

KfK 2613
März 1978

Die routineanalytische Bestimmung von Di- und Tributylphosphat in PUREX- Prozeßlösungen

L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, A. Wünschel
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2613
PWA 16/78

Die routineanalytische Bestimmung von Di- und
Tributylphosphat in PUREX-Prozeßlösungen

L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, A. Wünschel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



Zusammenfassung

Bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen nach dem PUREX-Prozeß ist zur Qualitätskontrolle von Solvent- und Raffinatströmen eine quantitative Bestimmung des Extraktionsmittels Tributylphosphat sowie des hauptsächlichen Zersetzungsprodukts Dibutylphosphat erforderlich. Diese Analysen müssen an Proben durchgeführt werden, die je nach Herkunft wesentliche Mengen an Uran, Plutonium, Spaltprodukten, sowie Salpetersäure enthalten. Der Konzentrationsbereich liegt dabei für Dibutylphosphat von 5 bis 500 mg/l. Die Erfassung von Tributylphosphat ist über einen sehr weiten Bereich notwendig: Je nach Effektivität der Raffinatwäsche liegen in wäßrigen Systemen 5 bis 300 mg TBP/l vor; im Gemisch mit n-Alkanen müssen Konzentrationen von 200 - 300 g/l ermittelt werden. Es wird ein Verfahren beschrieben, das einfach auf die jeweilige Problemstellung angepaßt werden kann: Dibutylphosphat wird durch einen einfachen Extraktions-Trennungsgang von der störenden Matrix abgetrennt und nach Methylierung durch ein standardisiertes automatisiertes gaschromatographisches Verfahren erfaßt. TBP wird je nach Konzentration direkt oder nach extraktiver Anreicherung unter gleichen gaschromatographischen Bedingungen gemessen. Für den Arbeitsbereich von 5 - 500 mg/l werden beide Organophosphate mit einer Wiederfindungsrate von 93 - 100 % und Variationskoeffizienten von ± 1 bis ± 5 % erfaßt.

Abstract

A Routine Analytical Determination of Di- and Tributylphosphate in PUREX-Process Solutions

In reprocessing nuclear fuel by the PUREX process a quantitative determination of the extractant tributylphosphate and its main degradation product dibutylphosphate is necessary for a control of solvent- and raffinate streams. These analyses must be carried out with samples, which contain - depending on their origin - various amounts of uranium, plutonium, fission products and nitric acid. For dibutylphosphate the concentration range is between 5 and 500 mg/l. The analysis of TBP must cover a very wide range: depending on the efficiency of the raffinate wash, aqueous systems may contain 5 to 300 mg TBP/l; in a mixture with n-alkanes concentrations of 200 - 300 g TBP/l must be analyzed. A procedure is described, which can be easily adapted to the respective problem: Dibutylphosphate is separated from the interfering matrix by a simple extraction process and, after methylation, is measured by a standardised, automated gaschromatography. Depending on the concentration, TBP is measured by gaschromatography either directly or after an enrichment by extraction. For the range from 5 to 500 mg/l both organophosphates are analyzed with recovery rates of 93 - 100 % and variation coefficients from ± 1 % to ± 5 %.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	2
2.1	Chemikalien	
2.2	Probenaufarbeitung	4
2.2.1	Analyse von Dibutylphosphorsäure in 20-30 Vol.-% TBP-Alkan	4
2.2.2	Analyse von Dibutylphosphorsäure in wäßrigen Systemen	5
2.2.3	Analyse von Tributylphosphat in wäßrigen Systemen	5
2.2.4	Analyse von Tributylphosphat in organischen Systemen	5
2.3	Interner Standard	6
2.4	Behandlung mit Diazomethan und Umsetzung zu Methyldibutylphosphat	6
2.5	Gaschromatographie und Datenverarbeitung	7
3.	Ergebnisse und Diskussion	8
3.1	Reproduzierbarkeit der GC-Messung	9
3.2	Bestimmung der Eichfunktion für Dibutylphosphor- säure	11
3.3	Bestimmung der Eichfunktion für Tributylphosphat	12
3.4	Bestimmung der Reproduzierbarkeit der HDBP- Analyse	13
3.5	Untersuchung von Störeinflüssen	14

1. Einleitung

Die chemische Aufarbeitung abgebrannter Leistungsreaktorbrennelemente erfolgt heute nahezu ausschließlich nach dem sog. PUREX-Prozeß, in dem durch mehrere Flüssig-Flüssig-Extraktionszyklen eine Trennung von Uran, Plutonium und den Spaltprodukten erzielt wird [1,2].

Voraussetzung für die Beherrschung des Prozesses ist u.a., daß durch eine schnelle und hinreichend genaue Analytik jederzeit Informationen über den Prozeßablauf zur Verfügung stehen, daß damit Störungen frühzeitig erkannt und Gegenmaßnahmen eingeleitet werden können. Für den Bereich der organischen Analytik stellen sich dabei folgende Aufgaben:

- a) Überwachung der Zusammensetzung des Extraktionsmittels, d.h. Analyse der Gemische 20 - 30 Vol.-% TBP-Alkan auf ihren TBP-Gehalt, bei Anwesenheit verschiedener Mengen von Uran, Plutonium, Spaltprodukten und Salpetersäure. Konzentrationsbereich 200 - 300 g TBP/l.
- b) Bestimmung von organischen Zersetzungsprodukten des Extraktionsmittels, insbesondere der Dibutylphosphorsäure, die das nach Menge und Effekt bedeutendste Abbauprodukt darstellt. Konzentrationsbereich 5 - 500 mg/l. Die Proben stammen einerseits aus den z.T. hochaktiven Extraktionszyklen und enthalten Spaltprodukte (Zr, Ru) sowie Plutonium in Mengen, die oberhalb der Freigrenze liegen. Andererseits fallen Analysen auf HDBP bei den Hilfsprozessen, wie der Lösungsmittelreinigung durch Alkaliwäsche, an.
- c) Analyse von Tributylphosphat in wäßrigen Produktströmen, vor und nach der Raffinatwäsche, Konzentrationsbereich <300 mg TBP/l, mit 80 g U/l sowie je nach Zyklus 6 - 60 g Pu/l, und ca. 0,2 Ci/l Spaltprodukte.

- d) Charakterisierung der organischen Bestandteile von mittelaktivem Waste (MAW), speziell durch Analyse von TBP, HDBP und Alkanen. Aktivitätsbereich $\alpha \sim 3$ mCi/l, β 50 - 150 mCi/l.

Wegen der Bedeutung zuverlässiger Analysenergebnisse für einen störungsfreien und optimalen Prozeßablauf wurden bereits sehr früh Verfahren entwickelt, mit dem HDBP nach einer Hydrolyse spektralphotometrisch als Phosphormolybdat bestimmt wird [3,4]. Ein weiteres Verfahren, das zur Analytik von Prozeßlösungen geeignet ist, besteht in der Messung der IR-Bande für die P-O-C-Schwingung bei 1036 cm^{-1} [5,6].

Mit den Fortschritten der Gaschromatographie wurde eine Reihe von Arbeiten publiziert, die eine Bestimmung von Mono-, Di- und Tributylphosphat zum Thema hatten [7-15]. Diese Verfahren wurden generell auf inaktive Modellösungen angewandt, wobei die Proben direkt nach einer Derivatisierung (Methylierung, Silylierung) eingespritzt wurden. Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen bei 25 ppm. Nach unserer Erfahrung können mit diesen Verfahren echte Prozeßlösungen mit variablen Konzentrationen von Uran, Plutonium, Spaltprodukten und Salpetersäure nicht ohne weiteres analysiert werden. Wir haben deshalb ein Verfahren entwickelt und seitdem im Analysenservice angewandt (ca. 4000 Analysen pro Mannjahr), das eine Probenvorbereitung mit kurzem Trennungsgang vorsieht und folgende Vorteile enthält:

- hoher Dekontaminationsfaktor durch Extraktionsschritt, gegebenenfalls noch zusätzliche Reinigung durch Silikagel-Kolonne, damit geeignet auch für stärker aktive Proben, ohne Kontamination der Meßgeräte.
- geringe Anfälligkeit gegenüber Störungen, wie sie durch Anwesenheit von UO_2^{2+} , Zirkon, Ruthen und Säure verursacht werden.

- niedrige Nachweisgrenzen ($< 5 \cdot 10^{-3}$ g/l) durch Einengen der Extrakte bei Verwendung größerer Probenmengen.

2. Experimentelles

2.1 Chemikalien

n-Alkan, Fa. Gelsenberg, enthält ca. 3,7 Gew.-% $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, 44 Gew.-% $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, 39,6 Gew.-% $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, 9,7 Gew.-% $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ sowie 0,5 Gew.-% $n\text{-C}_{14}$. Es wurde ohne weitere Reinigung zur Herstellung von 30 Vol.-% TBP-n-Alkanlösungen verwendet.

n-Tributylphosphat, TBP, puriss. p.a. Fa. Fluka und p.a. Fa. Merck. Diese Präparate können nach unserer Erfahrung saure Phosphorsäureester, insbesondere Dibutylphosphorsäure, HDBP, in der Größenordnung von 100 - 200 ppm enthalten. Es wurde deshalb vor der Herstellung der Eichproben zur HDBP-Analyse eine Wäsche mit 0,5 M Na_2CO_3 -Lösung (Volumenverhältnis o/a = 1) vorgenommen.

n-Tripropylphosphat, TPP, als interner Standard, wurde ursprünglich von der Fa. Fluka bezogen. Seit etwa zwei Jahren ist dieses Präparat nicht mehr im Lieferprogramm des Chemikalienhandels enthalten. Es wurde deshalb entsprechend der Vorschrift von C.R. Noller und G.R. Dutton [16] in der notwendigen Reinheit (>99 %) hergestellt.

Dibutylphosphorsäure, HDBP, wurde nach der Vorschrift von C. Hardy und D. Scargill [17] aus einem handelsüblichen Gemisch von Mono- und Dibutylphosphorsäure (1:1) der Fa. Schuchardt-Merck isoliert und mit einer Reinheit von größer als 99 % dargestellt.

Diazomethan wurde nach der Vorschrift von Gattermann-Wieland [18] aus N-Nitrosomethylharnstoff durch Behandlung mit wäßriger 40 Gew.-% KOH hergestellt und als ätherische Lösung tiefgekühlt aufbewahrt. N-Nitrosomethylharnstoff wurde durch Umsetzung von Methylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat synthetisiert [18].

Chloroform, Natriumcarbonat und Natriumfluorid wurden als analysenreine handelsübliche Präparate eingesetzt (Fa. Merck).

2.2 Probenaufarbeitung

Je nach Probenherkunft und den zu analysierenden Komponenten muß ein Trennungsgang zur Probenaufarbeitung durchgeführt werden.

2.2.1 Analyse von Dibutylphosphorsäure in 20 - 30 Vol.-% TBP-Alkan

Arbeitsbereich: 50 - 500 mg/l HDBP

1.00 ml der Probe (Arbeitsmenge 50 Mikrogramm bis 500 Mikrogramm HDBP) werden mit einer 1000 λ Pipette entnommen und in einem Schütteltrichter (Volumen ca. 10 ml) mit 2 ml 1 M wäßriger Na_2CO_3 -Lösung und 2 ml 0,5 M NaF-Lösung versetzt. Durch kräftiges Schütteln (mindestens 1 Minute) wird das HDBP als Natriumsalz in die wäßrige Lösung überführt. Die organische Phase wird abgetrennt und verworfen. Die wäßrige Phase wird zur Entfernung von gelöstem bzw. mitgeschlepptem TBP und anderer neutraler organischer Komponenten mit 1 ml CHCl_3 gewaschen und die Waschlösung verworfen. Die wäßrige Phase wird vorsichtig mit 3 ml 8 M wäßriger HCl angesäuert und zweimal mit je 2 ml CHCl_3 extrahiert. Die Chloroformextrakte werden vereinigt und nach 2.3 bis 2.5 weiter verarbeitet und analysiert.

Arbeitsbereich: 5 - 50 mg/l HDBP

Für HDBP-Konzentrationen von $5-50 \cdot 10^{-3}$ g/l werden 5.00 ml Probe (entsprechend einer Arbeitsmenge von 25 Mikrogramm bis 250 Mikrogramm) entnommen und der Trennungsgang wie oben beschrieben durchgeführt. Zur Rückextraktion des HDBP werden dreimal je 3 ml CHCl_3 verwendet.

2.2.2 Analyse von Dibutylphosphorsäure in wäßrigen Systemen

Wie unter 2.2.1 beschrieben wird HDBP aus der angesäuerten wäßrigen Lösung (mindestens 3 - 4 M H^+) mittels CHCl_3 rückextrahiert. Für Konzentrationen von 50 - 500 mg/l HDBP wird dabei von 1.00 ml Probe ausgegangen und zweimal mit je 2 ml CHCl_3 extrahiert. Bei niederen Konzentrationen (5 - 50 mg/l) werden 5.00 ml Probe eingesetzt und eine dreimalige Extraktion mit je 3 ml CHCl_3 durchgeführt.

2.2.3 Analyse von Tributylphosphat in wäßrigen Systemen

Die Proben (1.00 ml) können, wie erhalten, mit CHCl_3 extrahiert werden. Meist wird jedoch, um gleichzeitig Dibutylphosphat zu analysieren, die Probe zunächst mit 3 ml 8 M HCl angesäuert und dann erst die Extraktion mit zweimal je 2 ml CHCl_3 vorgenommen. Bei Konzentrationen von 5 - 50 mg TBP/l wird von 5.00 ml Probe ausgegangen und wie oben beschrieben mit dreimal 3 ml CHCl_3 extrahiert.

2.2.4 Analyse von Tributylphosphat in organischen Systemen

Proben im Konzentrationsbereich von 50 - 500 mg TBP/l werden ohne weitere Vorbehandlung wie unter 2.3 - 2.5 beschrieben analysiert (Probenvolumen 1.00 ml). Für höhere Konzentrationen wird von entsprechend geringerem Probenvolumen ausgegangen, oder die Probe wird sorgfältig mit CHCl_3 bzw. Hexan bis auf den erwähnten Arbeitsbereich verdünnt.

2.3 Interner Standard

Durch die oben beschriebene Probenvorbehandlung liegen die zu analysierenden Substanzen in einem Mengenbereich von ca. 50 bis 500 Mikrogramm in Chloroformlösung vor. Dieser Lösung wird 1.00 ml einer Lösung von Tripropylphosphat, TPP, in CHCl_3 (250 mg TPP/l) als interner Standard zugesetzt.

Durch die Art und Menge der Standardsubstanz sehen wir in optimaler Weise die Anforderungen erfüllt, die allgemein an einen internen Standard gestellt werden [19]: gleiche Substanzklasse wie die zu analysierenden Substanzen, damit ähnliches chemisches und chromatographisches Verhalten (Polarität, Peakform, Retentionszeit), sowie ähnliche Konzentration wie die zu bestimmenden Komponenten.

2.4 Behandlung mit Diazomethan und Umsetzung zu Methyl- dibutylphosphat (MDBP)

Die Proben werden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. Eine Reaktionszeit von 5 - 10 Minuten ist dabei ausreichend. Während dieser Zeit sollte eine stärkere Lichteinwirkung, insbesondere von Sonnenlicht, vermieden werden, da ansonsten die Bildung von störenden Umsetzungsprodukten von Diazomethan mit dem Lösungsmittel erfolgen kann (siehe unter 3.5, Störeinflüsse).

Die Proben werden unter leichtem Erwärmen in einem Fraktionenschnellverdampfer der Fa. Bühler auf $\ll 1$ ml eingengt, in Probegläschen (Volumen 2 ml) des automatischen Probegebers überführt und durch gasdichte Septumkappen verschlossen.

2.5 Gaschromatographie und Datenverarbeitung

Die Proben werden mit einer automatisierten Kombination von Probengeber - Gaschromatograph - Rechnerintegrator analysiert. Die technischen Daten sind im einzelnen aufgeführt:

Probengeber: Automatic Sampler H 7671, Fa. Hewlett-Packard. Kapazität für 36 Proben, mit automatischem Waschzyklus. Dosierspritze: Hamilton 701-N (10 μ l); injiziertes Volumen 1,5 μ l.

Zu Beginn und am Ende jeder Meßserie werden 1,5 μ l eines Eichgemisches von 250 μ g TBP bzw. MDBP pro ml und 250 μ g TPP pro ml zweimal injiziert und gaschromatographisch gemessen (siehe unter 3.5 Störungen).

Gaschromatograph: Hewlett-Packard Mod. 5700 A mit Doppel-flammenionisationsdetektor und beheiztem Einspritzblock
Trennsäule: 4 m Glassäule, 1/8" Innendurchmesser, gepackt mit 3 % OV-225 auf Gas Chrom Q, 125 - 150 μ (100 - 120 mesh), der Fa. Serva International. Temperaturprogramm: 140°C isotherm für 4 Min., dann mit 2°/min. auf 180°C.
Detektortemperatur 250°C
Injektortemperatur 250°C
Trägergas: 30 ml He/min.

Rechnerintegrator: Infotronics CRS 304, zur Erfassung der Peakflächen, Berechnung des substanzspezifischen Faktors und zur Steuerung des Probengebers, sowie des Gaschromatographen.

Schreiber: Mod. 7123 B der Fa. Hewlett-Packard. 1 mV Vollausschlag, Ansprechzeit 50 Hz 0,6 sec., Linearität 0,1 %, Papiervorschub: 1/2 in/min.

Abb. 1 zeigt ein typisches Gaschromatogramm einer Probe mit MDBP zusammen mit dem Protokoll des Rechnerintegrators. Die Peaks von MDBP und internem Standard TPP haben eine Retentionszeit von 420 bzw. 526 Sekunden. Die Trennung erfüllt die Anforderungen einer guten quantitativen Bestimmung. Als Protokoll wird ausgedruckt: Uhrzeit (1441), Probennummer (11), Retentionszeit der Peaks sowie die Peakflächen. Nach Beendigung des Chromatogramms wird aus diesen Daten unter Berücksichtigung von Probengewicht, Verdünnungsfaktor, substanzspezifischem Faktor automatisch die Konzentration (CONC), hier in g/l errechnet. Der im Beispiel angegebene Zahlenwert von 0,231 entspricht damit 231 mg/l Dibutylphosphorsäure.

In Abb. 2 sind analog Chromatogramm und Protokoll für eine TBP-Bestimmung dargestellt. Retentionszeit von TBP: 939 Sekunden.

Die Kombination von Probengeber - Gaschromatograph - Rechnerintegrator hat für das erwähnte Temperaturprogramm eine Zykluszeit von 31 - 32 Minuten. Während dieser Zeit wird automatisch die Probe dosiert, das Temperaturprogramm des Gaschromatographen durchlaufen, Meßwerte registriert und ausgedruckt, nach Erreichen der Endtemperatur der Säulenofen abgekühlt und auf Anfangstemperatur eingestellt, sowie aus den Meßwerten die Konzentrationen der Probe berechnet und ausgedruckt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Anwendung eines Meßverfahrens zur Routineanalytik setzt neben der Ermittlung der Eichfunktionen auch eine genaue Kenntnis der Zuverlässigkeit der Daten voraus. Es wurde

deshalb versucht, durch einfache statistische Tests [20,21] eine kritische Beurteilung der Meßwerte durchzuführen und so die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahrensschritte zu durchleuchten.

3.1 Reproduzierbarkeit der GC-Messung

Eine Probe (2 ml) mit 250 µg MDBP und 250.2 µg TPP wurde zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Schrittfolge Injektion (Autosampler) - Gaschromatographie - Meßwerterfassung zehnmal nacheinander gemessen.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse dargestellt. Spalte 2 und 3 enthält die Retentionszeiten des internen Standards und des MDBP. In Spalte 4 und 5 sind die ausgedruckten Flächenwerte für Standard- und Substanzpeak aufgelistet. Spalte 6 zeigt schließlich die berechneten Werte für das Verhältnis der Peakflächen von MDBP und TPP.

Aus den Rohdaten der zehn Messungen werden nach G. Gottschalk und R.E. Kaiser [20] zunächst arithmetischer Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

Die Überprüfung des Zahlenmaterials auf Homogenität (Ausreißertest nach Nalimov) zeigte, daß bei der Messung Nr. 3 die Retentionszeit für TPP, der Flächenwert für MDBP und der Quotient $A_{\text{MDBP}}/A_{\text{TPP}}$ signifikant und der Flächenwert für TPP wahrscheinlich als Ausreißer zu betrachten sind. Nach Elimination dieser Daten wurden die neuen arithmetischen Mittelwerte errechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt. Die Resultate sind dabei in der von Kaiser und Gottschalk empfohlenen Standardform angegeben:

Resultat = $\bar{X} \pm T$ (Einheit); (\pm s, P %, N)

wobei \bar{X} = arithmetischer Mittelwert

T = Streubereich, $T = s \cdot t$ (t = Studentfaktor)

s = Standardabweichung

P = statistische Sicherheit

N = Zahl der zum Mittelwert verwendeten Einzelmessungen

Die Ergebnisse sind dahingehend zu interpretieren, daß bei neun Messungen der Streubereich der Retentionszeiten von TPP und MDBP bei $\pm 0,020$ bzw. $0,029$ Minuten liegt, was bei einem Meßwert von 8,5 bis 10 Minuten einer Schwankungsbreite von $\pm 1,2$ bzw. $1,8$ Sekunden entspricht. Aus den Daten ist ferner die Wiederholbarkeit r zu ermitteln, d.h. jener Meßwertbereich, in welchem bei zwei Messungen die Werte mit 95 % Wahrscheinlichkeit liegen werden. Dieser Bereich ist für die obigen Retentionszeiten $\pm 1,7$ bzw. $2,5$ Sekunden.

Eine entsprechende Überprüfung der Werte für die Peakflächen von TPP und MDBP läßt Schlüsse auf die Reproduzierbarkeit der Probeninjektion und der gaschromatographischen Bestimmung zu. Die relative Schwankungsbreite liegt bei neun Injektionen für TPP bei $\pm 1,7$ % und für MDBP bei $2,1$ %. Die daraus zu errechnende relative Abweichung bei zwei Injektionen ergibt sich für die beiden Substanzen zu $\pm 2,4$ bzw. ± 3 %. Werden zu diesen Betrachtungen nicht die Peakflächen der beiden Substanzen, sondern das Verhältnis $A_{\text{MDBP}}/A_{\text{TPP}}$, d.h. die Normierung auf den internen Standard TPP herangezogen, so zeigt sich, daß damit der Fehler bei neun Messungen nur mehr $\pm 0,36$ % beträgt und eine Zweifachmessung nur mit einem Fehler von $\pm 1,2$ % behaftet ist. Die Verwendung des internen Standards erniedrigt somit den relativen Fehler um den Faktor ca. 2,5.

3.2 Bestimmung der Eichfunktion für Dibutylphosphorsäure

Die Aufstellung der Analysenfunktion $n = F(I)$ wurde in Anlehnung an das Standardisierungsverfahren nach Gottschalk [22] durchgeführt. Hierzu wurden nach einem festgelegten Schema innerhalb des Arbeitsbereiches von 50 - 500 Mikrogramm HDBP Arbeitsmengen n_A vorgegeben und die dazugehörigen Informationswerte I ermittelt. Das Schema umfaßt 6 Gruppen (500, 50, 400, 100, 200, 50 μg) von je 4 gleichen Vorgaben. Die Messungen wurden in der alternierenden Reihenfolge wie angegeben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 in Spalte 2 und 3 dargestellt und in Spalte 4 zu einem Gesamtinformationswert I zusammengefaßt. Dieser Wert steht in einer direkten Beziehung zur Menge n der analysierten Substanz nach der linearen Beziehung

$$(1) \quad n_{\text{HDBP}} = a_1 \cdot I + a_0$$

Die Berechnung der Informationswerte I erfolgt nach

$$(2) \quad I = n_{\text{TPP}} \cdot \frac{A_{\text{MDBP}}}{A_{\text{TPP}}} \text{ [}\mu\text{g]}$$

n_{TPP} = Zugabe Standard TPP in Mikrogramm

A_{MDBP} = Peakfläche MDBP

A_{TPP} = Peakfläche TPP (Standard)

Aus den eingesetzten Arbeitsmengen n (Spalte 1) und den erhaltenen Informationswerten I wurden die Regressionskoeffizienten

$$a_1 = 0,943 \quad \text{und} \quad a_0 = 12 \quad \text{ermittelt.}$$

Als Analysenfunktion zur Ermittlung der HDBP-Menge gilt somit

$$(3) \quad n_{\text{HDBP}} = 0,943 \cdot n_{\text{TPP}} \cdot \frac{A_{\text{MDBP}}}{A_{\text{TPP}}} + 12 \quad [\mu\text{g}]$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich unter Berücksichtigung des Probenvolumens V (ml) die Konzentration C_{HDBP}

$$(4) \quad C_{\text{HDBP}} = \frac{n_{\text{HDBP}}}{V} \cdot 10^{-3} \quad [\text{g/l}]$$

Aus den Flächenwerten A_{TPP} , A_{MDBP} sowie der eingesetzten Standardmenge $n_{\text{TPP}} = 250,2$ Mikrogramm wurden mittels Gleichung (3) die Werte für "HDBP gefunden" berechnet und in Spalte 6 der Tabelle 3 als Einzelwerte sowie in Spalte 7 als Mittelwerte \pm Streubereich aufgeführt. Ein Vergleich dieser Mittelwerte mit den Werten für die eingesetzten Mengen = Sollwerten (Spalte 1) zeigt Richtigkeit und Genauigkeit der Methode: Die Werte liegen innerhalb eines Streubereichs von $\pm 2-4 \%$ vom wahren Wert.

In Tabelle 3 sind weiterhin die substanzspezifischen Faktoren f enthalten, die aus jeder Messung ermittelt werden können. Nach Kaiser [19] ist

$$(5) \quad f = \frac{n_{\text{HDBP}}}{n_{\text{TPP}}} \cdot \frac{A_{\text{TPP}}}{A_{\text{MDBP}}}$$

Diese Faktoren werden als Kontrollgrößen für eine optimale Funktionsweise des Meßplatzes (Autosampler - Gaschromatograph - Integrator) benötigt (siehe 3.5).

3.3 Bestimmung der Eichfunktion für Tributylphosphat

Die Analysenfunktion wurde nach gleichem Schema wie unter 3.2 beschrieben ermittelt. Die Rohdaten sowie die errechneten Informationswerte I sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die durch die Regressionsgerade beschriebene Funktion lautet

$$(6) \quad n_{\text{TBP}} = 0,895 \cdot n_{\text{TPP}} \cdot \frac{A_{\text{TBP}}}{A_{\text{TPP}}} + 4$$

Ein Vergleich der errechneten Mittelwerte (Spalte 6) mit den Sollwerten (Spalte 1) durch den t-Test zeigt, daß mit den statistischen Prüfmethode n ein Unterschied nicht feststellbar ist.

Die Umrechnung in Konzentration erfolgt analog Gleichung (4).

3.4 Bestimmung der Reproduzierbarkeit der HDBP-Analyse

Ein wesentliches Merkmal des beschriebenen Verfahrens ist, daß durch eine Extraktion mit Na_2CO_3 -Lösung und anschließender Rückextraktion in Chloroform das HDBP abgetrennt wird. In fünf Meßreihen wurde deshalb eine Reproduzierbarkeit der Folge Abtrennung - Gaschromatographie - Integration studiert. Dabei wurde der Trennungsgang (einschließlich weiterer Probenbehandlung) von drei verschiedenen Mitarbeitern A, B, C an Proben durchgeführt, die HDBP-Mengen von 50 - 300 μg enthielten. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse und die daraus ermittelten Kenndaten dargestellt: Die Variationskoeffizienten $\text{VK} = \pm 100 \text{ s/n}$ liegen für den gesamten Meßbereich zwischen $\pm 1,3$ bis $\pm 2,5$ %, und beweisen damit eine gute Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens. Die eingesetzten HDBP-Mengen von 55 bzw. 59 Mikrogramm werden mit einer Ausbeute von 100 % wiedergefunden, ein Unterschied zwischen Meßwert und Sollwert ist nicht feststellbar. Die Mittelwerte von Messungen im Bereich von 250 - 290 μg HDBP zeigen dagegen nur Ausbeuten von 93 - 95 %. Die Abweichungen um -5 bis -7 % lassen sich teilweise erklären durch die Tatsache, daß entsprechend den HDBP-Verteilungskoeffizienten zwischen CHCl_3 und 3-4 M HCl bei nur zwei Rückextraktionsschritten ca. 3 % HDBP noch in der wäßrigen Phase verbleiben. Durch Untersuchungen der HDBP-Verteilung wurde ermittelt, daß durch die erste Rückextraktion 83,2 - 86,4 % in die Chloroformphase übergehen. Der zweite Extraktionsschritt bringt weitere 14,3 bzw. 10,8 %, so daß damit insgesamt 97,5 % bis 97,2 % wiedergefunden werden. Die restlichen 2 - 3 % könnten nur durch einen weiteren Extraktionsschritt gewonnen werden.

Für den normalen Servicebetrieb ist jedoch eine Wiederfindungsrate von 93 - 95 % ausreichend.

3.5 Untersuchung von Störeinflüssen

Die Genauigkeit und die Richtigkeit des analytischen Ergebnisses bei der Bestimmung von neutralen und sauren Organophosphaten hängt von einer Reihe von apparativen und chemischen Voraussetzungen ab, die überwacht werden müssen:

Kontrolle der Funktionstüchtigkeit des automatischen GC-Meßplatzes.

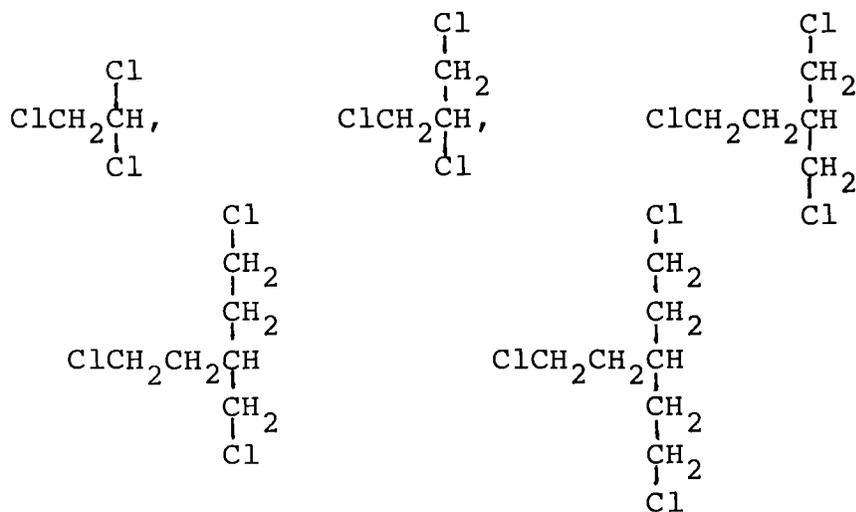
Das gaschromatographische Meßergebnis wird u.a. beeinflusst von

Verschmutzungen des Einspritzblocks (nicht flüchtiges Probenmaterial, Teile des Septums),
Alterung und Verschlechterung der Trennsäule,
Verschmutzung des Detektors,
Elektronische Fehler (Verstärker, Schreiber),
Störungen des Integrators,
Veränderungen des Trägergasflusses,

Da im vorliegenden Analysenproblem mit internem Standard gearbeitet wird, sind nur solche Störungen von Bedeutung, die den substanzspezifischen Faktor f beeinflussen. Aus diesem Grund wird vor Beginn und nach Beendigung einer Meßserie je zweimal durch Eichmessungen (ca. 250 μg TPP, 250 μg HDBP pro ml) der Tageswert des substanzspezifischen Faktors bestimmt, und der Mittelwert mit dem Sollwert verglichen. Wird durch den t-Test eine Abweichung vom Sollwert festgestellt, so ist vor Fortsetzung der Analysen die Ursache der Störung zu ermitteln und zu beseitigen. In Tab. 6 sind die Kontrollwerte für die Dauer von sieben Wochen dargestellt. Bei den mit x markierten Eintragungen wurde

ein wahrscheinlicher Unterschied zwischen Mittelwert und Sollwert (99 % > T > 95 %) ermittelt. Die Daten sind auf einem Kontrollblatt (Abb. 3) mit den entsprechenden Grenzen für wahrscheinliche, signifikante und hochsignifikante Abweichungen eingetragen.

Auftreten von Störpeaks: Bei der Diazomethierung der in Chloroform gelösten Proben (siehe 2.4) können bei zu langer Reaktionsdauer und Einwirkung von Licht störende Umsetzungsprodukte gebildet werden. Wie massenspektrometrisch bestätigt, handelt es sich dabei um Homologe des Trichlormethans, die in einer Vielzahl von Verbindungen durch Methyleninsertionen entstehen und von Roth [23] analog bei Reaktionen von Diazomethan mit Tetrachlormethan bereits beschrieben wurden. Im einzelnen handelt es sich dabei um folgende Produkte:



Es ist bekannt, daß ähnliche Reaktionen auch mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen ablaufen [24]. In diesem Sinne könnten die von Brodda und Merz [15] als Polymethin bezeichneten Peaks aus Methyleninsertionen am Verdünnungsmittel (C₁₀-C₁₃) stammen.

Störungen durch UO_2^{2+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Zr^{4+}

Proben aus Prozeßlösungen enthalten stets Spaltprodukte (Zr, Nb, Ru) sowie Uranyl- und Plutoniumsalze in unterschiedlicher Menge. Einerseits müssen diese Kontaminationen aus strahlenschutztechnischen Gründen vor der Injektion in den Gaschromatographen entfernt werden, andererseits bilden vor allem UO_2^{2+} , Zr(IV) und Pu(IV) mit dem zu analysierenden Dibutylphosphat stabile Komplexe. Durch den oben beschriebenen Trennungsgang (Na_2CO_3 -NaF-Wäsche) wird aus diesen Komplexen das HDBP weitgehend freigesetzt und ist somit nach der Methylierung gaschromatographisch erfaßbar. Bei Proben mit höheren Spaltprodukt- und Plutoniumgehalten kann durch Mitschleppen von anorganischer Phase die Chloroformphase zu stark kontaminiert sein. In diesen Fällen wird die Probe nach Diazomethieren auf eine SiO_2 -Säule (Höhe 6-7 cm, Innendurchmesser 0,5 cm, gefüllt mit SiO_2 , zur Chromatographie, Fa. Merck) gegeben und mit einigen ml CHCl_3 eluiert. Diese Behandlung bringt einen in nahezu allen Fällen ausreichenden Dekontaminationseffekt.

Literatur

- 1) Baumgärtner, F.: Kerntechnik 18, 245 (1976)
- 2) Koch, G.: Chem. Ztg. 101, 64 (1977)
- 3) Wade, M.A., Yamamura, S.S.: USAEC-Report C/R 2179 (1957)
- 4) Wilkinson, R.W., Williams, T.F.: AERE-R-3528 (1960)
- 5) Anonym, PG Report 402 (W), United Kingdom, Atomic Energy Authority, 1962
- 6) Stieglitz, L., Ochsenfeld, W., Schmieder, H.: Bericht KFK 691 (1968)
- 7) Hardy, C.J.: J. Chromatog. 13, 372 (1964)
- 8) Berlin, K.D., Austin, T.H., Nagabhushanam, M., Peterson, M., Calvert, J., Wilson, L.A., Hoppe, D.: J. Chromatog. 14, 256 (1965)
- 9) Campbell, M.H.: Anal. Chem. 38, 237 (1966)
- 10) Apelblat, A., Hornik, A.: J. Chromatog. 24, 175 (1966)
- 11) Kibbey, A.H., Davis, W.Jr.: ORNL-TM-2289 (1968)
- 12) Horton, A.D.: J. Chromat. Sci. 10, 125 (1972)
- 13) Brignocchi, A., Gasparini, G.M., Pizzichini, M.: Report RT/CHI (73), 4
- 14) Saey, J.C.: J. Chromatog. 87, 57 (1973)
- 15) Brodda, B.G., Merz, E.: Z. Anal. Chem. 273, 113 (1975)

- 16) Notter, C.R., Dutton, G.R.: J.A.C.S. 55, 424 (1933)
- 17) Hardy, C.J., Scargill, D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 323 (1959)
- 18) Gattermann, L., Wieland, H.: Die Praxis des organischen Chemikers, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1956
- 19) Kaiser, R.E.: Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV, B.I. Hochschultaschenbücher 92/92a, Mannheim 1965
- 20) Kaiser, R., Gottschalk, G., Elementare Tests zur Beurteilung von Meßdaten, B.I. Hochschultaschenbücher, Bd. 774, Mannheim 1972
- 21) Gottschalk, G., Kaiser, R.E.: Einführung in die Varianzanalyse und Ringversuche, B.I. Hochschultaschenbücher, Bd. 775, Mannheim 1976
- 22) Gottschalk, G.: Z. Anal. Chem. 276, 81 (1975)
- 23) Roth, H.D.: J.A.C.S. 93, 1527 (1971)
- 24) Lane, E.S., Holdoway, M.J.: J. Appl. Chem. 13, 310 (1963)

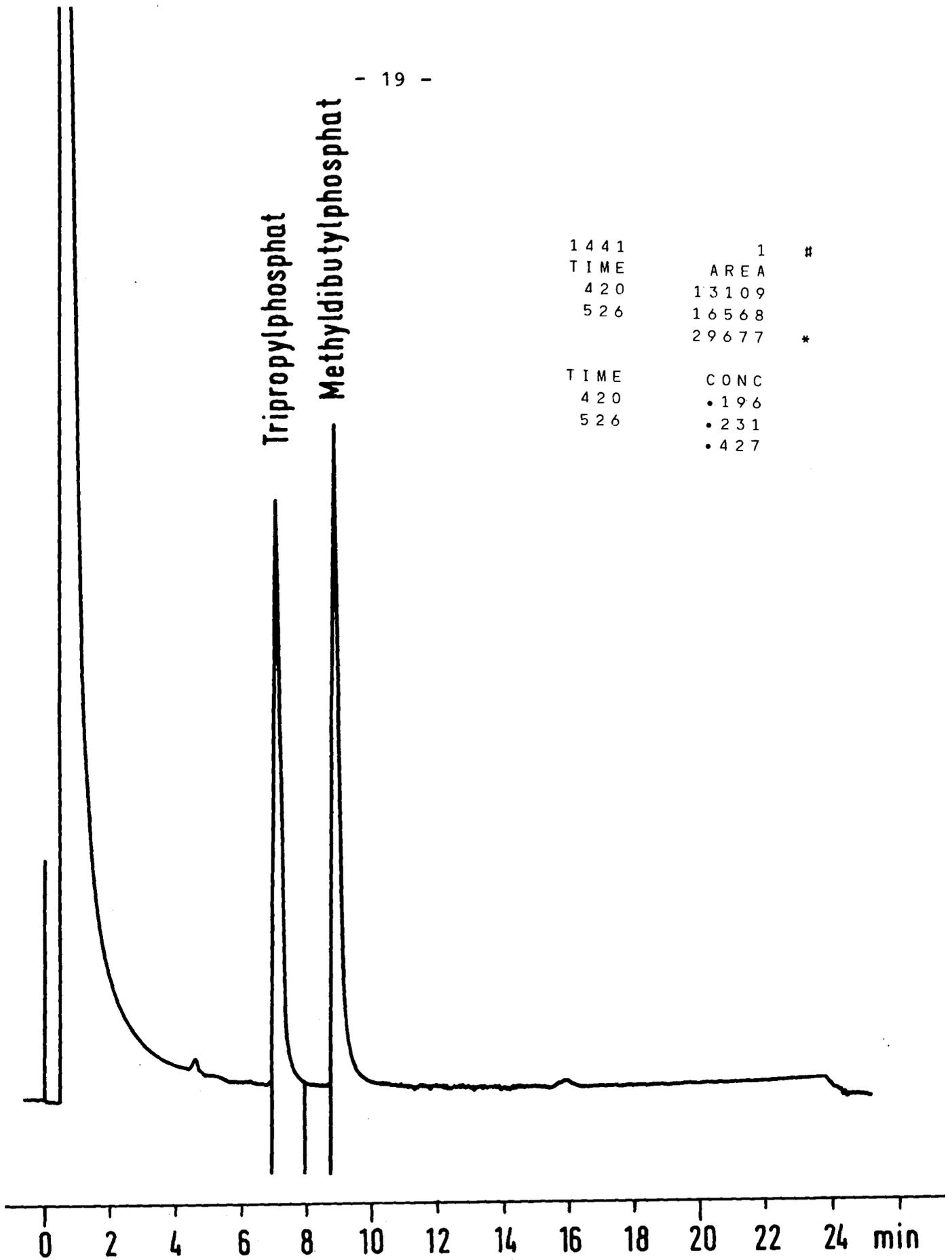


Abb. 1: Gaschromatogramm einer Bestimmung von Dibutylphosphat; interner Standard Tripropylphosphat; experimentelle Details siehe Text

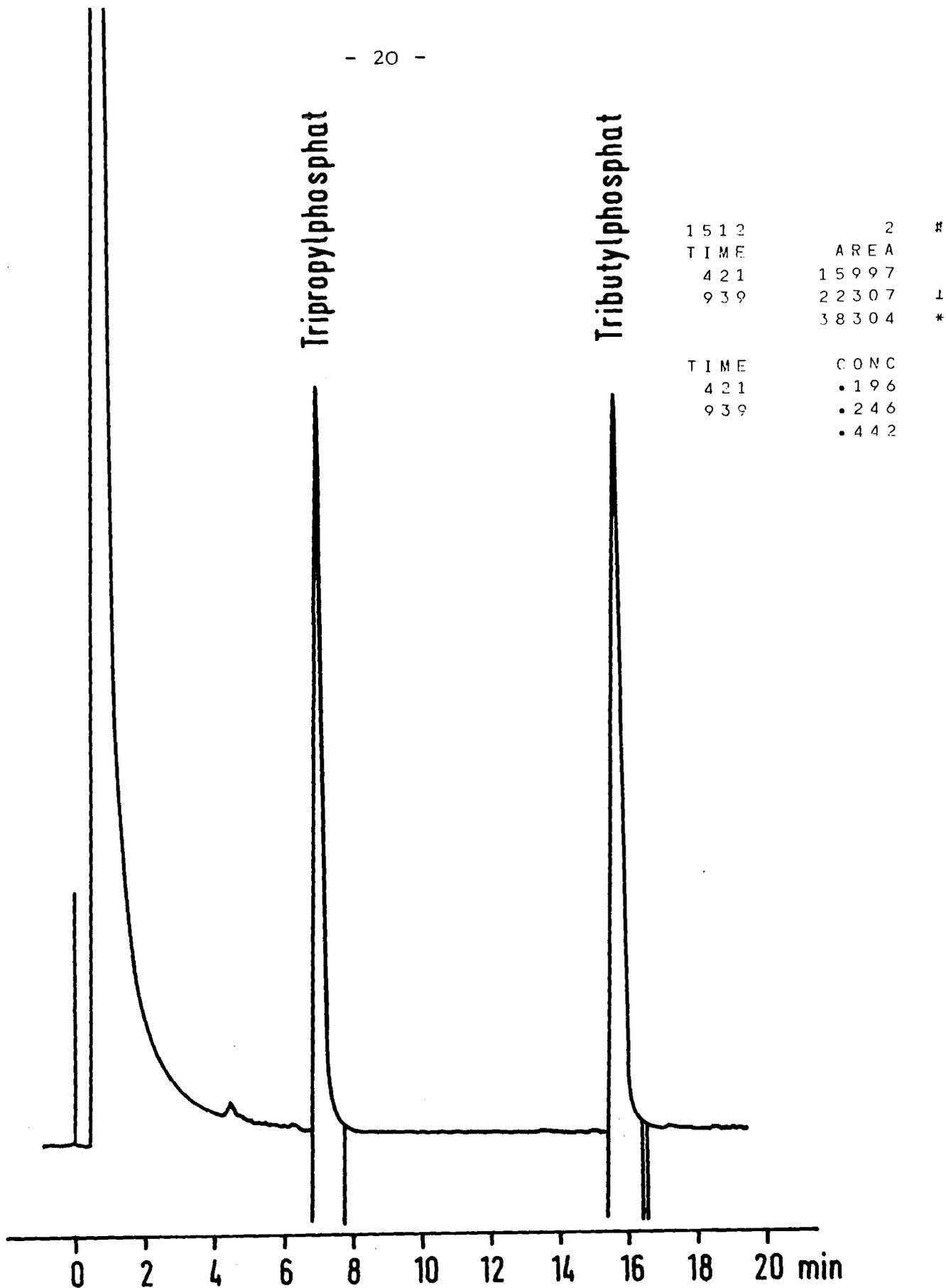


Abb. 2: Gaschromatogramm einer Bestimmung von Tributylphosphat; interner Standard Tripropylphosphat; experimentelle Details siehe Text

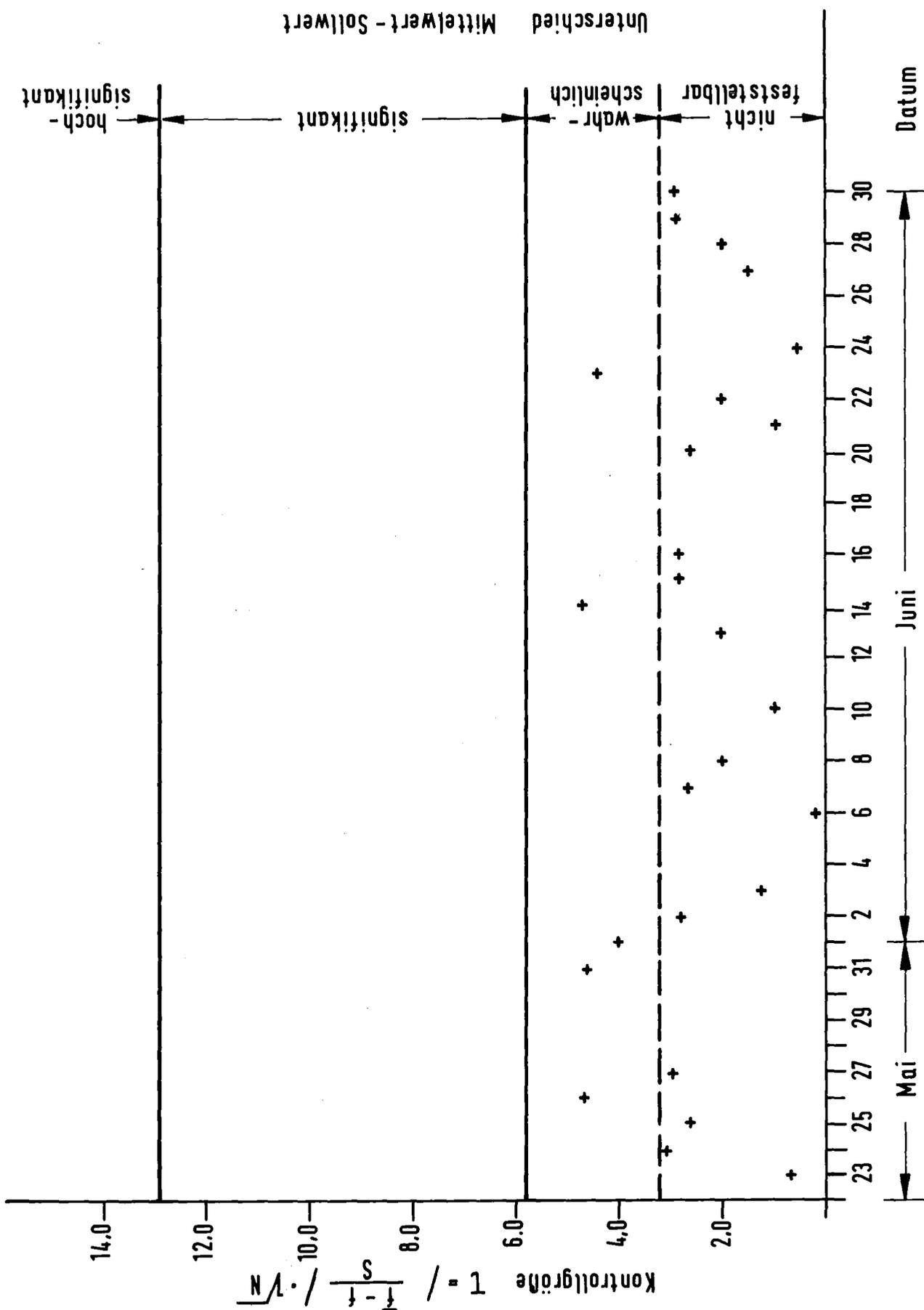


Abb. 3: Kontrolle der Funktionstüchtigkeit der automatischen Meßanordnung (Autosampler - GC - Integrator)

$$\text{Kontrollgröße } T = \frac{|f - f_s|}{s} \cdot \sqrt{N}$$

f_s = Sollwert substanzspez. Faktor
 f = Tagesmittelwert subst. spez. Faktor

s = Standardabweichung
 N = Anzahl der Messungen

Tabelle 1: Rohdaten zur Reproduzierbarkeit der GC-Messung von Methyldibutylphosphat

No.	Retentionszeit (Min)		Flächenwerte (Einheiten)		Verhältnis MDBP/TPP
	TPP	MDBP	TPP	MDBP	
1	8.55	10.03	80745	93015	1.1520
2	8.55	10.03	79981	91873	1.1487
3	8.52	10.03	81669	94891	1.1619
4	8.57	10.07	79612	91271	1.1464
5	8.57	10.05	80415	92186	1.1464
6	8.56	10.05	79250	90763	1.1453
7	8.57	10.05	79831	91230	1.1428
8	8.56	10.05	79306	90432	1.1403
9	8.57	10.05	79668	90795	1.1397
10	8.57	10.06	78936	90746	1.1496

Tabelle 2: Resultate zur Reproduzierbarkeit der GC-Messung von Methyldibutylphosphat

Retentionszeit	t_{TPP}	=	8.563 ± 0.020	(Min.);	$(\pm 0.0087, 95 \%, 9)$
Retentionszeit	t_{MDBP}	=	10.049 ± 0.029	(Min.);	$(\pm 0.0127, 95 \%, 9)$
Flächenwert	A_{TPP}	=	79750 ± 1330	(Flächenwerte);	$(\pm 570; 95 \%, 9)$
Flächenwert	A_{MDBP}	=	91370 ± 1940	(Flächenwerte);	$(\pm 840; 95 \%, 9)$
Quotient	$A_{\text{MDBP}}/A_{\text{TPP}}$	=	1.1458 ± 0.0095 ;	$(\pm 0.0041; 95 \%, 9)$	

Tabelle 3: Bestimmung der Eichfunktion zur Analyse von Dibutylphosphorsäure
 $n = a_1 \cdot I + a_0$ $a_1 = 0.943$ Bestimmtheitsmaß $r^2 = 0.9997$
 $a_0 = 12.$

HDBP eingesetzt [10 ⁻⁶ g]	Flächenwerte A _i		I ¹⁾	f ²⁾	HDBP, berechnet [10 ⁻⁶ g]	
	TPP	MDBP			Einzelwerte	Mittelwert ± Streubereich
500	62454	127524	510.9	1.0218	494.	499 ± 16
	84015	173819	514.7	1.0294	497.7	
	87478	180234	515.5	1.0310	498.5	
	61730	129211	523.7	1.0474	506.2	
50	101223	17373	42.9	0.8580	52.7	52 ± 2
	101611	17229	42.4	0.8480	52.2	
	77610	12807	41.3	0.8260	51.2	
	104260	17649	42.3	0.8460	52.2	
400	135120	221162	409.5	1.0238	398.5	401 ± 8
	87560	143962	411.4	1.0285	400.5	
	96757	159703	413.	1.0325	401.8	
	139317	231798	416.3	1.0408	404.9	
100	84840	30695	90.5	0.905	97.6	98 ± 4
	99767	35918	90.1	0.901	97.2	
	91756	33668	91.8	0.918	98.8	
	104503	38951	93.3	0.933	100.	
300	90697	110737	305.5	1.0183	300.4	301 ± 7
	82416	99922	303.4	1.0113	298.4	
	101069	123695	306.2	1.0207	301.	
	93928	116029	309.1	1.0303	303.8	
200	96703	75376	195.0	0.9750	196.	198 ± 6
	79242	62267	196.6	0.9830	197.7	
	127751	100265	196.4	0.9820	197.5	
	57669	41211	199.6	0.9980	200.5	

$$1) I = n_{STD} \cdot \frac{A_{MDBP}}{A_{TPP}}$$

$$2) \text{ Substanzspezifischer Faktor } f = \frac{n_{HDBP} \cdot A_{TPP}}{n_{TPP} \cdot A_{MDBP}}$$

n_{STD} = Menge Standard
 n_{HDBP} = Menge HDBP zur Eichung

A_{TPP} = Flächenwert TPP
 A_{MDBP} = Flächenwert MDBP

Tabelle 4: Bestimmung der Eichfunktion zur Analyse von TBP

$$n = a_1 \cdot i + a_0; \quad a_1 = 0.895 \quad \text{Bestimmtheitsmaß } r^2 = 0.9990$$

$$a_0 = 4$$

TBP eingesetzt [10 ⁻⁶ g]	Flächenwerte		I ¹⁾	f ²⁾	TBP berechnet	
	TPP	TBP			Einzelwert	Mittelwert ± Streubereich
502.4	39232	83943	562.54	0.8938	511	502 ± 24
	30944	65782	558.90	0.8989	507	
	38852	80939	547.71	0.9173	497	
	41056	85082	544.84	0.9221	495	
50.24	29525	5743	51.14	0.9824	50	50 ± 4
	38716	7302	49.59	1.0123	49	
	31985	6419	52.76	0.9522	52	
	45392	8965	51.93	0.9675	51	
401.9	41693	71325	449.77	0.8936	409	403 ± 14
	29876	50560	444.93	0.9033	405	
	37697	63070	439.87	0.9137	400	
	35658	59468	438.46	0.9166	399	
100.48	28609	11534	105.99	0.9480	100	101 ± 6
	39059	15653	105.36	0.9537	99	
	38951	16338	110.28	0.9111	104	
	31036	12730	107.84	0.9318	101	
301.4	44888	56402	330.35	0.9124	302	304 ± 1
	47556	59600	329.49	0.9147	301	
	41329	53116	337.89	0.8920	308	
	52542	66935	334.93	0.8990	306	
200.96	45288	36941	214.45	0.9371	197	200 ± 10
	38965	31941	215.52	0.9324	198	
	36808	30882	220.58	0.9111	203	
	46408	38366	217.35	0.9246	200	

1), 2) siehe Tabelle 3

Tabelle 5: Reproduzierbarkeit der HDBP-Analyse
(Abtrennung - Gaschromatographie - Integration)

Mitarbeiter	HDBP eingesetzte Menge [10 ⁻⁶ g]	HDBP, gefunden, [10 ⁻⁶ g]	
		Einzelwerte	Mittelwerte $\bar{n} \pm T$ ($\pm s, P, N$)
A	295	274	277 \pm 8 . (\pm 3,5, 95, 7)
		280	
		278	
		277	
		273	
		283	
		276	
	59	61	58,5 \pm 3,5 (\pm 1,5, 95, 8)
		60	
		56	
		58	
		58	
		58	
		59	
B	268	257	255 \pm 11 (\pm 4,6, 95, 8)
		257	
		260	
		257	
		253	
		256	
		253	
		245	
C	254	233	235 \pm 12 (\pm 5, 95, 8)
		225	
		243	
		234	
		238	
		235	
		234	
	236		
	55	58	55,8 \pm 2,4 (\pm 1,0, 95, 8)
		56	
		55	
		56	
		55	
		56	
55			

Tabelle 6: Kontrolle für gaschromatographischen Meßplatz (Autosampler-Gaschromatograph-Integrator)
für die Zeit vom 23.5.77 bis 8.7.77

Datum	Tagesmittelwert \bar{f}	Prüfgröße T	Datum	Tagesmittelwert \bar{f}	Prüfgröße T
23.5.	0,9787	0,6984	20.6.	0,9598	2,698
24.5.	1,0146	3,1005	21.6.	0,9759	0,995
25.5.	0,9598	2,6984	22.6.	0,9664	2,000
26.5.	0,9405	4,7407 *	23.6.	0,9428	4,497 *
27.5.	0,9570	2,9947	24.6.	0,9906	0,561
31.5.	1,0288	4,6032 *	27.6.	0,9707	1,545
1.6.	1,0231	4,0000 *	28.6.	0,9664	2,000
2.6.	1,0118	2,8042	29.6.	0,9579	2,899
3.6.	0,9966	1,196	30.6.	0,9574	2,921
6.6.	0,9881	0,296	1.7.	0,9683	1,799
7.6.	0,9598	2,698	4.7.	1,0094	2,550
8.6.	1,0042	2,000	5.7.	0,9962	1,153
10.6.	0,9759	0,995	6.7.	1,0085	2,455
13.6.	0,9664	2,000	7.7.	0,9707	1,545
14.6.	1,0297	4,698 *	8.7.	1,0283	4,550 *
15.6.	1,0118	2,804			
16.6.	0,9588	2,804			

Substanzspez. Faktor
(Tagesmittelwert)

$$f = \frac{n}{n_{\text{TPP}}} \cdot \frac{A_{\text{TPP}}}{A_{\text{MDBP}}}$$

für $n_{\text{MDBP}} \sim 250 \mu\text{g}$
 $n_{\text{TPP}} \sim 250 \mu\text{g}$

Prüfgröße

$$T = \frac{|\bar{f} - f| \cdot \sqrt{N}}{s}$$

N = 4, Zahl der Messungen

s = Standardabweichung

für Sollwert/Mittelwertvergleich

f = 0,9853, Sollwert Substanzspez. Faktor