bestimmenden Elemente zu sehr verdünnt wird und andererseits der Niederschlag vom Membranfilter abblättert. Im Verlaufe dieser Versuche zeigte sich auch, daß das als Spurenfänger zugesetzte Eisen in dreiwertiger Form und als Sulfat vorliegen muß.

Außerdem wurde festgestellt, daß Molybdän mit Kupferron als Fällungsmittel nicht vollständig ausfällt. Wir haben daher dem Fällungsreagenz noch etwas Phenylfluoron zugesetzt. Dies hatte zur Folge, daß Vanadin nicht mehr quantitativ ausfällt. Man muß daher, je nachdem, ob man Mo oder V neben Nb, Ta, Zr, Hf und Ti bestimmen will, entweder nur mit Kupferron oder mit Kupferron-Phenylfluoron die Fällungen durchführen. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für 30 µg der verschiedenen Elemente gezählten Impulse nach den beiden Fällungsverfahren:

Fällungsmittel	Kupferron	Kupferron + Phenylfluoron
30 µg Nb	43.800 Imp/40"	43.800 Imp/40"
30 µg Ta	32.700 Imp/40"	32.300 Imp/40"
30 µg Zr	40.200 Imp/40"	39.800 Imp/40"
30 µg Hf	26.900 Imp/40"	26.000 Imp/40"
30 µg Ti	10.400 Imp/1'	10.600 Imp/1'
30 µg V	16.500 Imp/1'	12.600 Imp/1'
30 µg Mo	35.400 Imp/40"	43.300 Imp/40"

4.2.1 Fällung von Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V und Mo mit Kupferron bzw. Kupferron-Phenylfluoron

Erforderliche Reagenzien:

Fe-III-Sulfat-Lösung: 248,9 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ werden in ca. 30 ml H_2O gelöst, mit einigen Tropfen H_2SO_4 1:1 angesäuert und mit H_2O_2 oxidiert. Nach Verkochen des Sauerstoffüberschusses wird die Lösung auf 250 ml aufgefüllt.
(5 ml = 1 mg Fe)

Kupferron-Lösung: 1 g/100 ml H_2O , stets frisch bereiten!

Phenylfluoron-Lösung: 50 mg Phenylfluoron werden in 100 ml Methanol gelöst.

Arbeitsvorschrift:

Die neutrale oder schwach saure Lösung (ca. 60 ml Volumen) wird mit 1,5 ml H_2SO_4 1+1 angesäuert, 5 ml Fe-III-Sulfat-Lösung hinzugefügt und die Lösung auf ca. 5°C abgekühlt. Man fällt anschließend mit 5 ml ebenfalls auf 5°C abgekühlter Kupferronlösung und 2 ml Phenylfluoronlösung unter Rühren und läßt anschließend 20 Minuten in der Kälte stehen (die Temperatur darf 10°C nicht überschreiten) und filtriert dann den ausgefallenen Niederschlag über ein Membranfilter (siehe 2.1.2.1) ab und wäscht 3mal mit kupferonhaltigem Wasser nach. Mit einer Pinzette bringt man das Membranfilter auf ein Filterpapier zum Trocknen und bedeckt es mit einem Uhrglas, um es vor Verunreinigungen zu schützen. Das lufttrockene Filter wird anschließend zwischen 2 Mylarfolien in einen Probehälter gespannt und mit dem Röntgenspektrometer gemessen.

Diese Arbeitsvorschrift gilt für die Bestimmung von Nb, Ta, Zr, Hf, Ti und Mo. Will man neben den Elementen Nb, Ta, Zr, Hf und Ti Vanadin anstelle

von Molybdän bestimmen, so verfährt man ebenso wie in obiger Vorschrift angegeben, muß jedoch den Zusatz von 2 ml Phenylfluoron-Lösung weglassen.

4.2.2 Meßbedingungen

Die Messungen erfolgen mit einem Philips-Röntgenspektrographen unter Verwendung der Au-Röhre mit einer Anregung von 55 kV und 36 mA. Als Analytorkristall dient LiF, als Detektor wurde für die Messung von Mo, Nb, Zr, Hf und Ta das Szintillationszählrohr und für die Messung von V und Ti das Durchflußzählrohr verwendet. Die Messungen erfolgten unter Drehen des Probehalters bei Nb, Zr, Ti, V und Mo auf der jeweiligen $K\alpha$ -Linie, Ta wurde auf der $L\alpha$ -Linie gezählt und Hf auf der $L\beta$ -Linie, da die $L\alpha$ -Linie durch die 2.Ordnung der Zr- $K\alpha$ -Linie gestört wird. Außerdem wurden bei allen Elementen Messungen des Untergrundes durchgeführt.

In folgender Zusammenstellung sind die für die Messung der verschiedenen Elemente verwendeten Winkel und die angewandten Zählzeiten zusammengestellt:

	Meßlinie	Untergrund	Zählzeit
Mo	20,28°	24,00°	40 sec
Nb	21,37°	24,00°	40 sec
Zr	22,51°	24,00°	40 sec
Hf	39,89°	47,50°	40 sec
Ta	44,40°	47,50°	40 sec
V	76,84°	96,00°	1 min
Ti	86,07°	96,00°	1 min

Die Beeinflussung der V- $K\alpha$ -Linie durch die Ti- $K\beta$ -Linie wurde überprüft und berücksichtigt.

4.2.3 Aufstellen der Eichkurven

Zur Aufstellung der Eichkurven wurden Lösungen von 0-40 µg der entsprechenden Elemente wie unter 4.2.1 beschrieben gefällt und nach 4.2.2 gemessen. Es wurden lineare Eichkurven erhalten. Die Eichkurven wurden in Gegenwart von 10g Na_2SO_4 aufgestellt.

4.2.4 Nachweisgrenze der Methode

Die Nachweisgrenze der Methode wurde aus der dreifachen Standardabweichung von 10 Chemikalienblindwerten bestimmt. Zur Bestimmung des Chemikalienblindwertes wurden die für das Umsetzen von 4g Natrium-Metall erforderlichen Mengen an Methanol p.a., H₂SO₄ "Suprapur" und H₂O bidest. in der zur Umsetzung verwandten Platinschale zur Trockne gedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit 1,5 ml H₂SO₄ 1+1 gelöst, die Lösung auf ca. 60 ml mit H₂O bidest. verdünnt und weiter nach 4.2.1 verfahren, wobei sich selbstverständlich die dort angeführte Zugabe von 1,5 ml H₂SO₄ in diesem Fall erübrigt.

Es wurden folgende Standardabweichungen erhalten:

Element	s	3 s	Nachweisgrenze in ppm bezogen auf 4g Na-Metall
Nb	+ 0,15 µg	0,45 µg	0,11 ppm
Ta	+ 0,17 µg	0,51 µg	0,13 ppm
Zr	+ 0,12 µg	0,36 µg	0,09 ppm
Hf	+ 0,19 µg	0,57 µg	0,14 ppm
Ti	+ 0,07 µg	0,21 µg	0,05 ppm
Mo	+ 0,16 µg	0,48 µg	0,12 ppm
V	+ 0,07 µg	0,20 µg	0,05 ppm

4.2.5 Reproduzierbarkeit der Methode

Mit Modellösungen wurde die Reproduzierbarkeit der Methode in Gegenwart von jeweils 12,5g Na₂SO₄ überprüft. Es wurden folgende Mittelwerte und Standardabweichungen in ppm bezogen auf Na-Metall gefunden:

Fällung mit Kupferron-Phenylfluoron:

	Lösung A		Lösung B	
	ppm geg.	gef.	ppm geg.	gef.
Nb	2,5	2,53 ± 0,04	1	1,03 ± 0,05
Zr	2,5	2,48 ± 0,12	1	1,0 ± 0,05
Mo	2,5	2,53 ± 0,08	1	1,0 ± 0,05
Hf	2,5	2,48 ± 0,13	1	0,95 ± 0,07
Ta	2,5	2,53 ± 0,04	1	1,0 ± 0,06
Ti	2,5	2,53 ± 0,03	1	1,05 ± 0,04

Fällung mit Kupferron:

V geg. 2,5 ppm gef.: $2,55 \pm 0,04$ ppm

4.2.6 Arbeitvorschrift für die Bestimmung der verschiedenen Elemente im Na-Metall nach Umsetzen zu Na₂SO₄

Der mit Natrium gefüllte Tiegel (ca. 4g Na-Metall) wird von außen gereinigt und dann in eine große Platinschale gelegt. Man löst nun mit ca. 30 ml Methanol p.a. und 10-20 ml bidest. H₂O das Natrium aus dem Tiegel. Anschließend wird der Tiegel mit bidest. H₂O abgespritzt. Dann gibt man einige ml. verd. suprapure H₂SO₄ in den Tiegel und erwärmt ihn leicht, um evtl. an den Wandungen beim Erkalten des Natriums abgeschiedene Verunreinigungen herauszulösen. Der Tiegelinhalt wird in die Platinschale gespült und anschließend die Lösung in der Platinschale mit H₂SO₄ 1+1 angesäuert. Man läßt auf dem Sandbad gerade bis zum Nebeln eindampfen. Nach Abkühlen löst man die Salze mit etwas bidest. H₂O und spült in ein 150 ml Becherglas über und verdünnt auf ca. 60 ml. Weiter verfährt man wie unter 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben.

4.3 Ergebnisse

Na-Metall Degussa:

Nb	Ta	Zr	Hf	Ti	V	Mo
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
<0,11	<0,13	<0,09	<0,14	0,1	<0,05	0,6
<0,11	<0,13	<0,09	<0,14	<0,1	<0,05	0,4

Na-Metall KNK v. 2.6.72

Nb	Ta	Zr	Hf	Ti	V	Mo
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
0,8	0,13	<0,1	<0,1	0,15	<0,05	1,0

Na-Metall aus Kreislauf "Cerberus"

Nb	Ta	Zr	Hf	Ti	V	Mo
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
18,4	<0,13	0,3	<0,14	1,8	25,7	0,4

5. Die Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid

5.1 Auswahl der Methode

In der Literatur wird für die Bestimmung von Chlorid in Natrium-Metall eine photometrische Methode empfohlen /9/, die darauf beruht, daß Chloridionen aus Quecksilber II -Thiocyanat eine äquivalente Menge Thiocyanat freisetzen. Das freigesetzte Thiocyanat gibt mit Fe III eine Rotfärbung, die dann zur photometrischen Bestimmung herangezogen wird. Bei dieser Methode wird jedoch eventuell vorhandenes Bromid und Jodid miterfaßt. Eine getrennte Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid ist auf diesem Weg nicht möglich.

In jüngerer Zeit werden in zunehmendem Maße ionensensitive Elektroden für die Messung verschiedener Ionen eingesetzt. Abgesehen davon, daß die Chloridbestimmung auch nicht ungestört von Bromid und Jodid durchgeführt werden kann, reicht im Falle der Chloridbestimmung die Empfindlichkeit nicht aus. Metrohm gibt z.B. eine Empfindlichkeit von 1,8 ppm an, d.h. 1,8 µg/ml. Da die Löslichkeit von Na-Salzen nicht unbegrenzt groß ist, würde man sich bei der Bestimmung unter bzw. an der unteren Grenze der Nachweisempfindlichkeit bewegen.

Eine potentiometrische Bestimmung der drei Anionen nebeneinander erschien wegen des zu erwartenden Konzentrationsunterschiedes von Chlorid zu Bromid bzw. Jodid um eine Größenordnung nicht sehr erfolgversprechend.

Wir haben daher neben der Ausarbeitung von Bestimmungsmethoden für Chlorid, Bromid und Jodid mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie für die Chloridbestimmung auch die bekannte photometrische Bestimmungsmethode /9/ überprüft und angewandt. Der Vollständigkeit halber sei diese hier in großen Zügen wiedergegeben:

Erforderliche Reagenzien: Perchlorsäure p.A. 70%

Hg(CNS)₂-Lösung: gesättigte wässrige Lösung (ca. 0,7%)

Fe-Perchlorat-Lösung ca. 6% in 1:3 HClO₄: Man löst 1,4g metallisches Eisen in 1:3 HNO₃. Nach Zugabe von 12 ml HClO₄ läßt man die Lösung bis zum Nebeln eindampfen und verdünnt nach Abkühlen auf 100 ml.

Arbeitsvorschrift:

1 oder mehrere g Natrium werden in einer sauberen Porzellanschale zerkleinert und anschließend in Stickstoffatmosphäre vorsichtig mit Wasser

umgesetzt. Unter Kühlung wird hierauf vorsichtig mit Perchlorsäure gegen Lakmus neutralisiert. Falls nötig, dampft man die Lösung auf ein kleineres Volumen ein (ca. 10 ml/g). Dann bringt man entweder die gesamte Lösung oder eine Abnahme (max. 15 ml) in ein 25 ml Meßkölbchen, fügt 5 ml Perchlorsäure hinzu und versetzt anschließend mit 1 ml Quecksilberthiocyanatlösung und 2,5 ml Eisen-Perchloratlösung. Nach jeder Zugabe schüttelt man die Lösung zwecks Mischung kurz um. Dann verdünnt man mit Wasser bis zur Marke und läßt eine Stunde stehen. Man mißt die mit den verschiedenen Zugaben versehenen Lösungen gegen den Reagenzblindwert bei 460 nm in der 5 cm Küvette.

Die Eichkurve wird mit NaCl-Lösung (1 ml = 10 µg Cl') im Bereich von 0-50 µg aufgestellt.

5.2 Die Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzspektrometrie

5.2.1 Die Bestimmung von Chlorid

5.2.1.1 Grundlage der Methode

Chlorid wurde in Gegenwart von Bromid als Spurenfänger in schwach salpetersaurer Lösung als Silberchlorid gefällt. Der über ein Membranfilter abfiltrierte Niederschlag wurde röntgenfluoreszenzspektrometrisch gemessen.

5.2.1.2 Erforderliche Reagenzien

HNO₃ 2n, HNO₃ (konz.), NaOH p.a.,

AgNO₃-Lösung 0,01 n

KBr-Lösung: 14,9 mg KBr/100 ml (5 ml = 500 µg Br')

Es muß darauf hingewiesen werden, daß es erforderlich ist, die Bestimmungen in einem Raum durchzuführen, in dem nicht mit Salzsäure gearbeitet wird. Ansonsten erhält man schwankende und relativ hohe Blindwerte.

5.2.1.3 Arbeitsvorschrift

2g Natrium-Metall werden in einer sauberen Porzellanschale zerkleinert und der Luftoxidation ausgesetzt und anschließend in Stickstoffatmosphäre

vorsichtig mit Wasser umgesetzt. Unter Kühlung wird mit HNO_3 konz. bzw. HNO_3 (10%ig) neutralisiert (Universalindikatorpapier Merck). Dann fügt man 5 ml 2 n HNO_3 und 5 ml KBr-Lösung hinzu, verdünnt auf ca. 80 ml und fällt die Halogene durch Zugabe von 5 ml 0,01 n AgNO_3 -Lösung. Nach 1/4-stündigem Stehen wird die Fällung unter anfänglich häufigem Umschwenken zwei Stunden lang auf einer Temperatur von ca. 90°C gehalten. Man läßt über Nacht im Dunkeln stehen und filtriert dann durch ein Cl' -freies Membranfilter z.B. ein Mitex-Filter \varnothing 25 mm, Porengröße 5 μm . Vor der Filtration empfiehlt es sich, den Niederschlag durch Umschwenken des Becherglases etwas aufzuwirbeln, damit er sich möglichst gleichmäßig auf dem Filter verteilt. Das lufttrockene Filter wird anschließend mit Siliconfett auf eine Quarzglasscheibe geklebt und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer gemessen. Da Chlorid eine sehr verbreitete Verunreinigung ist, sind stets mindestens zwei Blindwertbestimmungen gleichzeitig mitzumachen.

5.2.1.4 Messbedingungen

Die Messungen erfolgen mit einem Philips-Röntgenfluoreszenzspektrometer unter Verwendung einer Cr-Röhre mit einer Anregung von 55 kV und 36 mA. Die Messung der Chloridintensität erfolgt im Vakuum unter Verwendung von Pentaerythrit als Analysatorkristall. Als Meßlinie dient die $\text{Cl-K}\alpha$ -Linie. Außerdem wird der Untergrund 1° oberhalb der Meßlinie gemessen. Zählzeit: 40 sec. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, jeweils auch die Brom-Intensität zu messen und die gemessenen Netto-Cl-Intensitäten auf die zugehörigen Brom-Intensitäten zu beziehen. Da der Niederschlag trotz aller Bemühungen nicht immer gleichmäßig auf dem Filter verteilt ist, erhält man beim Zählen der Cl-Intensitäten allein in Abhängigkeit von der ungleichmäßigen Verteilung des Niederschlags auf dem Filter schwankende Werte. Bezieht man die Netto-Chlorid-Intensität auf die jeweilige Bromid-Intensität, so dient in diesem Fall das als Spurenfänger zugesetzte Bromid gleichzeitig als innerer Standard, und man kann so die Einflüsse der ungleichmäßigen Verteilung eliminieren. Man bildet also den Quotienten:

$$\frac{\text{Netto-Cl-Intensität}}{\text{Br-Intensität}}$$

5.2.1.5 Aufstellung der Eichkurven

Zur Aufstellung der Eichkurve werden z.B. 35g NaOH p.a. in H₂O bidest. gelöst, mit HNO₃ (1,4) neutralisiert und auf ein bestimmtes Volumen gefüllt. Abnahmen von ca. 3,5g NaOH (entsprechend ca.2g Na-Metall) werden mit 10, 20, 30, 40 µg Chlorid versetzt, 5 ml 2 n HNO₃ und 5 ml Br⁻-Lösung zugesetzt und verfährt weiter wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben. Es werden mindestens zwei Abnahmen ohne Chloridzugaben als Blindwerte mitbestimmt. Nach der Messung werden die Quotienten Netto-Cl-Intensität: Br-Intensität für jeden Eichpunkt und die Blindwerte errechnet. Von den für die Eichpunkte erhaltenen Faktoren wird der für den Blindwert errechnete abgezogen und der so erhaltene Wert in die Eichkurve eingetragen.

5.2.1.6 Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze der Methode wurden zehn Abnahmen á 3,5g NaOH, wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben, analysiert. Die dreifache Standardabweichung der so bestimmten Werte liegt bei 0,72 µg Cl⁻, das ergibt bei einer Natriumeinwaage von 2g eine Nachweisgrenze von 0,36 ppm. Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde mit Modellösungen, in Gegenwart von jeweils 3,5g NaOH, überprüft und folgende Werte gefunden:

gegeben: 20 µg Cl⁻ gefunden: 20 µg \pm 1,8 µg Cl⁻

Bezogen auf eine Einwaage von 2g ergibt dies: 10 \pm 0,9 ppm Cl⁻.

5.2.1.7 Ergebnisse

Nach dieser Methode wurden drei verschiedene Natrium-Metall-Qualitäten untersucht und folgende Ergebnisse gefunden:

Na-Metall p.a. Merck: Cl⁻ = 5,1/6,4/6,4/6,7 ppm

Na-Metall Degussa technisch: Cl⁻ = 15/12,6/12,4/12,4/ ppm

Na-Metall Degussa Sonderqualität: Cl⁻ = 11,2/10,6/9,5/9,4/10,0 ppm

5.2.2 Die Bestimmung von Bromid und Jodid

5.2.2.1 Grundlage der Methode

Bromid und Jodid werden in Gegenwart von Thiocyanat als Spurenfänger aus perchlorsaurer Lösung als Silbersalze ausgefällt. Die über Membranfilter abfiltrierten Niederschläge werden röntgenfluoreszenzspektrometrisch gemessen.

5.2.2.2 Erforderliche Reagentien

HClO₄, KCNS-Lösung: 10 mg KCNS/100 ml, n/100 AgNO₃-Lösung

5.2.2.3 Aufstellen der Eichkurven

In 150 ml Bechergläsern werden 0, 2, 4, 6, 8 ml einer NaBr-Lösung (1 ml = 5 µg Br⁻) und einer KJ-Lösung (1 ml = 5 µg J⁻) gegeben, 1 ml HClO₄ und 5 ml einer KCNS-Lösung hinzugefügt und mit Wasser auf ca. 40 ml verdünnt. Anschließend fällt man mit 5 ml einer n/100 AgNO₃-Lösung, erhitzt zum Sieden und läßt im Dunkeln erkalten. Dann rührt man einmal um und filtriert über ein Membranfilter und wäscht mit ca. 5 ml Wasser nach. Das lufttrockene Membranfilter wird dann zwischen 2 Mylarfolien in einen Probekhalter gespannt und mit dem Röntgenfluoreszenzspektrometer gemessen.

5.2.2.4 Meßbedingungen

Die Messungen erfolgten mit einem Philips-Röntgenspektrometer unter Verwendung der Cr-Röhre mit einer Anregung von 55 kV und 36 mA. Als Analytorkristall dient LiF. Als Detektor wurde für die Messung des Bromids das Szintillationszählrohr und für die Messung des Jodids das Durchflußzählrohr verwendet. Bromid wurde auf der K α -Linie bei 29,93^o und Jodid auf der L α -Linie bei 102,8^o gemessen.

Alle Messungen erfolgten unter Drehen der Probe, Zählzeit 1 Minute. Die Messung des Jodids muß im Vakuum erfolgen. Es ergaben sich lineare Eichkurven. Anwesenheit von Na-Perchlorat brachte keine Beeinflussung.

5.2.2.5 Nachweisgrenze der Methode

Die Nachweisgrenzen wurden aus der dreifachen Standardabweichung von 10 Chemikalienblindwerten bestimmt.

Es ergab sich für Bromid eine Nachweisgrenze von 1 µg und für Jodid eine solche von 1,1 µg. Da man mit der beschriebenen Methode bis zu 4g Na-Metall in dem vorgeschriebenen Volumen als Perchlorat in Lösung bringen kann, könnte man bei Einsatz von 4g Natrium noch Gehalte von 0,5 ppm sicher nachweisen.

5.2.2.6 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde mit Modellösungen überprüft und folgende Ergebnisse erhalten:

geg.: 10 µg Bromid	gef.: 9,9 µg Bromid	$\pm 0,6 \mu\text{g}$	10 Bestimmungen
geg.: 10 µg Jodid	gef.: 10,3 µg Jodid	$\pm 0,35 \mu\text{g}$	

5.2.2.7 Bestimmung von Bromid und Jodid in Na-Metall

1-4g Natrium werden wie bei der Chloridbestimmung beschrieben in Wasser unter Stickstoffatmosphäre gelöst, die Lösung durch Eindampfen eingengt, mit HClO_4 neutralisiert, 1 ml HClO_4 im Überschuß hinzugefügt und nach Zugabe von 5 ml KCNS-Lösung auf 40 ml verdünnt. Weiter wird wie unter 5.2.2.3 und 5.2.2.4 beschrieben verfahren.

5.2.2.8 Ergebnisse

Natrium-Metall "Degussa"

Chlorid + (Br'+J')	= 18,5/19,5 ppm	
Bromid	= 1,3 / 1,2 ppm	(photometrisch)
Jodid	= 1,5 ppm	

Natrium-Metall "Cerberus"

Chlorid + (Br'+J')	= 26,5/28,5 ppm	
Bromid	= 1 ppm	(photometrisch)
Jodid	= 1-2 ppm	

Die Analysenergebnisse der beiden Na-Metalle zeigen, daß der Gehalt an Chlorid eine Größenordnung höher liegt, als der an Bromid und Jodid. Da außerdem infolge der höheren Atomgewichte von Bromid und Jodid 1 ppm Bromid 0,44 ppm Chlorid und 1 ppm Jodid nur 0,28 ppm Chlorid entspricht, wird die photometrische Chlorid-Bestimmung nur geringfügig durch gleichzeitig anwesendes Bromid und Jodid verfälscht. Es erscheint daher auch die Anwendung der photometrischen Bestimmungsmethode für die Chlorid-Bestimmung im Na-Metall anwendbar.

6. Bestimmung von Fluorid

6.1 Einleitung und Auswahl der Methode

Im Rahmen der Reinheitskontrolle von Natrium-Metall ist auch die Kenntnis des Gehaltes an Fluorid von Interesse. Nach Durchsicht der Literatur schien die Methode der Messung des Fluorids mit Hilfe einer ionensensitiven Elektrode erfolgversprechend. Diese Methode ist empfindlich und einfach in der Handhabung.

6.2 Grundlage des Verfahrens

Die zu messende Lösung wird auf p_H 5-6 gebracht und anschließend unter Verwendung einer ionensensitiven Fluoridelektrode und einer Referenz-Gegenelektrode das Potential der Lösung gemessen. In einer Eichkurve wird der entsprechende Fluoridgehalt abgelesen.

6.3 Eigene Versuche

6.3.1 Verwendete Apparaturen

Für die Messung wird eine ionensensitive Fluoridelektrode (94-09A) und eine Silber-Silberchlorid-Gegenelektrode der Fa. Orion verwendet. Als Meßgerät dient ein empfindliches Potentiometer an dem noch Zehntel-mV ablesbar sind.

Bemerkung: Die Gegenelektrode ist mit 3 m KCl zu füllen. Das Potentialniveau ändert sich in Abhängigkeit von der Standzeit der Füllung

6.3.2 Erforderliche Reagentien

0,1%ige alkoholische Methylrot-Lösung

Eisessig p.a.

NaF-Lösung: 10 μg F'/ml bzw. 1 μg F'/ml.

6.3.3 Aufstellen der Eichkurve

Die Eichkurve wurde in Gegenwart von jeweils ca. 5g NaOH, entsprechend ca. 3,5g Na-Metall, aufgestellt. Es wurden z.B. 50g NaOH p.a. in einem Kunststoffbecher mit H_2O bidest. gelöst und mit Eisessig p.a. gegen

Methylrot neutralisiert (pH 5-6). Nach Auffüllen auf 250 ml mit H_2O bidest. werden je 25 ml Lösung in 50 ml Kunststoffmeßkölbchen abgenommen, Fluoridmengen von 1-50 μg hinzugefügt und mit H_2O bidest. zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln werden ca. 20 ml Lösung in ein 50 ml Kunststoffbecherglas gefüllt und unter Rühren mit einem Magnetrührer mit Hilfe der ionensensitiven Fluorid-Elektrode und der Gegenelektrode das Potential der Lösung gemessen. Die auf dem Meßgerät abgelesene Millivolt werden gegen die vorgelegte Fluoridmenge in die Eichkurve eingetragen. Bei logarithmischer Auftragung erhält man eine Gerade. Die Empfindlichkeit der Methode ist daher im niedrigen Bereich am größten: man erhält z.B. die gleiche Millivolt-Differenz für den Bereich 0,5 $\mu g F'$ - 5,0 $\mu g F'$ wie für den Bereich 5 $\mu g F'$ - 50 $\mu g F'$. Bei linearer Auftragung erhält man von einer Konzentration 0 ausgehend erst eine steil ansteigende und sich dann mit steigender Konzentration abflachende Kurve.

Anmerkung: Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß alle Messungen bei gleicher Temperatur (Zimmertemperatur ca. $20^{\circ}C$) durchgeführt werden, da sonst unterschiedliche Potentiale gemessen werden. Außerdem darf natürlich die fluoridhaltige Lösung nur in Geräten aus Kunststoff gehandhabt werden.

6.3.4 Nachweisgrenze der Methode

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Methode wurden 10 Abnahmen a 5g NaOH mit Eisessig gegen Methylrot neutralisiert und wie unter 6.3.3. beschrieben gemessen. Die Ablesung der gemessenen Werte erfolgte auf einer logarithmischen Eichkurve. Die statistische Auswertung der gemessenen Blindwerte ergab eine Standardabweichung von 0,08 μg . Daraus errechnet sich die Nachweisgrenze zu $3 \times 0,08 \mu g = 0,24 \mu g F'$, bezogen auf eine Einwaage von 3,5g Na-Metall $< 0,1 \text{ ppm } F'$.

6.3.5 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde durch Analyse von Modellösungen festgestellt, denen jeweils 12,5 $\mu g F'$ zugesetzt worden waren. Dieser Wert wurde mit einer Standardabweichung von $\pm 0,75 \mu g$ wiedergefunden. Bei Einsatz von 3,5g Na-Metall ergibt dies $2,5 \text{ ppm } \pm 0,21 \text{ ppm } F'$.

6.3.6 Einfluß verschiedener Fremdionen auf die Fluoridbestimmung

Es wurde der Einfluß der Ionen Ca, Zr und Fe auf die Fluoridbestimmung mit Modellösungen überprüft. Es wurden Messungen in Gegenwart von 0-60 µg Ca, 0-60 µg Zr und 0-250 µg Fe durchgeführt. Die gemessenen Potentiale lagen innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

6.3.7 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Fluorid in Na-Metall

5g Na-Metall werden in einem Silbertiegel eingewogen, mit einem Messer zerkleinert und der Luftoxidation ausgesetzt. Anschließend wird das Natrium unter Stickstoffatmosphäre mit H₂O bidest. vorsichtig durch tropfenweise Zugabe gelöst. Dann wird mit 2 Tropfen Methylrot-Lösung versetzt und mit Eisessig bis zum Farbumschlag nach rosa neutralisiert. Man füllt die Lösung in ein 50 ml Kunststoffmeßkölbchen, füllt mit H₂O bidest. zur Marke auf und verfährt weiter, wie unter 6.3.3 beschrieben. Es empfiehlt sich am Tage der Messung der Na-Metallproben Lösungen bekannten Fluoridgehaltes mitzumessen, da das Potentialniveau an verschiedenen Tagen geringfügig unterschiedlich hoch liegen kann (vergl. Bemerkung 6.3.1).

6.4 Ergebnisse

Nach der beschriebenen Methode wurden 3 verschiedene Na-Metallsorten untersucht und folgende Werte gefunden:

Na-Metall p.a. Merck:	0,1 ppm F'
Na-Metall Degussa technisch:	0,1 ppm F'
Na-Metall Degussa Sonderqualität:	0,1 ppm F'

7. Die Bestimmung von Bor

7.1 Auswahl der Methode

Da im Natrium-Metall Borgehalte < 1 ppm zu erwarten sind, ist die Anwendung eines empfindlichen Bestimmungsverfahrens erforderlich. Da Curcumin ein sehr empfindliches Reagens auf Bor ist, wurde die Färbung des Bor-Curcumin-Komplexes zur photometrischen Bestimmung herangezogen. Ein darauf beruhendes Bestimmungsverfahren für Bor in Natrium-Metall wird auch von Silvermann /9/ angeführt.

7.2 Eigene Versuche

Das Verfahren von Silverman /9/ beruht im Prinzip darauf, daß das mit Wasser zu NaOH umgesetzte Natrium zur Trockene eingedampft wird und anschließend mit Phenolphthalein als Indikator mit HCl 1:4 bis zum Verschwinden der Rotfärbung versetzt und noch ein Überschuß von 0,5 ml hinzugefügt wird. Anschließend wird die Lösung nach Zugabe einer Carbitol-Aceton-Curcumin-Lösung und einer Aceton-Oxalsäure-Lösung bei $55 \pm 3^{\circ}\text{C}$ zur Bildung des Bor-Curcumin-Komplexes zur Trockene gedampft.

Der gebildete Bor-Curcumin-Komplex wird dann mit Aceton herausgelöst und bei 550 nm mit dem Photometer gemessen. Die Eichkurve wird mit bekannten Borzugaben neben jeweils 0,1g Na_2CO_3 aufgestellt. Für die Bestimmung benutzt Silverman /9/ Einwaagen bis zu 1g Na.

Wir haben diese Methode nachgearbeitet, konnten jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielen. In Gegenwart von 0,1g Na_2CO_3 erhielten wir nach der angegebenen Methode eine Färbung in Gegenwart von Bor, neben einer NaOH-Menge entsprechend 0,5 bzw. 1g Natrium war dies nicht mehr der Fall.

Nach unseren Erfahrungen mit der photometrischen Borbestimmung mit Curcumin ist es nicht möglich, neben einer zu großen Menge an Wasser die Bildung des gefärbten Bor-Curcumin-Komplexes zu erzielen. Für die Neutralisation von 0,1g Na_2CO_3 ist nur ca. 0,5 ml HCl 1+4 erforderlich, für die Neutralisation einer NaOH-Menge entsprechend 1g Na die 20-fache Menge. Auch ist es ungünstig, die große nach der Neutralisation einer größeren Einwaage anfallende Flüssigkeitsmenge bei 55°C zur Trockne zu dampfen, das erfordert unverhältnismäßig lange Zeit.

Wir haben daher die Methode nach den bei uns vorliegenden Erfahrungen abgeändert und darauf geachtet, daß wir unabhängig von der anwesenden Alkalisalzmenge immer die gleiche Menge an Wasser während der Bildung des Bor-Curcumin-Komplexes zugegen haben. Wir haben aus diesem Grunde die wässrige Lösung zuerst mit Salzsäure neutralisiert und anschließend zur Trockne gedampft. Um zu vermeiden, daß während des Eindampfens der neutralen oder schwach sauren Lösung Borverluste entstehen, haben wir vor dem Eindampfen einige Tropfen einer 10%igen Na_2CO_3 -Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Hingewiesen muß noch darauf werden, daß

das Eindampfen der neutralisierten Lösung auf dem Wasserbad erfolgen muß, damit Zeit zur kristallinen Abscheidung des NaCl gegeben ist. Dampft man zu schnell auf der Heizplatte oder auf dem Sandbad ein, so wird offensichtlich Na-Borat vom ausfallenden NaCl mechanisch umschlossen und der nachfolgenden Bestimmung entzogen.

Den Trockenrückstand haben wir dann mit einer bestimmten Menge Wasser, HCl und Curcumin-Oxalsäure-Lösung versetzt und durch Eindampfen bei 55°C den gefärbten Bor-Curcumin-Komplex gebildet. Bei dieser Arbeitsweise ist der Einfluß der bei der Bestimmung anwesenden Alkalisalzmenge auf die wiedergefundene Bormenge gering und gut reproduzierbar, so daß er durch Eichung berücksichtigt werden kann.

7.3 Erforderliche Lösungen und Reagenzien

40%ige NaOH-Lösung: 40g NaOH p.A. werden in 100 ml H₂O bidest. gelöst und in einem Polyäthylengefäß aufbewahrt.

HCl 1+3: 150 ml H₂O bidest. werden mit 50 ml HCl "Suprapur" versetzt.

Na₂CO₃-Lösung 10%ig

Äthanol-HCl 4+1: 80 ml Äthanol 96% werden mit 20 ml HCl "Suprapur" versetzt.

Curcumin-Oxalsäure-Lösung: 50 mg Oxalsäure p.A., 8 mg Curcumin in 40 ml Äthanol 96% lösen.

Na-Borat-Lösung: 1 ml = 1 µg B

Alle Lösungen müssen in Polyäthylengefäßen aufbewahrt werden.

Bemerkung: Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß Bor eine unwahrscheinlich verbreitete Verunreinigung ist und natürlich in allen Wasch- und Spülmitteln in hoher Konzentration enthalten ist. Es bedarf daher aller nur denkbarer Vorsichtsmaßnahmen, um bei geringen Borkonzentrationen richtige Werte zu erhalten. Es empfiehlt sich auch für die Aufbewahrung der verschiedenen Lösungen immer dieselben Gefäße zu verwenden.

7.4 Aufstellen der Eichkurven

Es wurden Eichkurven neben verschieden großen Mengen an Alkalisalz aufgestellt, und zwar ohne Zusatz von NaOH, neben 1g NaOH und neben 2g NaOH.

(2g NaOH entspricht einer Na-Einwaage von 1,15g.) Die entsprechenden Abnahmen an NaOH werden in Platinschalen mit 0, 0,25, 0,50, 0,75 und 1 ml Borlösung versetzt und 2 Tropfen alkoholische Phenolphthalein-Lösung hinzugefügt. Dann stellt man die Platinschalen in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas und gibt unter gelegentlichem Umschwenken mit einer Stechpipette tropfenweise HCl 1+3 gerade bis zum Verschwinden der Rotfärbung hinzu. Anschließend macht man die Lösung durch Zugabe von einigen Tropfen 10%iger Na_2CO_3 schwach alkalisch, um zu vermeiden, daß beim Eindampfen der sauren Lösung Borverluste entstehen. Zum möglichst ungestörten Eindampfen stellt man dann die Platinschalen auf ein kochendes Wasserbad. Sobald die Lösungen zur Trockne gedampft sind, werden die Platinschalen, um Wasserreste völlig zu entfernen, noch ca. 1 Stunde in einen Trockenschrank bei 120°C gegeben. Der trockene Abdampfrückstand wird nun mit 0,5 ml H_2O bidest. befeuchtet und mit 1,2 ml äthanolischer HCl versetzt. Man schwenkt die Schale gut um, damit die Säure auch die an der unteren Schalenwandung abgeschiedenen Salze benetzt und die Rosa-färbung zum Verschwinden bringt. Dann fügt man 2 ml Curcumin-Oxalsäure-Lösung hinzu, schwenkt um und stellt die Platinschale in ein Becherglas mit Wasser von $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Mit einem Thermometer im Wasser des Becherglases wird die Temperatur laufend kontrolliert. Man läßt die Platinschale bei dieser Temperatur bis der Rückstand ganz trocken ist und kein HCl-Geruch mehr wahrnehmbar ist. Dann nimmt man die Platinschale aus dem Becherglas heraus und löst mit 15 ml Äthanol 96% den gebildeten Bor-Curcumin-Komplex aus den Salzen heraus. Es empfiehlt sich, das Herauslösen durch Zerkleinern der Salzkrusten mit einem Glasstab zu erleichtern. Anschließend mißt man die Extinktion der durch ein trockenes Filter abfiltrierten Lösung in einer 2 cm Küvette gegen Weingeist mit dem Photometer bei 530 nm, Spalt 0,02.

Man erhält lineare Eichkurven, die in Gegenwart zunehmender Alkalisalzmengen eine geringere Neigung haben. Die Erniedrigung der Extinktion ist linear von der gleichzeitig anwesenden Alkalisalzmenge abhängig.

Beispiel:

0,5 μg B neben 0 g NaOH	$E = 0,235 \pm 0,008$
0,5 μg B neben 1 g NaOH	$E = 0,205 \pm 0,014$
0,5 μg B neben 2 g NaOH	$E = 0,175 \pm 0,014$

7.5 Nachweisgrenze der Methode

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Methode haben wir je 10 Chemikalienblindwerte neben 0g, 1g und 2g NaOH wie unter 7.3 beschrieben bestimmt. Aus der dreifachen Standardabweichung ergibt sich in allen Fällen eine Nachweisgrenze kleiner 0,02 µg B. Der Chemikalienblindwert in Gegenwart von 2g NaOH liegt um 0,02 µg B höher als der Chemikalienblindwert in Abwesenheit von NaOH. Nun kann diese Bormenge entweder aus der als Modellsubstanz verwendeten NaOH stammen, oder aus der zur Neutralisation verwendeten suprapuren HCl. Da diese Frage experimentell nicht geklärt werden kann, muß dieser Betrag bei der Nachweisgrenze berücksichtigt werden. Sie ergibt sich somit zu 0,04 µg B, was bei einer Einwaage von 1g Na-Metall 0,04 ppm B entspricht.

7.6 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit ergibt sich aus den unter 7.4 angeführten Werten. Sie beträgt bei 0,5 µg B \pm 0,03 µg B.

7.7 Einfluß von Verunreinigungen im Kreislaufnatrium auf die Bor-Bestimmung

Analysen von Natrium aus Versuchskreisläufen haben ergeben, daß Eisen die häufigste Verunreinigung ist. Wir haben nun überprüft, ob die von uns angewandte Bor-Bestimmungsmethode durch Anwesenheit von Eisen gestört wird. Wir haben zu diesem Zweck mehrere Abnahmen zu je 1g NaOH mit je 50 µg Fe versetzt und keine Erhöhung im Vergleich zu den ohne Fe-Zusatz untersuchten Abnahmen gefunden. Bekannte Borzugaben neben 50 bzw. 100 µg Fe wurden ebenfalls im Rahmen der Fehlergrenze wiedergefunden:

1 g NaOH + 100 µg Fe + 1 µg B	gef.: 0,99 µg B
1 g NaOH + 100 µg Fe + 0,5 µg B	gef.: 0,53 µg B
1 g NaOH + 50 µg Fe + 0,5 µg B	gef.: 0,48 µg B

7.8 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Bor in Natrium-Metall

In einen geräumigen Silbertiegel der vorher durch Erwärmen mit Br-Wasser innen mit einer AgBr-Schicht überzogen worden war, wird 0,5-1g Na-Metall eingewogen und zerkleinert. Dann wird das Na-Metall durch tropfenweise Zugabe von H₂O bidest. unter Stickstoffatmosphäre vorsichtig zu NaOH umgesetzt.

Nach vollständiger Umsetzung wird die Tiegelwand sorgfältig abgespritzt und der Tiegelinhalt in eine kleinere Platinschale (ca. 100 ml Volumen) übergespült. Es muß dabei darauf geachtet werden, daß sich beim Umsetzen zum Teil festes NaOH bildet, das mit Wasser in Lösung gebracht werden muß. Es empfiehlt sich die alkalische Lösung vor der Neutralisation etwas einzuengen. Anschließend verfährt man wie bei der Aufstellung der Eichkurve beschrieben.

Der Chemikalienblindwert ist zu bestimmen und zu berücksichtigen.

7.9 Ergebnisse

Wir haben nun nach der beschriebenen Methode in Natrium-Metall Degussa und Natrium-Metall aus dem Kreislauf Cerberus Bor bestimmt und folgende Gehalte gefunden:

Natrium-Metall "Degussa": 0,13/0,11 ppm B

Natrium-Metall "Cerberus": 0,10/0,12 ppm B

8. Die Bestimmung von Silizium

8.1 Auswahl der Methode

Silverman /9/ trennt von der photometrischen Bestimmung eventuell störende Elemente wie Phosphor und Arsen ab. Zur photometrischen Bestimmung zieht er die Bildung der Silico-Molybdän-Säure und deren nachfolgende Reduktion zum Silicomolybdänblau heran. Die Reduktion führt er mit Hilfe von einer alkalischen Lösung von Na-Bisulfit und 1-amino-2-Naphtol-4 Sulfonsäure durch. Störende Elemente müssen entweder vor der Bestimmung abgetrennt werden (As, Ge und Sn werden als Halogenide durch Erhitzen bis 200°C verflüchtigt) oder im Falle von Phosphor wird der entsprechende Molybdät-Komplex durch Zugabe von Weinsäure zerstört.

Wir haben auch die Bildung der Silico-Molybdänsäure zur photometrischen Bestimmung herangezogen, doch erfolgt nach dem von uns angewandten Verfahren die Reduktion zum Silicomolybdänblau mit Fe_{II} -Salz in Gegenwart von Oxalsäure. In Gegenwart von Oxalsäure können noch 0,05-1 µg Si/ml in Gegenwart von 50 µg PO_4 /ml bzw. 2 µg As/ml ohne Störung bestimmt werden /10/. Wir haben daher nicht wie Silverman die evtl. störenden Ele-

mente vor der Bestimmung abgetrennt, sondern mit Modellösungen den Störeinfluß begleitender Elemente überprüft. Zum Lösen des Natrium-Metalls haben wir in Anlehnung an Silverman /9/ Br-haltiges Wasser verwendet. Dadurch werden eventuelle Si-Verluste durch flüchtige Silane während des Lösevorganges vermieden.

8.2 Erforderliche Lösungen und Reagentien

Ammonmolybdat-Lösung: 25g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in bidest. H_2O lösen und auf 250 ml auffüllen.

H_2SO_4 -Lösung: 15 ml H_2SO_4 p.a. mit bidest. H_2O auf 250 ml verdünnen.

Oxalsäure-Lösung: 20g Oxalsäuredihydrat in bidest. H_2O lösen und auf 250 ml verdünnen.

Reduktionslösung: 3g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 1g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in H_2O bidest. unter Zusatz von 0,5 ml H_2SO_4 1+3 lösen und auf 50 ml auffüllen.

Ammonmolybdat-Schwefelsäure-Gemisch: 1:1.

Br-haltiges Wasser: 1 ml Br-Wasser mit H_2O bidest. auf 250 ml verdünnen.

8.3 Aufstellen der Eichkurve

Die Eichkurve wurde in Gegenwart von jeweils ca. 3,5g NaOH, entsprechend ca. 2g Na-Metall, aufgestellt. Es wurden 35g NaOH p.a. in einem Kunststoffbecher mit H_2O bidest. gelöst und mit HCl suprapur neutralisiert und mit einigen Tropfen Überschuß angesäuert. Nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen wurden Abnahmen entsprechend 3,5g NaOH in 50 ml Meßkölbchen abpipettiert und mit unterschiedlichen Mengen Si (0-20 μg Si) versetzt. Nun werden in jedes Kölbchen 5 ml Ammonmolybdat-Schwefelsäure-Gemisch gegeben und nach 14 Minuten Wartezeit 5 ml Oxalsäurelösung hinzugefügt. Nach weiteren 7 Minuten wird 1 ml Reduktionslösung zugesetzt, mit H_2O bidest. zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach weiteren 5 Minuten wird die Extinktion der Lösungen bei 720 nm in der 5 cm Küvette gemessen.

8.4 Nachweisgrenze der Methode

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Methode wurden 10 Abnahmen á 3,5g NaOH wie unter 3. beschrieben angefärbt und gemessen. Aus der dreifachen Standardabweichung der so erhaltenen Werte wurde die Nachweisgrenze zu 0,19 μg berechnet, das ergibt bei einer Einwaage von 2g Na-Metall eine Nachweisgrenze von 0,1 ppm.

8.5 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde festgestellt durch Analyse von Modelllösungen, denen jeweils 15 µg Si zugesetzt worden waren. Dieser Wert wurde mit einer Standardabweichung von $\pm 0,25$ µg Si wiedergefunden. Bei Einsatz von 2g Na-Metall ergäbe dies 6,5 ppm $\pm 0,13$ ppm Si.

8.6 Überprüfung des störenden Einflusses verschiedener Elemente auf die photometrische Si-Bestimmung

Um den Einfluß verschiedener Elemente auf die photometrische Si-Bestimmung zu überprüfen, wurden Zugaben von 40-80 µg P, 40 µg Sn und 40-80 µg As gemacht. Die vorgelegten Si-Werte wurden im Rahmen der Genauigkeit der Methode wiedergefunden.

8.7. Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Si in Na-Metall

2g Na-Metall werden in einen Silbertiegel eingewogen, zerkleinert, luftoxidiert und anschließend in Stickstoffatmosphäre unter tropfenweiser Zugabe von Br-haltigem Wasser gelöst. Man neutralisiert mit HCl suprapur und spült in ein 50 ml Meßkölbchen über. Weiter verfährt man, wie unter Punkt 8.3 beschrieben.

8.8 Ergebnisse

Nach dieser Methode wurden drei verschiedene Natriummetall-Qualitäten untersucht und folgende Gehalte gefunden:

Na-Metall p.a. Merck	Si = 0,3 / 0,2 ppm
Na-Metall Degussa technisch	Si = 0,3 / 0,3 ppm
Na-Metall Degussa Sonderqualität	Si = 0,3 / 0,2 ppm

9. Die Bestimmung von Phosphor

9.1 Auswahl der Methode

Wir haben uns bei der Bestimmung des Phosphors in Natrium-Metall im Prinzip an Silverman /9/ gehalten, doch verwenden wir nicht Perchlorsäure zum Umsetzen des mit Wasser gebildeten Na-Hydroxides, sondern Salzsäure. Auch können wir mit dem von Silvermann beschriebenen photometrischen Bestim-

mungsverfahren keine genügend stabilen Färbungen für die nachfolgende photometrische Bestimmung erhalten. Wir wenden die von Ruf /11/ beschriebene Phosphorbestimmungsmethode in Gegenwart von Si an. Im Prinzip wird wie folgt vorgegangen: Das Natrium-Metall wird mit Br_2 -Wasser zu NaOH umgesetzt, evtl. vorhandene Hydroxide abfiltriert, um zu verhindern, daß sich beim nachfolgenden Ansäuern schwerlösliche Phosphate bilden (z.B. Zr, Ti). Anschließend wird mit HCl angesäuert und die Lösung eingeeengt und die photometrische Bestimmung durchgeführt.

9.2 Erforderliche Lösungen und Reagentien

6 n HCl, 1 n HCl, iso-Butanol, Chloroform,

Na-Molybdatlösung: 10g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O bidest. lösen,

0,1 m SnCl_2 -Lösung: 2,256g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 1 n HCl lösen.

Bemerkung: Die Na-Molybdat- und die SnCl_2 -Lösungen müssen täglich frisch angesetzt werden!

Brom-Wasser: 50 ml gesättigtes Brom-Wasser mit H_2O bidest. auf 250 ml verdünnen.

K-Phosphat-Lösung: 1 ml = 1 μg P.

9.3 Aufstellen der Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve werden ca. 3,5g NaOH und unterschiedliche Mengen Phosphatlösung (0-10 μg P) in einen Silbertiegel gegeben und nach Zugabe von 6 ml Bromwasser 10 Minuten gekocht. Während des Kochens wird der Tiegel mit einem Teflondeckel bedeckt, um Sprühverluste zu vermeiden. Anschließend spült man die Lösung in einen Kunststoffbecher über und läßt über Nacht stehen. Hierauf wird die Lösung über ein mit verd. HCl und H_2O bidest. ausgewaschenes Weißbandfilter in einem Kunststofftrichter in ein Quarzglas abgesaugt, in dem 9,5 ml HCl (d = 1,15) suprapur vorgelegt sind. Das Filtrat wird auf ca. 20 ml eingeeengt und dann in einen Schütteltrichter übergespült. Nun fügt man 10 ml 6 n HCl und 5 ml 10%ige Na-Molybdatlösung hinzu, verdünnt mit H_2O bidest. auf ca. 50 ml und läßt 10 Minuten stehen. Nach Zugabe von 25 ml Isobutanol schüttelt man 2 Minuten lang, läßt die wässrige Phase ab und wäscht die organische Phase zweimal mit je 10 ml 1 n HCl, die wässrige Phase und die Waschwasser werden verworfen. Zu der organischen Phase gibt man 50 ml Chloroform, 10 ml H_2O bidest. und 5 ml SnCl_2 -Lösung und schüttelt kräftig 2 Minuten lang. Die blaue

Färbung geht dabei in die wässrige Phase. Man sammelt sie in einem 25 ml Meßkölbchen, setzt der Lösung noch 1 ml 6 n HCl zu und füllt mit H₂O bidest. zur Marke auf. Die Farbtintensität wird anschließend mit dem Photometer bei 700 nm in der 2 cm Küvette gegen Wasser gemessen. Man erhält eine lineare Eichkurve (Extinktion für 5 µg P ca. 0,17).

9.4 Überprüfung des störenden Einflusses verschiedener Elemente auf die photometrische P-Bestimmung

Um zu prüfen, welchen Einfluß verschiedene Begleitelemente auf die beschriebene P-Bestimmung haben, wurden auch Eichpunkte unter Zugabe von 100 µg Fe, 5 µg Ti, 5 µg Zr und 5 µg Sn gemessen. Die erhaltenen Werte lagen auf der Eichkurve. - Auch Zugaben von 10 µg Cr und 10 µg As brachten keine Beeinflussung.

9.5 Nachweisgrenze der Methode

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze der Methode wurden 6 Abnahmen á 3,5g NaOH, wie unter 9.3 beschrieben, angefärbt und gemessen. Aus der dreifachen Standardabweichung der so erhaltenen Werte wurde die Nachweisgrenze zu 0,4 µg berechnet, das ergibt bei einer Einwaage von 2g Na-Metall eine Nachweisgrenze von 0,2 ppm P.

9.6 Reproduzierbarkeit der Methode

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde überprüft durch Analyse von Modellösungen, denen jeweils 5 µg P zugesetzt wurden. Dieser Wert wurde mit einer Standardabweichung von $\pm 0,2$ µg P wiedergefunden. Bei Einsatz von 2g Na-Metall ergäbe dies 2,5 ppm $\pm 0,1$ ppm P.

9.7 Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von P in Na-Metall

2g Na-Metall werden in einem Silbertiegel, der vorher mit Hilfe von Br-Wasser mit einer AgBr-Schicht im Inneren überzogen worden ist, eingewogen, zerkleinert und in Stickstoffatmosphäre unter Kühlung durch tropfenweise Zugabe von insgesamt 6 ml Br-Wasser gelöst. Anschließend wird die Lösung nach Zugabe von ca. 10 ml H₂O bidest. 10 Minuten lang gekocht. Weiter wird wie unter Punkt 9.3 beschrieben verfahren.

9.8 Ergebnisse

Nach dieser Methode wurden zwei verschiedene Na-Metall-Qualitäten untersucht und folgende Gehalte gefunden:

Na-Metall Degussa technisch P = 0,25 ppm/0,2 ppm

Na-Metall Degussa Sonderqualität P = 0,25 ppm/0,3 ppm

10. Diskussion der Ergebnisse

In Hinblick auf die Bestimmung der metallischen Verunreinigungen im Natrium-Metall kann gesagt werden, daß die beschriebenen Methoden auf Grund ihrer Nachweisempfindlichkeiten die Überprüfung der geforderten Reinheit ermöglichen. Bei verschiedenen Elementen wurden Vergleichsanalysen mit Hilfe der AAS nach Abdestillieren des Natriums im Destillationsrückstand durchgeführt. Die erhaltene Übereinstimmung der Werte war nicht in allen Fällen zufriedenstellend, da die Verunreinigungen offensichtlich nicht homogen über das Natrium-Metall verteilt sind. Infolge der geringen Löslichkeit der verschiedenen Metalle im Natrium liegen diese wohl auch in suspendierter Form vor, so daß auf die Höhe der gefundenen Gehalte an Verunreinigungen auch Bedingungen der Probenahme und Betriebsparameter des Kreislaufs (z.B. Kaltfalltemperatur, Na-Durchflußgeschwindigkeit) Einfluß haben können /12/.

An Nichtmetallen konnten nur merkliche Gehalte an Chlorid im Natrium-Metall nachgewiesen werden.

11. Literatur

- /1/ Olson, W.H. ANL-7655, S.61 (1969)

- /2/ Furukara, K., Yamamoto, K., Nihei, I., Iguchi, Y.,
J.Nucl.Sci.Technol.(Japan) 3, S.501 (1966)

- /3/ Luke, C.L., Anal.Chem.Acta 41 S.237 (1968)

- /4/ ANL/St-6 "Interim Methods for the Analysis of Sodium and Cover
Gas" (1970)

- /5/ Schneider, H., Schönwald, D., Schumann, H.,
Z.Anal.Chem.249 S.175 (1970)

- /6/ Baneyee, D.K., Budke, C.C., Miller, F.D., Anal.Chem.33
S.418 (1961)

- /7/ Borgstedt, H.U., Drechsler, G., Frees, G., Schneider, H., Wittig, G.,
Reaktortagung 1971, Bonn, Tagungsbericht S.379

- /8/ Schneider, H., Schumann, H., Z.Anal.Chem.235 S.160 (1968)

- /9/ Silverman, L., "The Determination of Impurities in Nuclear Grade
Sodium Metal" (1971)

- /10/ Koch, O.G., Koch-Dedic, G.A., "Handbuch der Spurenanalyse"
S.128 (1964)

- /11/ Ruf, O., Z.Anal.Chem.161, S.11 (1958)

- /12/ Schneider, H., Borgstedt, H.U., Proc.Int. BNES Conf. Nottingham 1973
S.77