

KfK 2708
Oktober 1978

Lithium- bzw. Caesiumbestimmungen in gesättigten Salzlösungen bei Auslaugversuchen von Bitumen / Salzgemischen

E. Mainka, M. Hartmann
Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH
ISSN 0303-4003

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Wiederaufarbeitung
und Abfallbehandlung

KfK 2708

PWA 75/78

Lithium- bzw. Caesiumbestimmungen in gesättigten Salzlösungen
bei Auslaugversuchen von Bitumen/Salzgemischen

E. Mainka, M. Hartmann

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



Lithium- bzw. Caesiumbestimmungen in gesättigten Salzlösungen bei Auslaugversuchen von Bitumen/Salzgemischen.

Zusammenfassung

Optische Arbeitsbedingungen für die Caesiumbestimmung in gesättigten Alkalisalzlösungen werden ermittelt. Die bevorzugte Propan-Luft-Flamme kann zur Anregung nicht benutzt werden, da der notwendige Dreischlitzbrenner wegen des hohen Salzgehaltes der Probe verstopft wird. Hier hat sich die Wasserstoff-Luft-Flamme, die auch mit einem breiten Schlitzbrenner betrieben werden kann, bewährt. Die Meßbedingungen werden getestet und die Richtigkeit der Analysenergebnisse mit unabhängigen Verfahren geprüft. Die Erfahrungen, die mit der Caesiumbestimmung erhalten wurden, können auch bei der Lithiumbestimmung eingesetzt werden.

Lithium or Cesium Assay in Saturated Salt Solutions obtained in Leaching Experiments on Bitumen/Salt Mixtures.

Summary

Optimum working conditions are determined for the assay of cesium in saturated alkali salt solutions. The propane-air flame preferred cannot be used for excitation since the three-slot burner required gets plugged up by the high salinity of the sample. In this case the hydrogen-air flame has proved its worth which can be generated also with a broad slot burner. The conditions of measurement are tested and the correctness of analytical results verified using independent methods. Experience gathered in cesium assay can be utilized also in lithium assay.

Lithium- bzw. Caesiumbestimmungen in gesättigten Salzlösungen bei Auslaugversuchen von Bitumen/Salzgemischen

E. MAINKA, M. HARTMANN

1. EINLEITUNG

Im Rahmen der sicheren Einbettung von LAW- und/oder MAW-Konzentraten in Bitumen, war das Stabilitätsverhalten solcher Bitumen-Salzgemische zu untersuchen.

Den Bitumenprodukten, deren Salzgehalt in der Größenordnung von 50 % lag, waren 5 % inaktives Cäsium- bzw. Lithium-Indikatorsalz zugesetzt worden (verg. PWA-Bericht Nr. 45/77 -5-7 bis 5-19).

Als Auslaugflüssigkeiten wurden gesättigte NaCl- und auch Carnalit-Lösung eingesetzt. Nach einem bestimmten Zeitplan wurde die Auslaugflüssigkeit ausgewechselt und der Lithium- bzw. Cäsiumgehalt in diesen Lösungen bestimmt.

Es mußte also ein Analysenverfahren für beide Elemente ausgearbeitet werden. Die Nachweisempfindlichkeit sollte bei 1 µg/ml liegen.

2. Die Analysenmethode

2.1. Zur Wahl der Methode

Die Bestimmung von Alkalimetallen nebeneinander, vor allem wenn eines davon im großen Überschuß vorhanden ist, bereitet naßchemisch Schwierigkeiten. Der Einsatz von physikalischen Meßmethoden ist angezeigt. Bevorzugt werden drei Verfahren eingesetzt: die Emissionsspektroskopie, die Atomabsorptionsspektroskopie und die Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Wegen der geforderten hohen Nachweisempfindlichkeit scheidet die Röntgenfluoreszenzspektroskopie aus. Wie an anderer Stelle gezeigt werden konnte (1), ist Atomabsorptionsspektroskopie im Hinblick auf die rel. Standardabweichung der Messung der Emissionsspektroskopie überlegen. Wir haben deshalb die Atomabsorptionsspektroskopie zur Lösung des Problems herangezogen.

2.2. Erarbeitung der Analysenmethode

Allgemeine Arbeitsvorschriften für die einzelnen Elemente werden üblicherweise in einer Methoden-Sammlung vom Spektrometerhersteller mitgeliefert (2,3). Die angegebenen Daten zur optimalen Bestimmung des Analyselements beziehen sich auf Analysenlinie, dem Gerät entsprechende Spaltbreite, die einzusetzende Brennerart, sowie das zu benutzende Gasgemisch. Allerdings werden meistens relativ reine Analysenlösungen vorausgesetzt.

Während für die Lithiumbestimmung in beiden Arbeitsvorschriften die Luft-Acetylenflamme als Anregungsquelle empfohlen wird, gibt das Manual (2) keine Daten für die Caesiumanalyse an, in (3) wird eine Luft-Propanmischung zur Anregung vorgeschlagen.

Erste Vorversuche mit simuliertem Probenmaterial zeigten, daß die Lithiumbestimmung problemlos ist, was von der Caesiumbestimmung nicht gesagt werden kann. Die Arbeiten der Vorversuche lagen schwerpunktmäßig bei der Optimierung der Caesiumbestimmung.

Die Problematik der Caesiumbestimmung ist verständlich, da es das Element mit dem niedrigsten Ionisationspotential überhaupt ist, und leicht zur Ionisation neigt. Außerdem liegt die empfindliche Resonanzlinie bei 852.1 nm, d.h. sehr weit im roten Spektralbereich, wo die Ansprechbarkeit der Photomultiplier schon beträchtlich nachläßt.

Zunächst versuchten wir das günstigste Gasgemisch für die Anregung zu ermitteln. Um die Ionisation des Caesiums auszuschließen, gibt man sogenannte Ionisationspuffer zu. Da in unserem Fall die Bestimmung in gesättigten NaCl bzw. Carnalit-Lösung durchgeführt werden mußte, erübrigt sich die Zugabe von sogenannten Ionisationspuffersubstanzen (z.B. K-Salze). Als Gasmischung wurde das Propan-Luftgemisch erprobt. Für die Kombination ist ein Dreischlitz-Brennerkopf notwendig. Die gesättigte Kochsalzlösung enthält etwa 36 % NaCl. Diese hohe Salzbelastung führt schon während einer Bestimmung zur Verstopfung des Zerstäubers. Eine Verdünnung der Ausgangslösung war nicht zu umgehen. Versuche mit Lösungen die 1:10 verdünnt waren, brachten keine wesentlichen Verbesserungen. Erst Mischungen mit 1:100 (H₂O bidest.) gestatteten Messungen über mehrere Stunden, der Salzgehalt lag hier bei 0,36 %, was einem Na-Gehalt von 150 mg/l entsprach. Auch dieser Alkalisalzgehalt dürfte als Ionisationspuffer noch ausreichen. Allerdings wurde auf diese Weise die Nachweisempfindlichkeit beträchtlich herabgesetzt. Es war zu überlegen, ob eine andere Gasflamme die auch

mit einem anderen Brennerkopf, dem sogenannten "High Solids Burner Head", der 1,3 mm weite Schlitze hat, empfindlich arbeiten kann.

In diesem Zusammenhang war ein Gasgemisch zu testen, dessen Temperatur nicht viel höher liegen sollte, als die des Propan-Luftgemisches.

In Tabelle 1 sind einige Charakteristika verschiedener Gasmischungen, die in der Atomabsorptionsspektroskopie sich bewährt haben, zusammengestellt. Die Daten sind der Literatur entnommen.

Tabelle 1:

Gas-Mischung	Strömungsgeschw.		Mittlere Temp.	Expansionsfaktor
	l/min			
Brenngas Trägergas				
Luft-Propan				
mager	~0,3	8		
stöchiometrisch	~0,4	8	2200 ⁺	
überstöchiometrisch	~0,45	8	1900 ⁺	----
Luft-Acetylen				
mager	~1,20	8		
stöchiometrisch	~1,4	8	2450	1,03
überstöchiometrisch	~1,7	8	2300	
NO Acetylen				
mager	3,5	10		
stöchiometrisch	4,0	10	3200	1,64
überstöchiometrisch	4,5	10		
Luft-Wasserstoff				
stöchiometrisch	6	8	2300 2000 ⁺	0,9

⁺ Daten sind (5) entnommen.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß eventuell die Luft-Wasserstoffflamme zur Lösung des Problems beitragen kann.

Bei Einsatz dieses Gasgemisches in Verbindung mit dem Brennerkopf mit den weiteren Schlitzen konnten Salzlösungen, die 1:5 verdünnt waren, noch bearbeitet werden. Die Reinigung des Brenners nach etwa zwei Analysenproben - wenn er sich zu verstopfen begann, war unbedingt erforderlich.

Tabelle 2: Arbeitsbedingungen für die Cs-Bestimmung

Cs	Analysenlinie	852.1 nm
	Spaltbreite	320 nm
	Brenner	"High Solids Burner Head"
	Brennhöhe	8-9 Skalenteile
	Trägergas	Luft 8 l/min
	Brennergas	H ₂ ⁺ 6 l/min
Cs	Hohlkathodenlampenl.	21 mA
	Empfänger	R 406
	Empfindlichkeit	0,5 mg Cs/l

⁺ Zünden und Löschen der Flamme ist meist von einem lauten Puffen begleitet, was jedoch keinerlei Gefahrenmomente darstellt.

Die Richtigkeit der Analysenergebnisse wurde an 3 Proben sowohl mit dem Additionsverfahren als auch aktivierungsanalytisch überprüft. Tabelle 3 zeigt den Analysenvergleich für Cs.

Tabelle 3:

Analysenprobe	AAS	AAS	Aktivierungs- Analysen µg/ml
	Direktmessung µg/ml	Addition µg/ml	
Probe 1	1,86 \pm 2 %	1,88 \pm 2	1,79
Probe 2	12,50 \pm 1 %	12,37 \pm 1	12,45
Probe 3	0,42 \pm 6 %	0,53 \pm 6	0,5

Die Daten des Analysenvergleichs entsprachen in etwa den Erwartungen, so daß mit den ermittelten Arbeitsbedingungen die angefallenen Auslaugproben analysiert werden konnten.

Beobachtungen bei den stichprobenartig durchgeführten Additionsmessungen zeigten vor allem bei einer Probenserie Minderwerte bei den Direktmessungen. Rückfragen beim Auftraggeber ergaben, daß speziell diese Proben Phosphatzusätze enthielten. Diese Beobachtung veranlaßte uns, nun ganz auf die Additionsmethode umzusteigen, um Fehlmessungen auszuschneiden. Inzwischen sind mehrere hundert Analysen mit diesem Verfahren bearbeitet worden.

Wie eingangs erwähnt, spielt für die Nachweisempfindlichkeit auch der eingesetzte Empfänger eine nicht zu unterschätzende Rolle. Die üblichen Photomultiplier sind im Wellenlängenbereich bei 800 nm meistens sehr unempfindlich. In Abbildung 1 sind Empfindlichkeitskurven für die gebräuchlichsten Typen dargestellt (Abb. 1 wurde (2) entnommen).

In dem Gerät ist normalerweise der Photomultiplier IP 28 eingebaut. Nach Austausch des Empfängers gegen den Typ R 406 konnte die Empfindlichkeit um den Faktor 10 gesteigert werden.

Die optimalen Arbeitsbedingungen für die Cs-Bestimmung in konzentrierten Salzlösungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

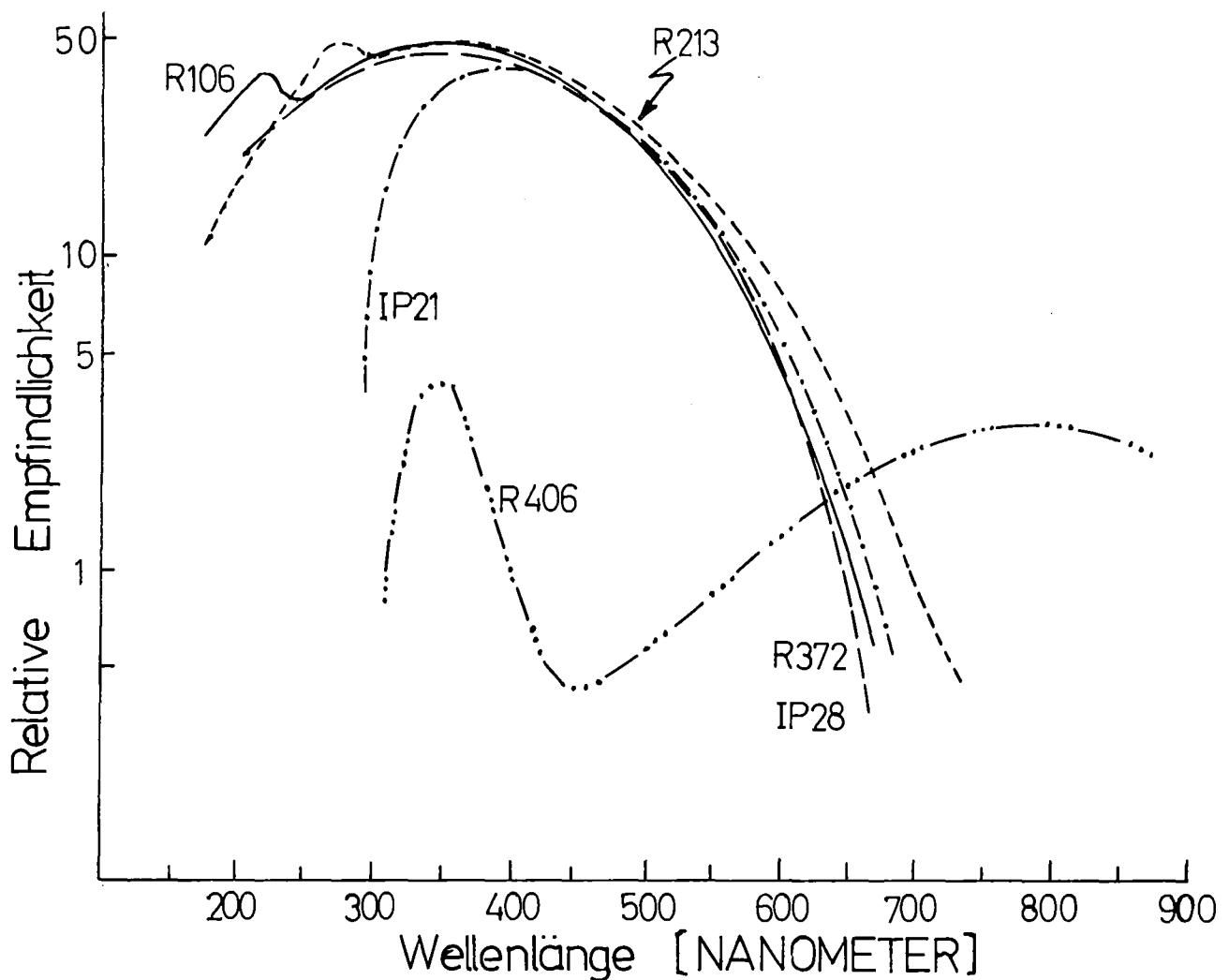


Abbildung 1: Empfindlichkeitskurven für verschiedene Photomultiplier

Parallel zu den Cs-Bestimmungen waren auch Li-Bestimmungen durchzuführen. Die Erfahrungen, die wir bei der Ausarbeitung der Cs-Analysentechnik gemacht hatten, konnten voll genutzt werden. Optimale Arbeitsbedingungen erhielten wir bei folgenden Einstellungsparametern (Tab. 4).

Tabelle 4: Arbeitsbedingungen für die Li-Bestimmung

Li-Analysenlinie	670,8 nm
Spaltbreite	160 μ m
Brennerhöhe	8-9 Skalenteile
Trägergas	Luft 8 l/min
Brennergas	H ₂ 6 l/min
Li-Hohlkathodenlampe	10 mA
Empfänger	IP 28
Empfindlichkeit	0,05 mg Li/l

Die Li-Analyse verlief völlig problemlos, wenn die Arbeitsbedingungen strikt eingehalten wurden. Die Reinheit des Brennerkopfes muß sorgfältig überwacht werden.

Auch hier bringt die Verwendung der Wasserstoffflamme gegenüber der sonst üblichen Acetylenflamme eine Empfindlichkeitssteigerung um etwa den Faktor 3.

Störungen von Fremdionen, z.B. vom Phosphat, wie sie beim Cs beobachtet worden waren, sind bei der Lithiumbestimmung nicht aufgetreten. Auch hier wurden die Ergebnisse mit Hilfe der Additionsmethode getestet. Die Übereinstimmung der Ergebnisse lag im Fehlerbereich der Meßmethode. Inzwischen sind auch mehrere hundert Li-Analysen durchgeführt worden.

Literatur

- (1) Results of Interlaboratory Analyses 1974-1975
T. Görgenyi, E. Mainka DLG Smiths
DP-Report 9813 p 10 (1977)
- (2) Atomic Absorption Methods Manual Vol. 1
Instrumentation Laboratory Inc. April 1976
- (3) Analytische Methoden für Atomabsorption und Flammenemission
Zeiss (1970)
- (4) Analytical Atomic Absorption Spectrometry
W.J. Price
Heyden and Son LTD (1974) sec. printing S. 20
- (5) Analytische Methoden der Atom-Absorptionsspektrometrie
Copyright 1971, The Perkin Elmer Corp.
Allgemeine Information S. 6-7