

EUR 4086 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**DIE ANALYSE ORGANISCHER KÜHLMITTEL
FÜR KERNREAKTOREN**

Abschlussbericht

zusammengestellt von
F. GEISS

1968



ORGEL-Programm

Bericht abgefasst von
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen - Deutschland
und
Progil S.A., Décines (Isère) - Frankreich

Euratome-Vertrag Nr. 203-65-3 ORGC

EURATOM

1968

1968

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 20,—	FF 25,—	FB 250,—	Lit. 3 120	Fl. 18,—
------------------------	---------	----------	------------	----------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Guyot, s.a.
Brüssel, Dezember 1968

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4086 d

DIE ANALYSE ORGANISCHER KÜHLMITTEL FÜR KERNREAKTOREN
Abschlußbericht - zusammengestellt von F. GEISS

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM

ORGEL-Programm

Bericht abgefaßt von Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Deutschland) und Progil S.A., Décines, Isère (Frankreich)

Euratom-Vertrag Nr. 203-65-3 ORGC

Luxemburg, Dezember 1968 - 178 Seiten - 25 Abbildungen - FB 250

Es handelt sich um den Abschlußbericht eines Forschungsvertrages zwischen Euratom und den Firmen Bayer (Leverkusen) und Progil (Décines) über die Analyse von organischen Reaktorkühlmitteln. Die Bestimmung folgender Bestandteile wurde untersucht: Asche, Eisen, Nickel, Bor, Chlor, Schwefel, Sauerstoff, Wasser und organische Hauptbestandteile. Im ersten Teil werden die näher untersuchten Analysemethoden kritisch betrachtet, im zweiten werden die Ergebnisse einer ausgedehnten Ringanalyse aufgeführt und kommentiert und im dritten sind die für jeden Bestandteil schließlich empfohlenen

EUR 4086 d

THE ANALYSIS OF ORGANIC COOLANTS FOR NUCLEAR REACTORS
Final Report - Edited by F. GEISS

European Atomic Energy Community - EURATOM

ORGEL Program

Report prepared by Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Germany) and Progil S.A., Décines, Isère (France)

Euratom Contract No. 203-65-3 ORGC

Luxembourg, December 1968 - 178 Pages - 25 Figures - FB 250

This is a final report of an R & D contract between Euratom, Bayer, and Progil on analysis of organic reactor coolants. The determination of the following compounds was studied: ash, iron, nickel, boron, chlorine, sulphur, oxygen, water, and the organic main components. The report is divided into a first part treating a discussion of all methods studied, a second one presenting the results and critical discussion of a circular analysis, the third one giving the experimental conditions of recommended analyses. Another chapter gives a survey of the error statistics involved.

EUR 4086 d

THE ANALYSIS OF ORGANIC COOLANTS FOR NUCLEAR REACTORS
Final Report - Edited by F. GEISS

European Atomic Energy Community - EURATOM

ORGEL Program

Report prepared by Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Germany) and Progil S.A., Décines, Isère (France)

Euratom Contract No. 203-65-3 ORGC

Luxembourg, December 1968 - 178 Pages - 25 Figures - FB 250

This is a final report of an R & D contract between Euratom, Bayer, and Progil on analysis of organic reactor coolants. The determination of the following compounds was studied: ash, iron, nickel, boron, chlorine, sulphur, oxygen, water, and the organic main components. The report is divided into a first part treating a discussion of all methods studied, a second one presenting the results and critical discussion of a circular analysis, the third one giving the experimental conditions of recommended analyses. Another chapter gives a survey of the error statistics involved.

ausführlichen Methoden und Arbeitsvorschriften beigeschlossen. In einem weiteren Kapitel wird ein Überblick über die hier angewandte Fehlerstatistik gegeben.

EUR 4086 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

DIE ANALYSE ORGANISCHER KÜHLMITTEL FÜR KERNREAKTOREN

Abschlussbericht

zusammengestellt von
F. GEISS

1968



ORGEL-Programm

Bericht abgefasst von
Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen - Deutschland
und
Progil S.A., Décines (Isère) - Frankreich

Euratom-Vertrag Nr. 203-65-3 ORGC

ZUSAMMENFASSUNG

Es handelt sich um den Abschlußbericht eines Forschungsvertrages zwischen Euratom und den Firmen Bayer (Leverkusen) und Progil (Décines) über die Analyse von organischen Reaktorkühlmitteln. Die Bestimmung folgender Bestandteile wurde untersucht: Asche, Eisen, Nickel, Bor, Chlor, Schwefel, Sauerstoff, Wasser und organische Hauptbestandteile. Im ersten Teil werden die näher untersuchten Analysemethoden kritisch betrachtet, im zweiten werden die Ergebnisse einer ausgedehnten Ringanalyse aufgeführt und kommentiert und im dritten sind die für jeden Bestandteil schließlich empfohlenen ausführlichen Methoden und Arbeitsvorschriften beigegeben. In einem weiteren Kapitel wird ein Überblick über die hier angewandte Fehlerstatistik gegeben.

SCHLAGWORTE

DETERMINATION
ORGANIC COOLANT
IRON
NICKEL
BORON
CHLORINE
SULFUR
OXYGEN

WATER
COMBUSTION
RESIDUES
POLYPHENYLS
ERRORS
STATISTICS
TERPHENYLS
CHEMICAL ANALYSIS

Inhaltsübersicht

	Seite
Liste der Tabellen und Abbildungen	4
Liste der Analysenvorschriften	5
Literaturverzeichnis	85
<u>A. Einleitung</u>	7
<u>B. Betrachtungen zu Fehlerrechnung und Nachweisgrenzen</u>	9
<u>C. Diskussion der einzelnen Bestimmungsvorschriften</u>	17
I Asche	17
II Eisen	19
III Nickel	20
IV Natrium, Mangan und Kobalt	21
V Bor	21
VI Chlor	22
VII Schwefel	24
VIII Sauerstoff	26
IX Wasser	33
X Organische Hauptbestandteile	37
1) Kühlmittel auf Terphenylbasis	37
2) Kühlmittel auf Nicht-Terphenylbasis	43
<u>D. Ringanalyse</u>	47
I Vorbereitung	47
II Diskussion der Ergebnisse der Ringanalyse	54
III Graphische Darstellung der Ergebnisse	70-82
IV Numerische Ergebnisse	61-69
<u>E. Anhang: Analysenvorschriften</u>	86

Tabellen

		Seite
Nr. 1	Statistische Symbole	14
2	Nachweisgrenzen und Genauigkeiten	15
3	Erfassung von FeCl_3 bei der Veraschung	18
4	Genauigkeit der Veraschungsmethoden	18
5	Vergleich von Borbestimmungen	22
6	Vergleich von Schwefelbestimmungen	25
7	Sauerstoffbestimmung in organischen und anorganischen Proben	30
8	Bestimmung von Carbonylgruppen (Hydrazone)	32
9	H_2O -Bestimmung. Vergleich der Methoden	35
10	Bedingungen für die Mikrodestillation von HB-40 etc.	46
11a	Ergebnisse einer Ringanalyse in USA	48
11b	Ergebnisse einer Ringanalyse in USA	49
12	Übersicht über die Proben der neuen Ring- analyse	51
13a-i	Numerische Ergebnisse der Ringanalyse	61-69
14	Derzeitige OM-2-Spezifizierung (1967)	83

Abbildungen

1	GC-Rückspülsystem	
2	GC-Auswerteschema f. Terphenylnaustausch- stoffe	
5a-1	Graphische Darstellung der Ergebnisse der Ringanalyse	70-82
	11 weitere Abbildungen in den Analysen- vorschriften	

Liste der
Analysenvorschriften
im Anhang

- ① Naßveraschung mit Schwefelsäure
- ② Naßveraschung mit Schwefelsäure (Variante m. Destillation)
- ③ Eisenbestimmung mit Emissionsspektrographie
- ④ Eisenbestimmung, kolorimetrisch
- ⑤ Nickelbestimmung, kolorimetrisch
- ⑥ Borbestimmung mit Na_2CO_3 -Aufschluß; Curcumin
- ⑦ Chlorbestimmung mit Knallgasgebläse, kolorim. HgSCN
- ⑧ Chlorbestimmung im Sauerstoffdüsenrohr; potentiom.
- ⑨ Schwefelbestimmung im Sauerstoffdüsenrohr; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
- ⑩ Schwefelbestimmung; Raney-Nickel-Methode (HgOAc)
- ⑪ Sauerstoffbestimmung n. Schütze-Unterzaucher
- ⑫ Sauerstoffbestimmung; modifiz. Schütze-Verfahren mit Gaschromatographie
- ⑬ Nachweis von CO- und S-haltigen Verunreinigungen über Schwefelsäureauszug und DC
- ⑭ K.F.-Wasserbestimmung mit Auskiesung (CHCl_3)
- ⑮ GC-Bestimmung der Terphenyle und des DP-Wertes mit innerem Standard
- ⑯ HB-Bestimmung mit Mikrodestillation

DIE ANALYSE ORGANISCHER KÜHLMITTEL FÜR KERNREAKTOREN *)

A. Einleitung

Als diese Arbeit im Jahre 1965 begonnen wurde, lagen schon ausgedehnte Erfahrungen mit der Analyse von organischen Reaktorkühlmitteln vor, die entweder bei der Kontrolle von Reaktoren selbst (OMRE, Piqua) oder an Versuchskreisläufen in mehreren Ländern gewonnen wurden. Diese Kenntnisse und Erfahrungen sind 1964 von R.C.Shepard u. R.T.Keen¹⁾ unter den verschiedensten analytischen Gesichtspunkten umfassend zusammengestellt worden. Vergleichsweise wenig war jedoch über die spezifischen Vor- und Nachteile verschiedener bekannter Vorschriften für das gleiche analytische Problem, über Nachweisgrenzen und Genauigkeiten bekannt. An dieser Stelle setzte die vorliegende Arbeit an. In die Untersuchungen teilten sich das Zentrale Forschungslaboratorium der Firma Progil, das sich bereits auf eine mehrjährige Erfahrung mit der Materie stützen konnte, das Organisch-analytische Laboratorium der Farbenfabriken Bayer als vom Polyphenylproblem zuvor unberührter Stelle und die analytischen Laboratorien von Euratom in Ispra als hauptsächliche Interessenten.

Aus der Gesamtheit der analytischen Aufgaben wurden folgende Bestimmungen eingehend untersucht:

Asche	Chlor	Biphenyl
Eisen	Schwefel	Terphenyle
Nickel	Sauerstoff	Zersetzungsprodukte
Bor	Wasser	Hochsiedende

Die Bestimmung anderer Spurenverunreinigungen wie Natrium, Kobalt und Mangan wird der Vollständigkeit halber im Text kurz abgehandelt; die Analysenvorschriften befinden sich im praktischen Teil. Nicht behandelt werden die Teilgebiete Probenahme, Fouling-Tests, physikalische Konstanten, Messung der Radioaktivität, Identifizierung der Hochsiedenden und die Bestimmung der Permanentgase.

*) Manuskript erhalten am 24. September 1968.

Analysensubstrate waren zumeist frische und abgebaute Terpennylnmischungen. Für die Analyse der Spurenbestandteile in organischen Kühlmitteln anderer chemischer Zusammensetzung können die empfohlenen Vorschriften in der Regel ohne Änderung übernommen werden. Die Bestimmungsvorschriften der organischen Bestandteile solcher Austauschgemische - die nicht Gegenstand dieses Vertrages waren - werden tabellarisch zusammengefaßt.

Die experimentellen Arbeiten wurden mit einer Ringanalyse abgeschlossen, an der zwei weitere Laboratorien teilnahmen^{*)}. Aufgrund der Ergebnisse dieser Gemeinschaftsarbeit werden im ersten Teil des Berichtes die einzelnen Vorschriften kritisch abgehandelt und einige davon besonders empfohlen, wofür Einfachheit, Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit als Kriterien herangezogen werden. Mit Rücksicht auf die unterschiedliche apparative Ausrüstung der Laboratorien wurden - soweit vertretbar - mehrere Analysenverfahren für eine Komponente empfohlen. Um Übertragungsfehler zu vermeiden, sind die Vorschriften des Anhangs in der Originalsprache wiedergegeben.

*)
1.) Atomic Energy of Canada Ltd., Pinawa
2.) Junta de Energía Nuclear, Madrid

B. Betrachtungen zu Fehlerrechnung und Nachweisgrenzen

Für die Vertragsarbeiten wurden zur Darstellung der Ergebnisse die statistischen Beziehungen und Symbole der Tab. 1 benutzt. Bei weniger als 10 Meßwerten wurde eine vereinfachte und dieser Voraussetzung speziell angepaßte Fehlerstatistik verwendet²⁾. Das galt insbesondere für die vergleichende Auswertung der Ergebnisse der Ringanalyse. Sie wurde zur Erhöhung der Aussagekraft („Vertrauensbereich“ q) der Ergebnisse symmetrisch angelegt, d.h. jedes Laboratorium lieferte normalerweise jeweils 5 Analysen.

Die in Fachkreisen lebhaft geführte Diskussion über den Begriff der Nachweisgrenze scheint jetzt zu einem gewissen Abschluß gekommen zu sein³⁾. Hier sei ein kurzer Abriß des letzten Standes gegeben:

Wenn ein Meßwert x_i mit 99,86% Wahrscheinlichkeit reell ist, muß er größer sein als \underline{x} (= „Meßwert an der Nachweisgrenze“).

$$\underline{x} = \bar{x}_{bl} + 3 \sigma_{bl}$$

Der mittlere Blindwert \bar{x}_{bl} ist aus mindestens 20 Messungen zu berechnen; σ_{bl} ist die Standardabweichung des mittleren Blindwertes.

Aus einer Reihe von Meßwerten (z.B. in [mV]) müssen vor der Mittelwertbildung \bar{x} alle Werte $x_i < \underline{x}$ eliminiert werden. Um den Meßwert \bar{x} in eine Konzentration umzuwandeln, muß er über die Analysenfunktion umgerechnet werden.

$$\bar{c} = (\bar{x} - \bar{x}_{bl}) \cdot \text{Eichfaktor}$$

Auf die gleiche Weise wird die Nachweisgrenze ausgedrückt

$$\underline{c} = (\underline{x} - \bar{x}_{bl}) \cdot \text{Eichfaktor}$$

Die Fragestellung nach der Nachweisgrenze lautet:

Welchen geringsten Gehalt kann man mit einem Analysenverfahren noch nachweisen? Antwort: \underline{c} [Konzentration].

Die Fragestellung nach der sog. „Garantiegrenze“ lautet:

Welche Reinheit (gekennzeichnet durch die obere Schranke für den möglicherweise doch noch vorhandenen Gehalt) kann man für eine Probe „sicher“ garantieren, wenn kein Nachweis des gesuchten Stoffes möglich war? Antwort: c_g [Konzentration] (s. Tab. 1).

Zur Angabe von Zahlenwerten zusammen mit den Vokabeln „Nachweisgrenze“ und „Garantiegrenze für Reinheit“ muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß ein „vollständiges Analysenverfahren“ vorliegt. Alles muß festgehalten werden: Aufgabe, Apparatur, äußere Bedingungen, Arbeitsweise, Auswertung, Eichung etc. Sobald man etwas ändert, setzt man damit ein anderes Analysenverfahren. Alle Änderungen, die auf die Blindwerte, den Störpegel oder die Eichfunktionen wirken, ändern auch die Nachweisgrenzen. Der Begriff der Nachweisgrenze darf infolgedessen nicht angewendet werden auf:

- a) allgemeine Analysenprinzipien (da nicht konkret, z.B. die Aktivierungsanalyse).
- b) unvollständig beschriebene Analysenverfahren (man kann sie nicht grundsätzlich nachprüfen).

- c) Analysenverfahren mit vergrößerter Anzeige (hiermit sind Verfahren gemeint, bei denen die nach der Anlage des Verfahrens prinzipiell mögliche Nachweisgrenze überhaupt nicht erreicht wird, weil der Meßbereich schon oberhalb durch einen zu groben Verfahrensschritt beschnitten wird (Beispiel: zu grobe Waage. Die Blindanalysen ergeben dann zumeist alle denselben Wert (meist null z.B. bei Vorschrift ¹¹); man kommt dann an den eigentlichen Störpegel gar nicht heran).
- d) Analysenverfahren mit variabler Eichfunktion
Ursache solcher Schwankungen sind meistens „Ausbeutefaktoren“, die stark von den Versuchsbedingungen abhängen; z.B. Vorschrift ¹⁰ (s.dort). Diese Situation tritt häufig als Zwischenzustand in der Jugendentwicklung neuartiger Analysenverfahren auf.
- e) Analysenverfahren für höhere Konzentrationsbereiche, die in ihrem Aufbau nicht für den Nachweis geringer Mengen oder Konzentrationen vorgesehen sind.

Die in a) bis e) aufgeführten Typen von unvollständigen Analysenverfahren haben keine definierten Nachweisgrenzen. Wenn man die Daten, die zur Bestimmung der Nachweisgrenze nun einmal nötig sind, nicht ermitteln kann oder will - dafür mag es viele und auch gute Gründe geben - , dann muß man sich bescheiden. Allenfalls kann man angeben, welche tiefsten Gehalte in der jeweiligen Praxis noch bestimmt werden konnten; man darf das aber nicht als „Nachweisgrenze des Analysenverfahrens“ bezeichnen.

Wir sind uns der Gefahr bewußt, durch Aufnahme solcher Zahlenwerte in die Tab. 2 Anlaß zu vergleichenden Fehlbeurteilungen der Verfahren zu geben. Diese Werte befinden sich in Klammern und sind mit einem ^{*)} gekennzeichnet. Darunter fallen zwangsläufig alle Zahlenangaben für nicht im Anhang aufgenommene Analysenverfahren; womit nicht gesagt ist, daß alle aufgeführten nach den vorstehenden strengen Regeln abgefaßt sind. Schließlich wird die „Vollständigkeit“ der Beschreibbarkeit eines Verfahrens in der Praxis durch die „persönliche Gleichung“ des Bearbeiters von Labor zu Labor eingeschränkt.

Bei einer zweiten Gruppe von Analysenverfahren darf der Begriff Nachweisgrenze nur mit Vorsicht und zusätzlichen Erläuterungen gebraucht werden. Dies sind:

- a) Idealisierte Analysenverfahren, d.h. Modellanalysen mit besonders reinen oder einfachen Substanzen, mit besonders gezüchteten Geräten oder unter besonders günstigen äußeren Bedingungen. Hierzu kann man auch noch Analysen rechnen, die nur in Gedanken theoretisch durchgespielt werden. Bei diesen Idealisierungen ist der Störpegel künstlich gegenüber dem der Praxis herabgesetzt, infolgedessen ist das Nachweisvermögen höher als im Normalfall ^{*)}.
- b) Analysenverfahren mit äußeren Störungen. Hiermit sind Analysenverfahren gemeint, deren Störpegel überwiegend durch Störeinflüsse bestimmt ist, die nicht oder nur mit großem Aufwand beseitigt werden können, die aber nicht der Arbeitsweise oder den Geräten selbst zuzuschreiben sind. Zum Beispiel können die Blindwerte bei der Spurenbestimmung von Chlor durch Tabakrauch in der Laborluft erheblich erhöht werden, richtiger gesagt schwanken. Von

^{*)} Typisches Beispiel: Aschebestimmung in reinen statt in abgebauten Terphenylen; Gebläseverbrennung dieser beiden Probetypen. Auch der Unterschied Leerblindwert-Analysenblindwert gehört hierher.

ähnlichem Einfluß ist die relative Luftfeuchtigkeit bei der Wasseranalyse. Die Nachweisgrenze, die man aus solchen Blindwerten berechnen kann, zeigt nur, was man mit diesem Analysenverfahren unter den gegebenen äußeren Bedingungen erreichen kann, sie sagt gar nichts über das Nachweisvermögen des Verfahrens selbst. So wichtig die praktisch gefundene Nachweisgrenze für die Beurteilung des Verfahrens gerade in diesem besonderen Laboratorium ist, so sagt sie für andere Laboratorien unter anderen Bedingungen fast nichts.

Begriff	Beziehung	Symbol	Bemerkung
Zahl der Einzelwerte	-	n	
Mittelwert	$\frac{\sum x_i}{n}, \frac{\sum c_i}{n}$	\bar{x}, \bar{c}	\bar{x} = Meßwert \bar{c} = Konzentration
Mittlerer Wert	-	M	
Standardabweichung	$\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	σ	n > 10
Näherungs-St.	n.Kaiser IV, S.43	s_w	n < 10
relative Standardabw.	$100 \cdot \frac{\sigma}{\bar{x}}; \frac{\sigma}{\bar{c}} \cdot 100$	$\sigma_{rel.}$	n > 10
rel. Näherungs-St.	$100 \cdot \frac{s_w}{\bar{x}}; \frac{s_w}{\bar{c}} \cdot 100$	$s_{w_{rel.}}$	n < 10
Vertrauensbereich	$\frac{\sigma \cdot 1,96}{\sqrt{n}}$ (Kaiser IV) 2)	q	n > 10
Näherungs-V.	n.Kaiser IV, S.47	q_w	n < 10
relativer Vertrauensbereich	$100 \cdot \frac{q}{\bar{x}}; \frac{q}{\bar{c}} \cdot 100$	$q_{rel.}$	n > 10
rel. Näherungs-V.	$100 \cdot \frac{q_w}{\bar{x}}; \frac{q_w}{\bar{c}} \cdot 100$	$q_{w_{rel.}}$	n < 10
Sollwertabweichung	$\pm \sqrt{(\bar{x} - a)^2}$	$\Delta\alpha$ $\Delta\alpha_{rel.}$	a = Sollwert
Nachweisgrenze	$\underline{x} = \bar{x}_{bl} + 3 \sigma$	\underline{x}	
Garantiegrenze	$g = \bar{x}_{bl} + 6 \sigma$	g	

Tab. 1

Komp.	Analysenverfahren	Nachweisgrenze ^{d)}			Reproduzierbarkeit $\bar{x} \pm \sigma$ [ppm]
		[μg]	c bei [ppm]	Ein- waage [g]	
Asche	Naßveraschung (H_2SO_4) (1)	190	1,9	100	30 ± 3
Fe	Kolorimetrie (Dipyr.) ^{a)} (4)	2,5	0,05	50	$0,27 \pm 0,09$
	Röntgenfluoreszenz	0,6	0,2 ^{*)}	3	$50 \pm 2,5$
	Atomabsorption	5	0,05 ^{*)}	100	
Ni	Kolorimetrie (DMGlyox) (5)	-	-	100	
	Atomabsorption	5	0,05 ^{*)}	100	
Cl	Mahler-Bombe	9	3 ^{*)}	3	$10 \pm 1,2$
	H_2/O_2 -Gebläse, kolorim.	3	0,3	10	$2,3 \pm 0,3$
	O_2 -Düsenrohr, potent.	10,8	1,1	10	
	Aktivierungsanalyse	$\leq 0,01$	$\leq 0,1$ ^{*)}	0,1	$2,3 \pm 0,1$
	Röntgenfluoreszenz (fest)	6	2 ^{*)}	3	10 ± 1
	" " (flüssig)	12	4 ^{*)}	3	4 ± 2
S	Aktivierungsanalyse	10	10 ^{*)}	1	50 ± 5
	H_2/O_2 -Gebläse	5	0,5	10	$17 \pm 0,9$ (2,4) ^{b)}
	O_2 -Düsenrohr; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$				25 ± 5
	Röntgenfluoreszenz (fest)	10	3,3 ^{*)}	3	20 ± 4
	Raney-Nickel (HgOAc)	10	1 ^{*)}	10	$55 \pm 3,5$
B	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, Curcumin	0,028	0,015	2	$0,10 \pm 0,02$
O	Aktivierungsanalyse	500	50 ^{*)}	10	200 ± 20
	Unterzaucher GC-CO-Bestimmung	0,5	? 10-50 ^{*)}	0,1 0,015	30 ± 30
H_2O	K-F.-Titr.n.Auskreisung	90	9 ^{c)}	10	170 ± 4
	" " " direkt	-	-	-	$80 \pm 1,8$
	Coulometrie	2	2 ^{c)*)}	1	10 ± 2

Tab. 2

*) nicht exakt definierte Werte (s.Text); etwa:
„tiefste bestimmbare Konzentration“.

Anmerkungen zu Tabelle 2

- a) Nur Kolorimetrie; ohne Veraschung
- b) Probe mit 25% HB
- c) Die Höhe der Nachweisgrenze schwankt naturgemäß etwas mit der relativen Luftfeuchtigkeit
- d) Zur Definition der Nachweisgrenze siehe Text. Beim zugrundeliegenden Blindwert handelt es sich fast immer um einen „Leerblindwert“, d.h. ohne Kühlmittelprobe, was manchen Angaben einen optimistischen Anstrich gibt.

C. Diskussion der einzelnen Bestimmungsvorschriften

I. Asche

Organische Kühlmittel dürfen nur Ascherückstände von wenigen ppm geben. Deshalb müssen verhältnismäßig große Gefäße verwendet werden, die Einwaagen von 100 g aufzunehmen erlauben. Ursprünglich standen drei Veraschungsvorschriften zur Diskussion:

- 1.) Die Trockenveraschung bei 650°r;
- 2.) Absublimation des überschüssigen Kühlmittels im Vakuum und Veraschung des Rückstandes mit H_2SO_4 bei 650°r; (Vorschrift 2)
- 3.) Abdampfung des überschüssigen Kühlmittels an der Luft und Veraschung des Rückstandes mit H_2SO_4 bei 650°r; (Vorschrift 1)

Die Trockenveraschungsvorschrift wurde für die spezielle Aufgabe wegen der Flüchtigkeit einiger möglicher Bestandteile von vornherein als ungeeignet erachtet. $FeCl_3$ siedet unter Normaldruck bei 315°r,

Es war noch zu prüfen, ob die beiden anderen Vorschriften eventuell vorhandenes $FeCl_3$ und $Fe(NO_3)_3$ ohne Verlust in Fe_2O_3 umwandeln. Die Resultate an OM-2 zeigt Tab. 3.

Zugabe	Sollwert [ppm]		g e f u n d e n			
			Vorschrift (1) [ppm]		Vorschrift (2) [ppm]	
	Asche	Fe	Asche	Fe	Asche	Fe
FeCl ₃	-	13	31,4 ± 2,6	12,9	39,3 ± 6,5 ^{*)}	12,7
Fe(NO ₃) ₃	143	100	159,2 ± 3,2	-	155 ± 16 ^{*)}	-

Tab. 3

Dieses überraschende Ergebnis zeigt, daß das gesamte in Form dieser flüchtigen Salze zugesetzte Eisen in der Asche wiedergefunden wird.

An einem praktischen OM-2-Gemisch wurde die Genauigkeit der Vorschriften verglichen (Tab. 4).

	Asche [ppm]	Fe [ppm]	Nachweisgrenze \underline{x} [ppm]
Vorschrift (1)	5,5 ± 0,8	0,33 ± 0,19	3,8
Vorschrift (2)	4,0 ± 0,4	0,34 ± 0,13	≈ 4

Tab. 4

Die Ergebnisse sind nicht signifikant verschieden.

*) die vergleichsweise große Standardabweichung beruht auf ungenaueren Wägungen.

Bei der letztlich vorgeschriebenen Veraschungstemperatur von 650° liegen die beiden wichtigsten Metallspuren Eisen und Nickel sicher als Fe_2O_3 und NiSO_4 vor („Sulfatasche“). Oberhalb 690° zersetzt sich auch NiSO_4 ; unterhalb 550° findet man Eisen als $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Aus Gründen der einfachen Handhabung wird die Vorschrift ¹ der Vorschrift ² vorzuziehen sein. Der Aussagewert ihrer Ergebnisse ist derselbe.

Viele weiteren Bestimmungen wie z.B. Naßanalyse, Atomabsorption der Metall-Spurenelemente gehen von dieser Asche aus.

II. Eisen

Zur Spurenbestimmung dieses Elementes stehen verhältnismäßig viele und ausreichend genaue Vorschriften zur Verfügung:

- Röntgenfluoreszenz
- Atomabsorption
- Kolorimetrie (Vorschrift ⁴)
- Emissionsspektroskopie (Vorschrift ³)

Wenn man ein Röntgenfluoreszenz-Spektrometer besitzt, läßt sich damit Eisen am elegantesten und schnellsten ohne Veraschung, d.h. ohne Zerstörung der Probe, bestimmen. Die beiden folgenden Vorschriften gehen von der Asche aus, wobei die Atomabsorption den Vorteil hat, daß man dieselbe Analysenlösung für die Bestimmung mehrerer Ionen benützen kann. Da das Verfahren allgemein bekannt ist und die Kühlmittelanalyse keine Besonderheiten bringt, sei hier auf Literaturzitate verzichtet.

Für einfacher eingerichtete Laboratorien empfiehlt sich die Kolorimetrie mit α, α' -Dipyridil, ein Verfahren mit ausreichender Genauigkeit. Es ist im Anhang als Vorschrift (4) detailliert beschrieben.

Der Vollständigkeit halber sei noch die Emissionsspektroskopie erwähnt. Sie erfordert ein gesondertes Veraschungsverfahren auf MgO-Matrix. Die lange Analysenprozedur ist nur dann lohnend, wenn gleichzeitig eine größere Zahl von Elementen mitbestimmt wird. Im Rahmen der Ringanalyse hat ein Laboratorium Eisen auf diese Weise bestimmt. Die dabei verwendete Arbeitsvorschrift befindet sich als Vorschrift (3) im Anhang.

III. Nickel

Nickel findet sich als Begleiter des Eisens im Verhältnis 1:5 in Mischungen, die mit Edelmstählen in Berührung waren. Das für Eisen hinsichtlich der Analysenvorschriften Gesagte gilt analog auch für Nickel.

Im Anhang findet sich die Beschreibung einer kolorimetrischen Analysenvorschrift für Dimethylglyoxim (Vorschrift (5)).

IV. Natrium, Mangan und Kobalt

Diese Elemente werden - wie Eisen und Nickel - am einfachsten aus der Asche mit Atomabsorption bestimmt. Ein weiteres Eingehen auf die Methode erübrigt sich.

V. Bor

Wegen seiner Eigenschaft als Neutronengift darf die Bor-konzentration in Kühlmitteln bestimmte Werte (ca. 10 ppm) nicht überschreiten. Von der Vielzahl der möglichen Analysenvorschriften seien nur zwei nachchemische auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht:

- Kolorimetrie mit Methylenblau und
- Kolorimetrie mit Curcumin.

Für beide Bestimmungsverfahren muß die Probe zuerst aufgeschlossen werden. Dazu eignet sich die Verbrennung im Knallgasgebläse⁴⁾ oder der Aufschluß des Kühlmittels in Schmelzen von Na_2CO_3 oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Im Anhang ist das Arbeitsverfahren mit Na_2CO_3 und Curcumin beschrieben, das als das einfachste und empfindlichste erscheint (Vorschrift 6). Die kolorimetrische Bestimmung mit Methylenblau erfordert, daß für jede Analysenserie eine neue Eichkurve erstellt werden muß. Wie von L. Ducret⁵⁾ beschrieben, hatte das Verfahren noch den weiteren Nachteil, daß die Farbbildung 18 Stunden in Anspruch nahm. Die Reaktionsdauer kann auf $2\frac{1}{2}$ h verkürzt werden, wenn das Reaktionsmilieu einen $\text{p}_\text{H} \leq 1$ statt 3 besitzt. Eine Abpufferung ist nicht erforderlich.

Probe	Knallgasgebläse Kolorim. Curcumin	Aufschluß mit Na ₂ CO ₃	
		Kolorim. Curcumin	Kolorim. Methylenblau
OM-2	< 0,14 ppm B	0,08 ppm B	≤ 0,1 ppm B
OM-2 radiol.	≤ 0,14 " "	0,12 " "	0,14 " "
OMR radiol.	0,15 " "	0,12 " "	0,13 " "

Tab. 5 Vergleich von drei Methoden zur Borbestimmung

VI. Chlor

Chlor ist derjenige Spurenbestandteil von Kühlmitteln, der am schärfsten überwacht werden muß, weil er in Konzentrationen über 5 ppm leicht Ablagerungen verursachen kann. Folgende Analysenvorschriften sind prinzipiell zur Chlorspurenanalyse geeignet:

- 1.) Aufschluß in der Mahler-Bombe, Chloridbestimmung
- 2.) Aufschluß mit Biphenylnatrium
- 3.) Röntgenfluoreszenz
- 4.) Neutronenaktivierung
- 5.) Verbrennung im Knallgasgebläse
- 6.) Verbrennung im Düsenrohr mit Sauerstoff als Trägergas (s. Zeichnungen der Methoden 7 und 9).

Zur Bestimmung des bei den Aufschlüssen gebildeten Chlorids eignen sich folgende Vorschriften:

- 1.) Potentiometrische Titration
- 2.) Potentiometrische Nullpunktstitration
- 3.) Nephelometrie
- 4.) Kolorimetrie mit Quecksilberrhodanid

Die Aufschlußvorschrift der Verbrennung in der Mahler-Bombe ist wegen der hohen Nachweisgrenze von 5 ppm zu unempfindlich, weil man nur Probemengen von 1-2 g einsetzen kann. Dasgleiche gilt für die Röntgenfluoreszenz. Die Aktivierungsanalyse ist die empfindlichste aller Vorschriften. Wegen der Aktivierung mit thermischen Neutronen muß allerdings ein Kernreaktor zur Verfügung sein. Die Anwesenheit von Mangan muß bei der Bestimmung von Chlor berücksichtigt werden.

Die Forderung, im normalen analytischen Laboratorium einsetzbar und für die besondere Aufgabe ausreichend genau zu sein, erfüllen nur die beiden Vorschriften mit den Verbrennungsdüsen. Die Verbrennung im Sauerstoffstrom bei 1000° hat dabei den Vorteil, daß Wasserstoff als zusätzliche Blindwertquelle ausgeschaltet ist. Darüber hinaus wird die Verbrennungszeit um mehr als die Hälfte herabgesetzt.

Beide Verfahren hinterlassen bei „highboiler“-reichen Mischungen kohleartige Rückstände, die jedoch - wie besonders überprüft - kein Chlor zurückhalten.

In ihrer Genauigkeit scheinen beide Vorschriften vergleichbar zu sein. Im Anhang sind sie unter Nr. 7 und 8 aufgeführt.

Unter den Vorschriften zur Bestimmung des gebildeten Chlors sind die kolorimetrischen und die potentiometrischen ungefähr gleich empfindlich ($\approx 1 \text{ ppm}/10 \text{ g Einwaage}$). Die Nullpunktstittation sollte vom Prinzip her noch empfindlicher sein (s. dazu⁶⁾). Wir haben jedoch keine praktische Erfahrung mit ihr.

Die Nephelometrie neigt zu Unterbefunden.

VII. Schwefel

Über die zulässigen Schwefelkonzentrationen in Kühlmitteln herrscht noch keine Einmütigkeit. Sie sollen bei 5-50 ppm liegen. Entsprechend wurden auch an die Empfindlichkeit der Bestimmungsverfahren des Schwefels unterschiedliche Ansprüche gestellt.

Die in Frage kommenden Analysenvorschriften sind:

- 1.) Röntgenfluoreszenz
- 2.) Verbrennung im Knallgasgebläse
- 3.) Düsenverbrennung im Sauerstoffstrom
- 4.) Aufschluß mit Raney-Nickel

Für die Schwefelspurenbestimmung kann der Aufschluß mit der Mahler-Bombe nicht in Betracht kommen, weil die Zündschnur mit Nitriersäure behandelt wurde. Die Nachweisgrenze der Aktivierungsanalyse liegt bei 10 ppm, und damit für die meisten Fälle zu hoch. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist etwas empfindlicher. Sie hat den bekannten Vorteil, schnell und nicht destruktiv zu sein. Wo kein Fluoreszenzspektrometer zur Verfügung steht, kann man sich mit Vorteil wieder der Düsenverbrennungsvorschriften bedienen.

Die Arbeitsvorschrift für das Knallgasgebläse ist im Bericht EUR 2952⁷⁾ nachzulesen, diejenige der Verbrennung mit der Düsenrohr-Apparatur befindet sich als Vorschrift 9 im Anhang.

Nur sehr bescheidenen Aufwand erfordert der Aufschluß mit Raney-Nickel, welches vorhandenen Schwefel zu Nickel-sulfid umsetzt. Der nach dem Ansäuern ausgetriebene Schwefelwasserstoff wird in Natronlauge aufgefangen und mit Quecksilberacetat (Indikator Dithizon) titriert (Vorschrift Mc.Ewen). Analysen nach dieser Vorschrift neigen bisweilen zu Unterbefunden (s. Ringanalyse). Die Aktivität des Katalysators scheint ebenso von Bedeutung zu sein wie die Geschwindigkeit der Abdestillation des Schwefelwasserstoffs. Diese Vorschrift verdiente wegen ihrer Einfachheit eine Optimierung. Sie erfaßt keine Sulfate. Ob organische Sulfone reduziert werden, ist nicht bekannt. Solange man Art und Zusammensetzung der Schwefelverunreinigungen nicht genau kennt, wird eine gewisse Unsicherheit bezüglich der nach dieser Vorschrift erhaltenen Ergebnisse bleiben.

Der Ringanalyse vorausgehend wurden zwei Terphenylproben unbekanntes Schwefelgehaltes von zwei verschiedenen Laboratorien untersucht (Tab. 6). Die Ergebnisse waren besser als diejenigen der späteren Ringanalyse.

	OM-2	OM-2 entschwefelt
1.) Knallgas-Verbr./Titr.HgSCN	65 ppm S	3,3 ppm S
2.) Raney-Nickel/HgOAc	66 " "	2,8 " "
3.) Aktivierungsanalyse	-	3,1 " "
4.) Röntgenfluoreszenz	-	< 3 " "
5.) Düsenrohr-Verbr./Neph.	67 " "	5,7 " "
6.) Düsenrohr-Verbr./kolor.	68 " "	4,4;3,3 " "

Tab. 6

Die Ergebnisse der Ringanalyse (s. dort) führen allerdings zu dem Schluß, daß sich der Schwefelgehalt in Kühlmittelproben mit keiner der Vorschriften genauer als auf ca. 20% bestimmen läßt.

VIII. Sauerstoff

Für die Spurenbestimmung von Sauerstoff war bis vor kurzem nur die Aktivierungsanalyse mit 14 MeV-Neutronen bekannt. Diese Methode hatte ursprünglich eine große Streubreite (\pm 100 ppm; s. Tab. 11b), scheint jetzt aber mancherorts wesentlich verbessert worden zu sein. Hier gilt bezüglich der Probenahme das unter „Wasser“ Gesagte. Im Rahmen dieses Vertrages sollte versucht werden, eine unabhängige Kontrollmethode zu entwickeln. Dazu bot sich die bekannte Methode zur Sauerstoffelementaranalyse nach Schütz-Unterzaucher an. Die Probe wird dabei im Stickstoffstrom gekrackt; über anschließenden Kohlekontakt wird aller vorhandene Sauerstoff bei 1120° in CO übergeführt. Das CO wird schließlich mit Anhydrojodsäure zu CO₂ oxidiert unter Bildung äquivalenter Mengen Jod, die in \approx 20%iger NaOH adsorbiert und nach Leipert zum Jodat oxidiert werden. Nach Ansäuern unter Zusatz von KJ wird das nun versechsfachte Jod mit Thiosulfat titriert.

Durch Heraufsetzen der Einwaage von 5 auf 100-200 mg entsteht auch bei Proben mit Spurensauerstoffgehalten in der Größenordnung von 100 ppm eine zur Bestimmung ausreichende Menge Jod. Die Rohrfüllung wurde der erhöhten Einwaage angepaßt. Dieses Analysenverfahren ist im Anhang als Vorschrift (11) genau beschrieben.

Das Laboratorium C, von dem die Vorschrift (11) stammt, hat mit dieser Methode Sauerstoffgehalte bestimmt, die in der Größenordnung sicher richtig sind und - wie es ausdrücklich versichert - auch jederzeit reproduzierbar waren. Nach seinen Beobachtungen führt das Zurückschlagen der Krackgase zu starken Überbefunden (≈ 1000 ppm).

Zur Kontrolle der chemisch-titrimetrischen CO-Bestimmung hat das gleiche Laboratorium in einer kurzen Versuchsreihe den CO-Gehalt auch gaschromatographisch bestimmt. Die Verkrackungsbedingungen für die Probe blieben dabei unverändert wie in (11). Das nach Pyrolyse und Passieren des Kohlekontaktes erhaltene Reaktionsgas wurde zunächst bei -70° an einem Molekularsieb (5\AA) adsorbiert, anschließend wieder desorbiert und gaschromatographisch auf CO untersucht. In dieser Versuchsreihe wurde das aus dem GC austretende CO noch anschließend mit der vorgenannten jodometrischen Methode bestimmt. Für ein technisches Terphenyl wurden dabei gefunden:

	Einwaage [mg]	ppm Sauerstoff	
		GC	titrim.
1	5,3	8500	-
2	11	610	570
3	110	192	208
4	111	144	210
5	113	240	242
6	115	288	260
7	116	218	253
8	129	145	192
9	138	160	203
10	139	120	187
11	185	143	161
3-11		$\bar{x} = 183$ $q_w = \pm 44$	$\bar{x} = 213$ $q_w = \pm 26$
Vertrauensbereich des Mittelwertes \bar{x}		139-227	187-239

Die Übereinstimmung der Resultate aus beiden Bestimmungsverfahren für den gleichen Versuch ist recht gut. Es existiert jedoch eine eindeutige Abhängigkeit zwischen absolutem Analysenergebnis und der Einwaage: Je geringer die Einwaage, desto höher der Wert des Sauerstoffgehaltes.

Dem Laboratorium A ist es auch nach vielmonatigen Versuchen nicht gelungen, mit der Methode (11) an Proben, die 100-200 ppm O enthielten, Werte unter 400 ppm zu erhalten; meist lagen sie bei 1000 ppm und auch oft weit darüber. Dies, obwohl Materialien aus der gleichen Bezugsquelle wie der von Laboratorium C verwendet wurden, und obwohl der Leerblindwert der Apparatur zumeist - wie in (11) ausdrücklich gefordert - unter der Anzeigeschwelle der jodometrischen Titration lag.

Es ist den Ursachen dieser Überbefunde nachgegangen und kam dabei zu Ergebnissen, die hier nur in knapper Form wiedergegeben werden^{*)} und die aber nicht aus den Resultaten des Laboratoriums C gefolgert werden können:

- 1.) Die Überbefunde beruhen auf einem „Reaktionsblindwert“ an CO, der sich dem Analysen-CO überlagert.
- 2.) Die Höhe dieses Reaktionsblindwertes ist in weiten Grenzen (10-100 mg) von der Probeneinwaage fast unabhängig. Infolgedessen muß das gefundene numerische Analysenresultat sehr stark von der Einwaage abhängen. Es kann bei 10 mg-Einspritzungen leicht um den Faktor 100 zu hoch sein.

^{*)} Die gesamte experimentelle Anordnung (direkte CO-Bestimmung mit GC) ist im wesentlichen diejenige von Meade⁹⁾, dessen Methode zur Spurensauerstoffbestimmung ebensowenig reproduziert werden konnte. Die Rohrfüllung ist unverändert von Methode (11) übernommen worden, um keine neuen Parameter einzuführen.

- 3.) Der Reaktionsblindwert ist zeitlich ziemlich inkonstant Faktor 2-10), wenn es auch in der Lebensdauer eines Rohres Phasen gibt, wo der CO-Sockel sich über eine Analysenserie nicht stark ändert.
- 4.) Die absolute Höhe des CO-Sockels hängt von mehreren Unbekannten ab, die z.Zt. nicht beherrscht werden können.
- 5.) Zusatz von einigen Prozent Wasserstoff zum Spülgas verringert den Reaktionsblindwert drastisch, aber in ebenfalls nur mäßig reproduzierbarer Weise. Der Wasserstoffzusatz führt zu einer kontinuierlichen CO-Bildung im Reaktionsrohr.
- 6.) Die Ursachen der störenden CO-Bildung sind wahrscheinlich in einer Reaktion des (Reaktions-)Wasserstoffs entweder mit Quarz²¹⁾ oder mit sauerstoffhaltigen Verunreinigungen der Rohrfüllungen (Kohle?) zu suchen.

Das der Untersuchung zugrundeliegende Verfahren ist als Methode (12) im Anhang aufgeführt. Um damit einigermaßen verlässliche Analysenergebnisse zu erhalten, muß jede Probeneinspritzung von 2 Eichproben flankiert sein.

Es war außerdem zu untersuchen, ob die Schütze-Unterzauer-Methode durch Veränderung der Kracktemperatur die Unterscheidung zwischen organisch gebundenem Sauerstoff und anorganischem Oxidsauerstoff in Gemischen erlaubt und wie weit sie letzteren überhaupt erfaßt. Für die Beurteilung von Fouling-Ablagerungen und Filterrückständen können solche Analysen von Bedeutung sein. In solchen Fällen ist die Probemenge für die Aktivierungsanalyse meist ohnehin zu klein. Nachfolgend werden die Ergebnisse zusammengefaßt (s.a. Tab. 7):

	Probe	Kracktemperatur	Mittelwert \bar{c} [%O]	s_w rel + [%]	Sollwert a [%O]	rel. Sollwertabweichung Δa_{rel} [%]	Bemerkungen
1	OM-2, 35% HB	1100°	0,0310	1,6	?	-	Aktiv.-Analyse: $\bar{c} = 240; s_w \text{ rel} = 21,2\%$
2	wie 1) jedoch 48h mit N ₂ bei 100° gespült	1100°	0,0300	2,3	?	-	
3	terphenylfreier HB	1100°	0,255	7,8	?	-	
4	terphenylfreier HB	450°	0,230	4,3	?	-	
5	Phenanthrenchinon	1100°	15,74	0,5	15,37	+ 2,2	
6	Phenanthrenchinon	450°	15,37	0,6	15,37	+ 0	
7	Al ₂ O ₃ ; 24h 200°, Vak.	450°	5,2	-	47,25	- 89,1	Rest-kristallwasser
8	Fe ₂ O ₃ (rein)	450°	0,22	-	30,08	- 99,6	
9	Fe ₂ O ₃ (rein)	1100°	30,21	-	30,08	+ 0,4	
10	NiO (rein)	1100°	0,37	-	21,41	- 98,3	
11	NiO + Indulinbase	1100°	21,4	-	21,41	± 0	
12	NiO + Phenanthrenchinon + HB	450°	3,52	-	3,68	- 4,6	Sollwert f. Phenanthrenchinon + HB

Tab. 7

Sauerstoffanalysen von organischen und anorganischen Mustern

(nach Unterzaucher)

- 1.) Organisch gebundener Sauerstoff (z.B. Phenanthrenchinon) kann schon bei Kracktemperaturen von 450° quantitativ erfaßt werden.
- 2.) Der Sauerstoff von NiO wird bei 450° Kracktemperatur in Anwesenheit von High-Boilern schon teilweise reduziert. Die Reduktion ist quantitativ bei 1100° , wenn man der Probe eine bestimmte CH-haltige Verbindung („Indulinbase“) zusetzt.
- 3.) Der Sauerstoff des Fe_2O_3 ist auch in Anwesenheit von Terphenylen bei 450° noch nicht zugänglich, wird jedoch bei 1100° vollständig in CO umgewandelt.
- 4.) Al_2O_3 und ZrO_2 können - wie zu erwarten - in keinem Fall reduziert werden. Man bestimmt höchstens einige Prozent physikalisch oder chemisch gebundenen Wassers.

Von praktischer Bedeutung ist auch die Bestimmung der Carbonylgruppen in Kühlmitteln. Dafür haben Sullivan u. Bowe¹²⁾ die spektrophotometrische Messung der Dinitrophenylhydrazone bei $475 m\mu$ empfohlen. Wir haben die Methode überprüft und müssen zu dem Schluß kommen, daß sie bestenfalls halbquantitative Relativwerte liefern kann:

- a) Unter den Bedingungen der Vorschrift reagieren einige Carbonylverbindungen, die sicher in vielen Kühlmitteln vorhanden sind (z.B. Benzanthron), gar nicht mit DNPH.
- b) Die Spektren der Hydrazone unterscheiden sich z.T. zu stark bezüglich ihrer Form sowie bezüglich ihrer Lage und ihres Extinktionskoeffizienten am Maximum, weshalb eine Messung bei einer einzigen Wellenlänge mehr oder weniger willkürlich ist.

An gleichen Proben wurden in zwei verschiedenen Laboratorien mit demgleichen Analysenverfahren folgende Werte gefunden (Tab. 8):

Proben Lab.	[ppm > CO ₁						
	A	B	C	D	E	F	G
Lab. I	71	31	25	33	76	186	316
Lab. II	116	98	55	67	106	329	445

Tab. 8

Die Proben F und G stammen aus einem Kühlmittel, das im Reaktorbetrieb starke Fouling-Ablagerungen verursachte.

Ein qualitatives Bild von der Anwesenheit sauerstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen in Polyphenylkühlmitteln liefert der Schwefelsäureauszug der Kühlmittelprobe. Er erfäßt organische Verbindungen mit einer gewissen, wenn auch schwachen Basizität, die z.B. Äther, Thioäther, Carbonylverbindungen usf. besitzen. Die Beurteilung des Extrakts erfolgt mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, die das Gemisch in einzelne Bestandteile auftrennt (Vorschrift 13 des Anhangs). Zahl und Intensität der Flecken geben eine Vorstellung von dem Grad der Verunreinigung des Kühlmittels mit sauerstoffhaltigen Verbindungen. Das Chromatogramm der Proben F und G der Tab. 8 zeigt neben erhöhten Intensitäten der Flecken, die auch in den anderen Proben vorhanden sind, noch die Anwesenheit anderer Verbindungen. Um schon verbindliche Aussagen über den

Zusammenhang zwischen Chromatogramm des Schwefelsäureauszugs und Carbonylgehalt oder gar Foulingverhalten machen zu können, liegt noch zu wenig Material vor. Eine Schwäche dieses Verfahrens liegt darin, daß die Sichtbarmachung der Flecken im Chromatogramm von deren zufälligen Eigenfluoreszenz im UV-Licht abhängt. Die Schwefelsäure reagiert mit bestrahlten Terphenylzersetzungsprodukten, was aber den Nachweis nicht ernsthaft zu stören scheint.

IX. Wasser

Ursprünglich glaubte man, den Wassergehalt in Kühlmitteln so niedrig wie möglich halten zu müssen. Heute hat man Gründe, ihn auf 100-200 ppm einzustellen, um Ablagerungen (fouling) möglichst gering zu halten; d.h., daß gelegentlich auch Wasser zugesetzt werden muß.

Bei der Wasserspurenanalyse, wie bei vielen anderen Aufgaben, sieht sich der Analytiker zwei grundsätzlich verschiedenen Formen von Arbeitsaufträgen gegenüber:

1.) Man stellt ihm eine verschlossene Flasche mit dem flüssigen oder festen Probeninhalt zur Analyse auf den Tisch.

In diesem Falle ist sich der Auftraggeber darüber klar - oder sollte es zumindest sein -, daß nur der augenblickliche Wassergehalt der Probe bestimmt werden kann und diejenige Menge Wasserdampf nicht berücksichtigt werden kann, die die Probe seit ihrem Einfüllen vom Gasraum („Kopfraum“) der Flasche aufgenommen oder dorthin abgegeben hat.

Eine derartige Probe kann man entweder im Handschuhkasten in geeigneter Weise umfüllen, oder man nimmt die gewünschte Menge - wenn die Probe flüssig oder leicht schmelzbar ist - mit einer Spritze heraus. Feste Terphenylproben (≈ 50 ppm H_2O) ändern beim Verweilen in einer Atmosphäre von 30% r.F. während 5 Stunden bei Raumtemperatur ihren Wassergehalt noch nicht meßbar. Bei Temperaturen von 70-80° kommt es dagegen während 2 Stunden zu einer Wasseraufnahme von 40 Prozent relativ; infolgedessen dürfen heiße Proben nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt werden¹³⁾.

- 2.) Der Analytiker habe die Aufgabe, den Wassergehalt des flüssigen Kühlmittels im Kreislauf zu bestimmen. In diesem Falle muß die Probe, die zuvor bei Temperaturen von 300-400° unter Druck von 20 atü Stickstoff stand, bei Zimmertemperatur auf Normaldruck entspannt werden. Wegen des positiven Temperaturkoeffizienten der Gaslöslichkeit in Terphenylen¹⁾ entweicht dabei Stickstoff aus der Probe und kann so beträchtliche Wassermengen mit sich reißen. Darüber hinaus fällt auch das Lösevermögen der Probe für Wasser selbst mit fallender Temperatur ab. Man muß also, wenn man grobe Fehlanalysen vermeiden will, die Probenahme so vornehmen, daß der Wassergehalt im Kopfraum des Probegefäßes mit erfaßt werden kann. Dies ist konsequent mit Serumfläschchen möglich.

Probe	ppm H ₂ O	Reproduzierbarkeit (σ_{rel} (%))		
		Coulometrie ^{*)} (direkt)	Direkte K.F.-Titration	H ₂ O-Auskreisung K.F.-Titration
frisches Ø3	2- 10	15 %	- ^{**))}	80 % ^{**))}
	10- 20	12 %	-	-
	20- 30	11 %	-	9 %
	30- 50	8 %	-	-
	50-100	5 %	7,4%	-
	150	2,9%	3,6%	2,4%
	250	-	-	3,0%
	350	-	-	2,2%
	420	-	2,6%	-
DOM (frisch)	60	-	5,9%	-
" "	160	-	3,2%	-
Solvesso (frisch)	80	-	2,3%	-
Thermip "	350	-	1,6%	-

Tab. 9 Vergleich der Reproduzierbarkeiten bei der
Wasserbestimmung (aus¹⁵⁾)

^{*)} σ_{rel} bezogen auf den oberen Wert des Bereiches

^{**)} Nachweisgrenze 9 ppm

Vorschrift ⁽¹⁴⁾ gibt eine genaue Anleitung für eine Karl Fischer-Titration gekoppelt mit azeotroper Auskreisung des Wassers aus der Probe über Chloroform^{*)}; auch die Probenvorbereitung wird dort ausführlich behandelt.

Mit der K.F.-Titration konkurriert die coulometrische Bestimmung des Wassers in K.F.-Lösung¹⁴⁾: Das durch Wasserzusatz in Jodid überführte Jod wird elektrochemisch regeneriert. Die dazu nötige Strommenge [in A sec] ist dann dem Wassergehalt proportional. Das Verfahren hat den prinzipiellen Vorteil, daß es ohne Eichung auskommt. Es ist auch empfindlicher als die K.F.-Titration. Spätestens bei Konzentrationen um 100 ppm (s. Tab. 9) H₂O wird die Reproduzierbarkeit sicher vergleichbar. Schließlich zeigt der Verlauf der Stromregistrierkurve Unregelmäßigkeiten des Reaktionsablaufes, z.B. Reaktionen von Probebestandteilen mit der K.F.-Lösung an. Ein Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß die HB-Anteile von Proben zu Verschmutzungen der Elektroden und damit zu Störungen der Bestimmung führen können. Dies soll durch Zugabe von Chloroform in die Analysenzelle behoben werden können^{**)}.

Wenn es sich um flüssige, HB-arme Proben handelt, können diese auch ohne vorherige Auskreisung direkt in die K.F.-Titrationszelle injiziert werden.

Detaillierte Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung der einzelnen Methoden - auch in Abhängigkeit von der Probeart - werden an anderer Stelle¹⁵⁾ veröffentlicht.

*) Es handelt sich um die modifizierte AECL-Methode¹³⁾.

***) Privatmitteilung der Autoren.

X. Organische Hauptbestandteile

1.) Kühlmittel auf Terphenylbasis

In der Praxis stellt man dem Analytiker vor allem folgende Aufgaben:

- a) Bestimmung der Zusammensetzung der Terphenylisomeren (einschließlich des Biphenyls)
- b) Bestimmung des Abbaugrades der Terphenyle
- c) Globale Bestimmung der Hochsiedenden
- d) Einzel- oder Gruppenbestimmung von Hochsiedenden.

Zu a):

Die einzige hier in Frage kommende Bestimmungsmethode ist die Gaschromatographie.

Zu b) und c):

Den Abbaugrad der Terphenyle feststellen, heißt ihre jeweiligen Konzentrationen zu bestimmen. Die Differenz der Summe der Terphenylkonzentrationen zur Ausgangskonzentration ist gleich der Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte (DP^{*}):

$$\% \text{ DP} = 100 - \gamma\% (\phi_3 + \phi_2)$$

Diese DP bestehen in der Regel zu mehr als 90% aus Hochsiedenden (HB^{**}). Diese sind definiert als:

^{*}) Abkürzung des englischen „decomposition products“

^{**}) Abkürzung des englischen „high boilers“

$$\% \text{ HB} = \frac{\sum \text{Zers.-Produkte mit Siedepunkt} > \text{Sdp. p-}\varnothing 3}{\text{Gesamtprobe}} \cdot 100$$

Die numerische Differenz zwischen DP und HB erklärt sich durch die eventuelle Anwesenheit leichterer Zersetzungsprodukte mit Siedepunkten unterhalb dem des p-Terphenyls. Dazu gehört vor allem Benzol. Biphenyl wird - willkürlich - nicht als Zersetzungsprodukt betrachtet. Der Unterschied zwischen DP und HB wird normalerweise um so größer, je höher der HB-Gehalt ansteigt.

HB- und DP-Werte liegen in der Praxis zwar sehr nahe beieinander, doch sagen sie - wegen ihrer unterschiedlichen Definition - naturgemäß verschiedenes aus. Für die Kontrolle der fortschreitenden Umsetzung des Kühlmittels kann man im Prinzip beide heranziehen; nur darf man sie in einer Meßreihe nicht miteinander vermischen. Außer in Sonderfällen sind sie nicht ineinander umrechenbar, weil der Anteil der niedrigsiedenden Zersetzungsprodukte stark von den jeweiligen Radiopyrolysebedingungen abhängt.

Die Bestimmung der DP ist wieder der Gaschromatographie vorbehalten: Der Probe wird eine bekannte Menge eines „inneren Standards“ zugesetzt. Dieser erlaubt die Bestimmung jeder eluierten Komponente in Prozenten der Gesamtprobe^{*)}. Nach der vorgenannten Formel wird der auf diese Weise bestimmte $\varnothing 2$ - und $\varnothing 3$ -Gehalt von 100% abgezogen, um zum DP-Gehalt zu kommen. In einem einzigen Arbeitsgang

^{*)} und nicht nur des eluierten Anteils

erhält man damit die Isomerenzusammensetzung und einen Globalwert für die Zersetzungsprodukte (Vorschrift (15)). Dieser ist umso genauer, je genauer die Terphenyle bestimmt wurden, weshalb sich zur Auswertung der Peakflächen ein elektronischer Integrator empfiehlt. In diesem Fall ist es möglich, den DP-Gehalt auf mindestens $\pm 1\%$ (abs.) genau zu bestimmen.

Zu Erschwerungen der Analyse kann es dann kommen, wenn Proben mit hohem HB-Gehalt^{*)} analysiert werden sollen, weil die Hochsiedenden nach der Elution der Terphenyle noch lange nachschleppen und die Grundlinie instabil machen. Um zu verhindern, daß die HB überhaupt in die Trennsäulen eintreten können, wurde ein spezielles Rückspülssystem entwickelt (Abb. 1):

In der 1. Phase ist die Strecke A-C gesperrt, das Ventil F geschlossen. Das Trägergas strömt von A nach B und wird mit der Probe beladen. Gleichzeitig tritt über D bei E seitlich ein Mikrogasstrom ein, um ein Hineindiffundieren eines Teiles der Probe in das T-Stück zu verhindern. Wenn die interessierenden Komponenten - grob vorgetrennt - die Stelle E in Richtung Hauptsäule passiert haben, wird das Zweiwegventil (A) in Richtung C geöffnet, ebenso das Auslaßventil F (2. (Rückspül)-Phase). Dabei muß der Druckregler so eingestellt sein, daß der Druck bei E auch nach der Umschaltung gleich bleibt. Die in der Haupttrennsäule befindlichen Substanzen wandern mit unveränderter Geschwindigkeit weiter; die Grundlinie bleibt ungestört. Die in der Vorsäule verbliebenen Hochsiedenden werden wegen des geringeren Strömungswiderstandes der kürzeren Säule jedoch schneller zurückgetrieben und bei F ausgespült.

*) insbesondere Quaterphenylen

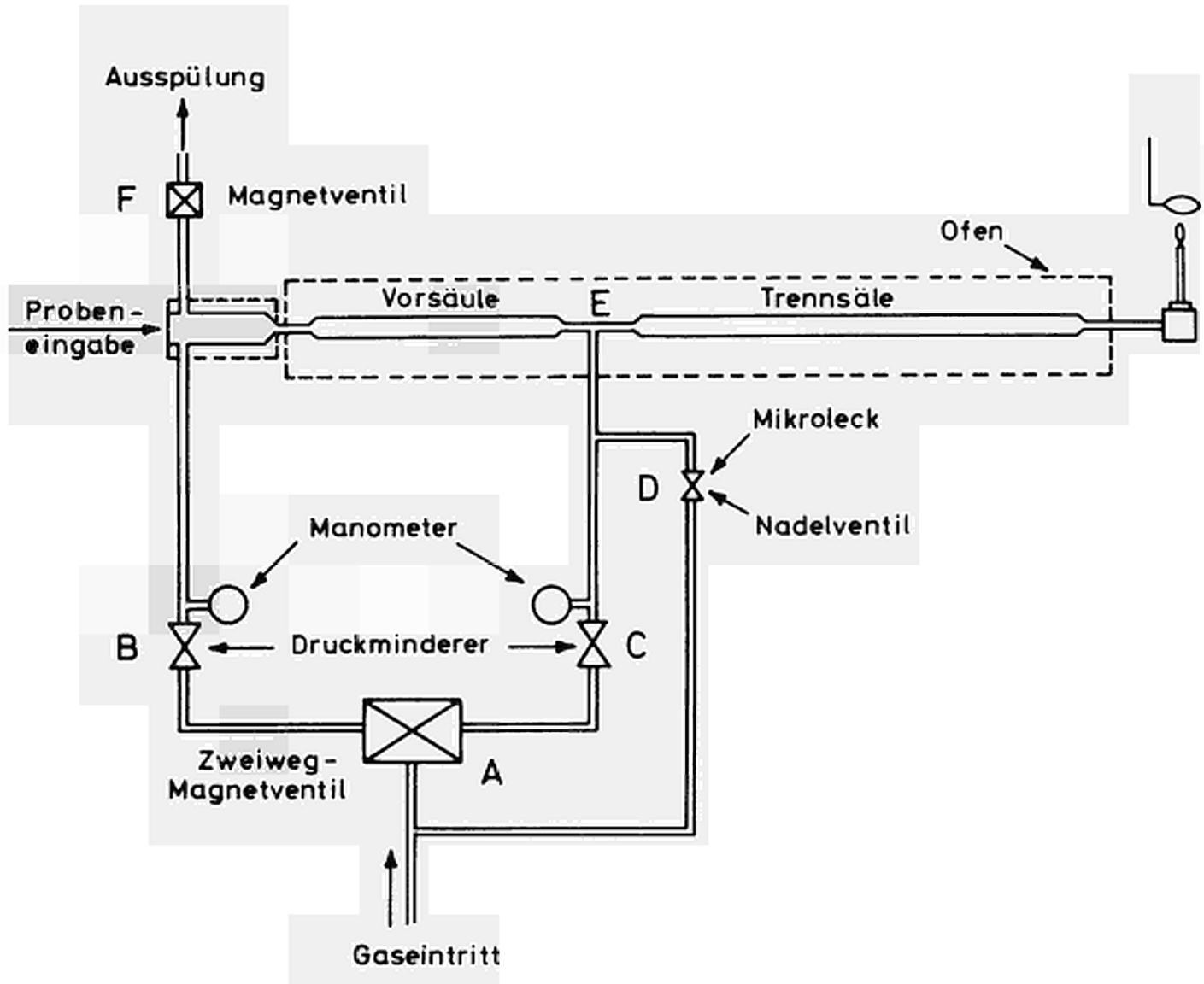


Abb. 1

Es wurde außerdem^{*)} ein vollautomatisches Auswertegerät für GC-Analysen mit innerem Standard entwickelt, welches einige Sekunden nach Beendigung des Chromatogramms (z.B. nach der Elution des p-Terphenyls) das Analysenergebnis in Prozenter der Einzelkomponenten und die Ergänzung zu 100 ausdrückt, und zwar im speziellen Falle der Polyphenyle:

- | | |
|---------------|--------------------------|
| - Benzol | - p-Terphenyl |
| - Biphenyl | - „intermediate boilers“ |
| - o-Terphenyl | - DP |
| - m-Terphenyl | |

Eine genauere Beschreibung des Gerätes wird an anderer Stelle¹⁵⁾ gegeben.

Die Bestimmung der HB erfolgt mit einem Mikrodestillationsverfahren (Vorschrift ¹⁶⁾); das eine Verbesserung der Methode von Atomics International¹⁷⁾ darstellt. Die Bedingungen sind so gewählt, daß der Destillationsrückstand keine Terphenyle mehr enthält^{**)}. Hingegen können sich kleinere Mengen Quaterphenyle in der Vorlage befinden, die gesondert erfaßt und dem Rückstand wieder zugeschlagen werden müssen. Sie werden gaschromatographisch zusammen mit den Terphenylen nach der 100-Prozent-Auswertungsmethode bestimmt.

Wirkt sich bei der Methode mit innerem Standard ein Fehler bei der Bestimmung eines Terphenyls oder des Biphenyls mit vollem Gewicht nur auf die DP aus, so verfälscht bei der Kopplung Mikrodestillation/Gaschromatographie wegen der 100%-Auswertung ein falscher Isomerenwert diejenige aller anderen Verbindungen im Chromatogramm, jedoch nur unbedeutend die HB.

*) außerhalb dieses Vertrages

***) Streng genommen gelten die Bedingungen nur für ein Kühlmittel der Zusammensetzung ähnlich der des OM-2 (ca. 21% o-, 75% m-, 3% p-Ø3, 1% Ø2).

Die Absolutgenauigkeit der MD/GC-Methode nimmt mit zunehmendem HB-Gehalt ab. Bei tiefen HB-Werten (< 5%) ist sie genauer als die DP-Bestimmung (konstante Absolutfehler bei letzterer); bei höheren Konzentrationen kehrt sich das Verhältnis um. Der Zeitbedarf ist etwa 5 mal größer als für die HB-DP-Bestimmung.

Zu d):

Wenn auf bestimmte Analysenaufgaben, wie z.B. die Charakterisierung der HB, eine Vielzahl von Methoden angesetzt wird, so ist das zumeist ein untrüglicher Beweis dafür, daß das Problem noch nicht gelöst und ihm nur schwer beizukommen ist. Trotz aller Anstrengungen muß man sich heute noch bei vielen Aspekten mit summarischen Aussagen begnügen. Im einzelnen sind folgende Analysetechniken versucht worden:

- | | |
|----------------------------|--|
| - Massenspektrometrie | - Mikrosublimation |
| - Infrarotspektroskopie | - Molekulargewichtsprofil |
| - KMR-Spektroskopie | - Partielle Präzipitation |
| - Röntgenstreuung | - Hochtemperatur-Gaschromatographie auf anorganischen Salzen |
| - Nitrierung, Sulfonierung | - Dünnschichtchromatographie |
| - Ozononisierung | - Gelfiltration |

Eine Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse kann man bei ¹⁾ nachlesen. Keine der aufgeführten Methoden kann heute als ausreichend standardisiert bezeichnet werden. Es sei nur die Gaschromatographie auf anorganischen Salzen herausgegriffen, die zwar eine gute - sonst nicht erreichbare - Trennung der ϕ_4 - ϕ_6 ermöglicht, jedoch zur quantitativen Bestimmung wesentlich mehr Zeitaufwand für die dauernde Nacheichung als für die eigentliche Analyse erfordert. Der Grund dafür liegt hauptsächlich in parasitären Adsorptionen an den Wandungen des Säulen- und Detektortraktes.

2.) Kühlmittel auf Nichtterphenyl-Basis

Es gibt Gründe, auf frische Terphenyle als Reaktorkühlmittel zu verzichten. Hydrierte Terphenyle^{*)} haben den Vorteil, bei Zimmertemperatur flüssig zu sein; sie setzen sich im Reaktorbetrieb dann unter Abspaltung leichter Reaktionsprodukte allmählich in Terphenyle bzw. ihre Folgeprodukte um. Zum Anfahren eines Reaktors kann man auch flüssige Eutektika der Bi- und Terphenyle benutzen. Analytisch werden letztere genauso behandelt wie OM-2.

Über die organische Analyse der Terphenyлаustauschstoffe ist an anderer Stelle¹⁸⁾ bereits ausführlicher berichtet worden; doch seien hier die wichtigsten Punkte noch einmal kurz zusammengefaßt: Die Zusammensetzung dieser Kühlmittel ist wegen der großen Zahl der Komponenten wesentlich komplizierter als die eines OM-2. Will man darin Einzelbestandteile gaschromatographisch bestimmen, so ist dies im Falle des frischen Produktes mit Hilfe eines inneren Standards noch verhältnismäßig einfach. In teilweise abgebauten Mischungen findet sich jedoch in aller Regel kein Platz mehr im Chromatogramm, wohin man den inneren Standard plazieren könnte.

Für globalere Aussagen muß man Elutions-„Bereiche“ festlegen. Für jeden Typ eines (frischen) Kühlmittels gibt es einen solchen „typischen Bereich“. Seine obere und untere Grenze wird so gezogen, daß sie etwa 95% der chromatographischen Gesamtfläche umschließt. Zur Charakterisierung gealterter Mischungen wird dieser Bereich streng

*) wie z.B. die Produkte HB-40 der Firma Monsanto oder OMP-H der Firma Progil.

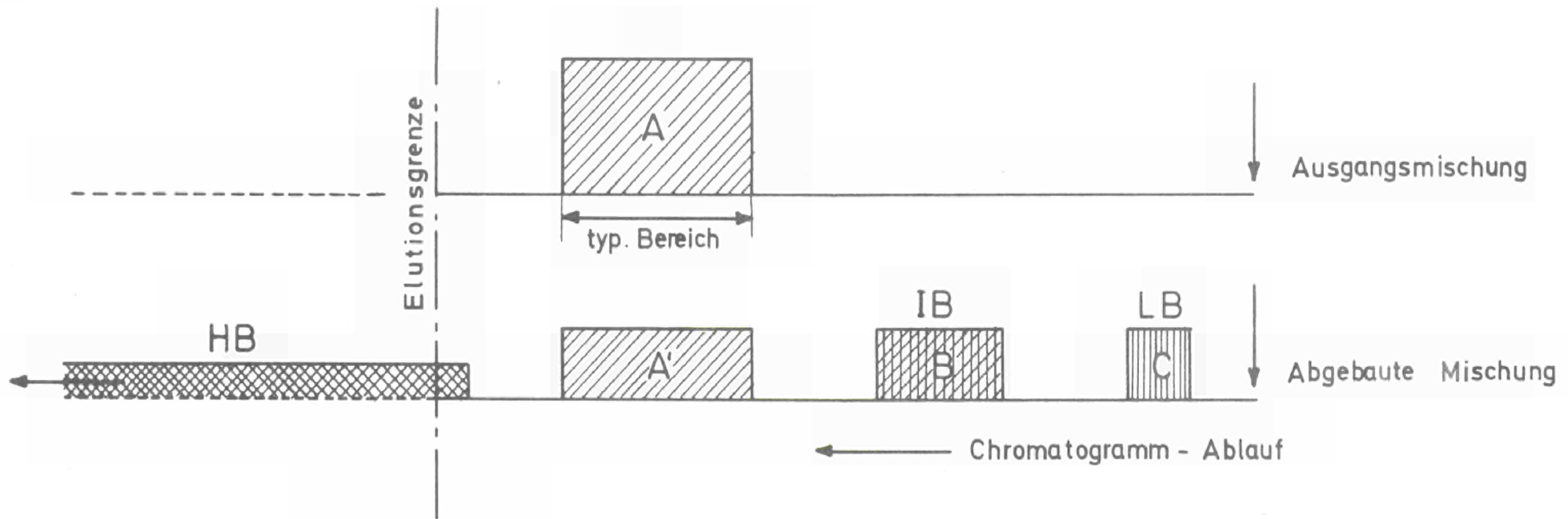
beibehalten^{*)}; zahlreiche neue Zersetzungsprodukte (HB, IB, LB) kommen hinzu (s. Abb. 8). Zum Vergleich der Zusammensetzung von Original und zersetzter Probe werden jeweils gleiche Mengen injiziert. Zur Auswertung wird für alle Bereiche der gleiche GC-Empfindlichkeitsfaktor 1 eingesetzt.

Will man den Zersetzungsgrad genauer bestimmen, muß bei der Einwaage der Probe der prozentuale Gasverlust hinzugezählt werden. Der Technologe interessiert sich in der Praxis jedoch eher für die jeweilige Zusammensetzung des Kühlmittels als für seine Vorgeschichte.

Die Genauigkeit der vorgenannten Analysen hängt sehr von der Genauigkeit des mit der Spritze dosierten Probevolumens ab, d.h. sie ist selten besser als 3% relativ.

Die untere Grenze des HB-Bereichs ist identisch mit der oberen Grenze des Bereichs der Originalprobe. Auch hier kann man die HB wieder über eine Mikrodestillation gravimetrisch bestimmen. Die Apparatur ist dieselbe wie in Vorschrift (16): Je nach Art des Kühlmittels werden die Arbeitsbedingungen leicht abgeändert (Tab. 10). Die Unschärfe eines solchen HB-Wertes kann natürlich nicht geringer sein als diejenige der Definition. Trotz dieser Vorbehalte muß festgestellt werden, daß die HB-Werte in einer Meßreihe durchaus sinnvolle (relative) Aussagen erlauben. Die Reproduzierbarkeit einer Mikrodestillationsbestimmung der HB in Ersatzkühlmitteln liegt für $HB \geq 5\%$ bei 5% relativ.

*) auch wenn sich die qualitative Zusammensetzung der darin enthaltenen Komponenten ändert.



<p>1) % DP = $\frac{A - A'}{A} \cdot 100$</p> <p>2) % LIB = $\frac{B + C + \dots}{A} \cdot 100$</p> <p>3) % HB = $\frac{A - (A' + B + C + \dots)}{A} \cdot 100$</p> <p>4) % HB_{mikrodest.} = $\frac{\text{Dest.-Rückstd.} - \text{HB}_{\text{dest.}}}{\text{Einwaage}} \cdot 100$</p>	<p>} Dosierung der gleichen Gewichtsmenge von jedem Gemisch.</p>
--	--

Abb. 2

D. Ringanalyse

I. Vorbereitung

Im Rahmen der Polyphenyluntersuchung war unseres Wissens zuvor nur eine Ringanalyse in größerem Umfang durchgeführt worden und zwar in den Jahren 1962/1963. An ihr hatten sich 6 US-Laboratorien und eine europäische Organisation beteiligt. Ein Teil der Ergebnisse ist in Tab. 11 wiedergegeben^{*)}. Bei den Austauschmustern handelte es sich um ein frisches Santowax OMP sowie ein Produkt, das einem OMRE-Kreislauf entnommen wurde. Bei keiner der Proben waren bezüglich Vorbereitung und Homogenisierung besondere Vorkehrungen getroffen worden. Es handelte sich damals um einen ersten Versuch einer Ringanalyse, der noch weitere unter günstigeren Voraussetzungen folgen sollten. Wegen der Stornierung der organischen US-Reaktorprogramme ist es dazu aber nicht gekommen.

Bei der im Rahmen dieses Vertrages durchgeführten Ringanalyse haben wir, durch einschlägige Erfahrung gewarnt, der Probenvorbereitung besondere Sorgfalt gewidmet. Um die Richtigkeit der Analysenwerte zu überprüfen, wurden die Proben SIME, SIMO I und SIMO II sowie SOR aus eigens gereinigten Ausgangsstoffen synthetisch zusammengesetzt. Tab. 12 gibt eine Übersicht über Art und Zusammensetzung dieser Proben. PRAM ist eine aus einem Versuchskreislauf entnommene praktische Probe. Sie ist nach dem Kriterium ausgewählt worden, flüssig zu sein und mit ihrem hohen HB-Gehalt von mehr als 30% Mängel solcher Analyseverfahren zu offenbaren, die nur an Proben jungfräulicher Kühlmittel erarbeitet wurden.

^{*)} Wir danken Herrn Dr.R.O.Bolt, Clevron Research Company, Richmond Cal., für die Erlaubnis zu deren Veröffentlichung.

Standard OMP (Monsanto) 1962

Kompon. / Lab.	K	L	M	N	O	P	Q	Spezifizierung
Ø2 (%)	< 1,0	0,5	0,5	0,4	1,0	0,5	0,6	0 - 0,2
o-Ø3 (%)	14,6	11,7	21,5	11,8	12,4	11,2	12,9	10 - 13
m-Ø3 (%)	58,9	59,6	40,2	55,5	57,1	57,9	55,5	55 - 62
p-Ø3 (%)	26,5	26,7	31,8	28,5	25,4	29,9	24,8	27 - 34
HB (%)	0,3, 1,2	-		3,9	-	-		< 1
DP (%)			3,9				6,2	
Fe (ppm)	35,7	2 - 6	1	-	-	0,02	2,3-1,6	0,07
Ni (ppm)	< 4,2	-	< 0,2	-	-	0,02	1,0-≤0,1	< 0,03
Asche (ppm)	-	10,14	2	-	-	1 - 2 - 3	-	
H ₂ O (ppm)	500 - 800	60	23	-	-	-	-	
O ₂ (ppm)	102	-	-	-	-	-	-	

Tab. 11a

Ergebnisse einer Ringanalyse aus dem Jahre 1962

OMRE-Kühlmittel aus CORs 3-B

Lab. Kompon.	K	L	M	O	Q	R
Ø2 (%)	-	0,2	0,3	-	0,3	-
o-Ø3 (%)	9,9	9,3	9,5	10,8	10,4	-
m-Ø3 (%)	55,3	55,8	53,4	60,9	53,4	-
p-Ø3 (%)	25,4	25,2	29,3	28,3	24,2	-
HB (%)	5,5	-	5,7 - 3,3	3,7	-	2,6
DP (%)		-	-	-	11,6	-
Fe (ppm)	40,7	-	3	-	0,5 - 1,7	< 2
Ni (ppm)	27,9	-	-	-	0,5 - <0,1	-
Asche (ppm)	-	-	34	160	-	5,4
H ₂ O (ppm)	1300-3800	-	28	300	-	-
O ₂ (ppm)	204 [±] 20	-	-	200 [±] 200	-	-

Tab. 11b

Präparierung der Probe SIME

Als Matrize diente technisches OM-2, das über Fritten von 10-20 μ Porenweite gefiltert und bei 100° eine Stunde durch kräftiges Rühren homogenisiert wurde. Es enthielt

< 0,5 ppm Fe
< 0,1 ppm Ni.

Das Eisen wurde als flüssige organische Komplexverbindung („Nuodex Fer 6%, Hersteller Keyser u. Mackay, Belgien, Zusammensetzung unbekannt) zugesetzt. Nickel wurde als Nickeloleat $[(C_{17}H_{33}COO)_2 Ni]$ in Ölsäure zugegeben. Die Stammlösungen mit Fe und Ni wurden stufenweise unter Rühren bei 100° mit OM-2 bis zur richtigen Konzentration verdünnt. Die Füllung der Probeflaschen erfolgte in drei Durchgängen, um Sedimentationseffekte auszugleichen.

Präparierung von SIMO I und II

Zusammensetzung [ppm]	SIMO I	SIMO II
Chlor	≈ 5	≈ 20
Schwefel	≈ 20	≈ 70
Sauerstoff	unbekannt a	a + 100
Wasser	unbekannt	unbekannt

Matrix: Entschwefeltes und entchlortetes OM-2

Entschwefelung: mit Raney-Nickel (2^h/100°) auf
< 2 ppm S. Anschließend:

Entchlorung: Behandeln mit 3% Natrium bei 230°. Anschließendes Abdestillieren von 70% des eingesetzten OM-2.

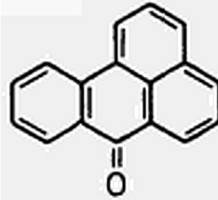
Chlorzusatz: Als 4-Chlordiphenyl, dessen Reinheit mit GC überprüft wurde. Genauigkeit der Zugabe besser als $5 \pm 0,05$ ppm Cl.

Art des Gemisches	Code	Probenherstellung	Abfüllung	Zu bestimmende Bestandteile															
				Asche	Fe	Ni	S	Cl	O	H ₂ O	Biphenyl	Phenanthren	o-Terphenyl	m-Terphenyl	p-Terphenyl	DF	HB		
<u>Metalle</u> (synthet.)	SIME	reinstes OM-2 + Fe- u. Ni-naphthenat	geschliff. Pyrexflaschen	x	x	x													
<u>Metalloide</u> (synthet.)	SIMO I	OM-2 wird 1.) desulfuriert mit - Raney-Nickel 2.) entchlort über Na-Destillation 3.) mit p-Chlor-diphenyl und Dibenzothiophen versetzt	Pyrexflaschen + 7 Amp/a 1 g für O + 5-7 Amp/ a 30 g für H ₂ O				x	x	x	x									
<u>Metalloide</u> (synthet.)	SIMO II	wie SIMO I, jedoch mit höhe- ren Gehalten an S und Cl + Benzanthron (ppm) + Fluorenon (ppm)	wie SIMO I				x	x	x	x									
<u>Organische Bestandteile</u> (synthet.)	SOR	o,p-Ø3 99,9%ig m Ø3 99,0%ig Schmelze + typ. Ø4 + HB + Biphenyl + Phenanthren	Pyrexflaschen									x	x	x	x	x	x	x	x
<u>Prakt. Radiopyrolysege- misch</u> aus BLO-4 (unbekannter Zusammen- setzung)	PRAM	- geschmolzen - homogenisiert - heiß filtriert	wie SIMO I	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Schwefelzusatz: Als Dibenzthiophen.

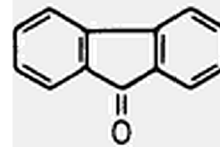
Sauerstoffzusatz: Als Benzanthron und Fluorenon.

6,95% O



Benzanthron

8,95% O



Fluorenon

Der durch diese beiden Verbindungen eingeschleppte Chlorgehalt war vernachlässigbar.

Verdünnung und Homogenisierung wie bei SIME.

Die Proben für die Wasser-*) und Sauerstoffanalyse wurden mit einer besonderen Apparatur in Ampullen sowie für die Aktivierungsanalyse in eigens dafür vorgesehene Kunststoffbehälter abgefüllt.

*)

Wie sich später zeigte, war die Entnahme der Proben SIMO I und II aus den Ampullen die Ursache von Fehlergebnissen. Eine Ringanalyse von Wasserspuren wird wahrscheinlich solange recht problematisch bleiben, wie nicht von allen Teilnehmern das genau gleiche Analysenverfahren verwendet wird.

Präparierung von SCR

Die Mischung sollte ungefähr folgende Zusammensetzung haben:

Diphenyl	1%
Phenanthren	1%
o-Terphenyl	16%
m-Terphenyl	60%
p-Terphenyl	4%
HB	20%

Die zu mischenden Einzelkomponenten hatten folgende Reinheit:

- a) Biphenyl > 99,98%
- b) Phenanthren 99,98%
0,02% unbek. Verunreingg.
- c) o-Terphenyl 99,97%
0,03% Phenanthren
- d) m-Terphenyl 99,58%
0,16% o-Terphenyl
0,26% p-Terphenyl
- e) p-Terphenyl > 99,9 %

Der HB-Anteil wurde folgendermaßen aufgebaut:

Von einer Polyphenylmischung mit 25% HB wurden alle Terphenyle und die meisten Quaterphenyle abdestilliert. Anschließend wurden die einzelnen Quaterphenyle als Reinstoffe wieder bis zur Ausgangskonzentration zugesetzt. Diese typische terphenylfreie HB-Mischung enthielt dann:

Triphenylen	0,85%
o,m-Quaterphenyl	2,70%
1,2,4-Triphenylbenzol	2,34%
1,3,5-Triphenylbenzol	2,30%
m,m-Quaterphenyl	0,67%
m,p-Quaterphenyl	1,79%
p,p-Quaterphenyl	0,99%
Höhere	88,38%

o-Ø3, m-Ø3 und die HB wurden separat geschmolzen und 15 Minuten bei 150° homogenisiert. Dann wurden nacheinander p-Ø3 und Phenanthren zugegeben. Nach weiterer Homogenisierung wurde die Temperatur auf ca. 100° gesenkt. Nach Zugabe des Biphenyls wurde bei dieser Temperatur noch 5 Minuten weiter bis zur Abfüllung homogenisiert.

II. Diskussion der Ergebnisse der Ringanalyse

In der graphischen Darstellung wird die Streuung der Ergebnisse als „Vertrauensbereich“*) q des Mittelwertes (= Breite des Querstriches) angezeigt. Der Vertrauensbereich ($\pm q$) gibt an, wie weit der Mittelwert einer Meßreihe (bei gegebener Standardabweichung) mit 95%iger Sicherheit streuen kann. Ein systematischer Fehler des Mittelwertes liegt dann vor, wenn seine Differenz zum Sollwert größer als q ist. Der Mittelwert wurde außer in Ausnahmefällen immer aus 5 Einzelmessungen bestimmt, nachdem eventuelle Ausreißer mit dem Q-Test²⁾ eliminiert worden waren.

*) Es handelt sich um einen Näherungsvertrauensbereich berechnet nach Dean u. Dixon²⁾.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß bedacht werden, daß auch die senkrechten Striche, die die Sollwerte anzeigen, eine bestimmte, unbekannte, (Streu-)Breite haben.

1.) Asche

Das Laboratorium C hat bei SIME versehentlich bei der zu niedrigen Veraschungstemperatur von 450° gearbeitet und die volle Sulfatasche gefunden. Die Streuung ist beträchtlich. Die Laboratorien A und B haben nur leichte Überbefunde zu verzeichnen. Das Laboratorium D hat nur scheinbar den richtigen Mittelwert gefunden, weil in Wirklichkeit - unter den Veraschungsbedingungen dieses Laboratoriums - eine reine Oxydasche mit einem Sollwert von 60,3 ppm gefunden werden mußte. Erstaunlich ist das hohe q des Laboratoriums B für PRAM. Offenbar führte die schwierige Veraschung der HB-reichen Probe zu dem Überbefund. Es empfiehlt sich also, die Veraschung bis zur Gewichtskonstanz zu führen.

2.) Eisen

Bei fünf Laboratorien A_{II} , A_{III} , C, E und D_{II} sind mehr oder weniger große Eichfehler für SIME zu vermuten. Laboratorium C hat in zeitlichen Abständen zwei Serien von Ergebnissen erhalten. Sechs von neun Mittelwerten haben weniger als 7% (rel.) Sollwertabweichung, was als gutes Ergebnis zu bezeichnen ist.

Beim sehr niedrigen Eisengehalt von PRAM (≈ 1 ppm) streuen vier der fünf Werte von 0,6 bis 1,3 ppm. Der kolorimetrische Wert (C) deckt sich praktisch mit dem der Atomabsorption des Laboratoriums A_{IV} .

3.) Nickel

Bei SIME ist zunächst festzustellen, daß drei Laboratorien, die nach derselben kolorimetrischen Vorschrift 5 gearbeitet haben, nicht nur Mittelwerte finden, die um 2% (rel.) voneinander abweichen, sondern auch stark unterschiedliche σ zu verzeichnen haben. Sicherste Methode scheint die Atomabsorption zu sein; für den sehr niedrigen Ni-Gehalt von PRAM ist sie offenbar die einzige ausreichend genaue. Wenn man 100% Fehler in Kauf nehmen kann, kann man sich auch noch der Kolorimetrie bedienen.

4.) Schwefel

Die Schwefelwerte von SIMO I und II lassen sich nur schwer vernünftig interpretieren:

- Bei SIMO II sind alle mit Raney-Nickel erhaltenen Werte systematisch zu niedrig; in SIMO I dagegen finden die Laboratorien E und B nahezu richtige Werte. Bei derartigen Schwankungen von einem Laboratorium zum anderen liegt der Verdacht nahe, daß es sich um ein „unvollständiges Analysenverfahren“ handelt, d.h. ein solches, bei dem wichtige Parameter entweder nicht erkannt oder ungenau beschrieben sind. Um welche es sich hier handelt, ist nicht bekannt.

- Es kann eine allgemeine Neigung der Raney-Nickel-Methode zu Unterbefunden festgestellt werden.

- Das mit der Rohrverbrennung im Sauerstoffstrom erhaltene Ergebnis ist in SIMO II das einzig richtige, in SIMO I ist es fast richtig, woraus man schließen kann, daß diese Bestimmungsmethode z.Zt. wohl die sicherste ist.
- Im ganzen gesehen ist bei dem augenblicklichen Entwicklungsstand eine Schwefelspurenanalyse offenbar nicht genauer als $\pm 20\%$ (rel.) ausführbar.

5.) Chlor

Die Ergebnisse der Chloranalyse sind für die meisten Verfahren zufriedenstellend. Bei SIMO I und II fällt auf, daß die mit dem Knallgasgebläse erhaltenen Werte der Laboratorien B und D einen beträchtlichen systematischen Fehler aufweisen. Laboratorium A hingegen scheint die gleiche Methode besser zu beherrschen. Gut liegt wieder die Rohrverbrennung im Sauerstoffstrom. Als völlig unbrauchbar erweist sich die - offenbar nicht stattfindende - Umsetzung mit Biphenyl-Natrium. Die damit erhaltenen Resultate haben keine Beziehung zum Gang der wahren Werte.

6.) Wasser

Nur die Laboratorien C und D finden in engen Grenzen (5 ppm) übereinstimmende Resultate. A und B hatten mit der Überführung des Ampulleninhaltes in das Analysengefäß Schwierigkeiten und erklären hiermit ihre Abweichungen. Um verlässliche Bedingungen zu schaffen, muß man offenbar noch größeren Aufwand treiben, als hier geschehen.

7.) Sauerstoff

Die mit den drei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate unterscheiden sich - bei z.B. hervorragender Reproduzierbarkeit der Werte des Labors C - erheblich. Interessanterweise finden alle drei die gleiche theoretische Differenz von ca. 100 ppm für SIMO II - SIMO I. Der Unterschied der Absolutwerte ist nur durch mehr oder weniger große Blindwerte zu erklären, die den Methoden noch anhaften. Welche der Methoden die richtigeren Werte liefert, wird sich erst dann zeigen können, wenn sie einmal von einer größeren Zahl von Laboratorien nachgearbeitet werden.

8.) Phenanthren, Biphenyl

Die Analysenresultate beider Bestandteile stimmen in befriedigender Weise überein, insbesondere, wenn man die Überlappung der Vertrauensbereiche berücksichtigt. Nur die Mittelwerte aus Laboratorium A haben bei Biphenyl in SOR eine leichte Sollwertabweichung.

9.) p-Terphenyl

Die Analysenresultate dieser Komponenten müssen als unbefriedigend bezeichnet werden, weil sie für SOR alle systematisch falsch sind. Für die GC-Analyse auf organischen Säulen könnte das daran liegen, daß die Trennung m/p-Terphenyl unvollständig ist, was sich auf das in wesentlich geringerer Menge vorliegende p-Isomer prozentual am ungünstigsten auswirken muß, vor allem weil die Trennung von Analyse zu Analyse etwas schwankt. Die Laboratorien D und E hatten

ihre Instrumente vermutlich auf OMP-Gemischen mit über 20% p-Terphenyl geeicht, was eine Erklärung für die auffallend große Sollwertabweichung sein könnte. Laboratorium D benutzte eine Trennsäule mit einem anorganischen Salz. Man hat also offenbar nur die Wahl, ob man mittelmäßige p-Terphenylwerte von organischen Trennphasen mit unvollständiger und zeitlich variabler Auflösung des m/p-Terphenylpaares oder von anorganischen Säulenfüllungen mit vollständiger Trennung des Paares aber schlechter Allgemeinreproduzierbarkeit erhalten will.

o-/m-Terphenyl

Laboratorium D hat für m-Ø3 in SOR eine größere Sollwertabweichung. Eichfehler? Laboratorium B hat die Terphenyle vermutlich nach der 100%-Methode ausgewertet und mit einem falschen Ergebnis einer Hauptkomponente auch die Resultate der anderen Komponenten verfälscht (o-Ø3 zu hoch, m-Ø3 zu tief). Derselbe Eichfehler macht sich dann auch bei PRAM bemerkbar.

Es fällt auf, daß die Werte des Laboratoriums D, das - wie schon gesagt - mit innerem Standard auf einer anorganischen Säule temperaturprogrammiert chromatographierte^{*)}, allgemein stärker streuen als die der anderen Laboratorien, wo organische Säulenfüllungen verwendet werden.

^{*)} Säule 7 m; 1/4 Zoll Ø; Füllung: 10% K₂CO₃ auf 35/80 Chromsorb P. Temperaturprogrammierung: 250-330°C.

HB; DP

Die Ergebnisse der Laboratorien A, B, C, E zeigen, daß auch der DP-Gehalt (durch Differenzbildung) ausreichend genau bestimmt werden kann. Dies ist naturgemäß dort nicht möglich, wo die Terphenylwerte selbst schon einen größeren Fehler aufweisen, wie z.B. bei Laboratorium D.

Die HB-Analysen zeigen eindeutig die Überlegenheit der Mikro- über die Makrodestillationsmethode bezüglich der Richtigkeit des Ergebnisses.

Im ganzen gesehen können die Ergebnisse dieser Ringanalyse als gut bezeichnet werden. Der Fortschritt gegenüber 1962 ist offensichtlich. Ob dies auf die Verbesserung der Probenvorbereitung oder der Analysenmethodik zurückzuführen ist, bleibe dahingestellt.

S I M E

ASCHEN (ppm) Sollwert: 60,3 ppm

Lab. Best.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	81	87,9	83,9	156,9	69	-
2	78	81,6	73,3	158,8	72	-
3	81	76,6	80,8	157,4	73	-
4	80	90,9	73,9	126,2 A	74	-
5	81	89,3	75,2	165,2	74	-
\bar{x}	80	85,3	76,8	159,5	72	-

EISEN (ppm) Sollwert: 35,1 ppm

Lab. Best.	I	A		B	C		D		E
		II	III		I	II	I	II	
1	35	33,0	34	37,6	30,6	30,7	34,2	38	25,7
2	34	33,4	34	34,7	28,4	32,6	34,0	37	31,2
3	35	33,8	33	35,9	28,4	31,4	33,6	36	25,1
4	35	33,6	33	37,5	28,6	32,8	34,6	37	28,4
5	35	33,0	33	33,3	30,4	33,8	34,6	37	30,9
\bar{x}	35	33,4	33	36,3	29,3	32,9	36,1 34,5	37	28,2

NICKEL (ppm) Sollwert: 8,0 ppm

Lab. Best.	I	A				B	C	D	E
		II	III	IV					
1	8,4	8,2	8,0	10	4,5	6,6	-	7,3	
2	8,1	8,3	8,0	9	5,4	8,0	-	7,0	
3	8,6	8,5	8,0	9	8,1	8,0	-	7,0	
4	8,4	7,9	8,2	10	8,5	7,9	-	6,8	
5	8,4	8,0	8,0	10	7,3	6,2	-	7,7	
\bar{x}	8,4	8,2	8,0	9,6	6,6	7,3	-	7,1	

Tab. 13a

S I M O I

SCHWEFEL (ppm) Sollwert: 20.4 ppm

Lab. Best.	A			B	C			D	E
	I	II	III		I	II	III		
1	15,5	20		19	16,1	22,5	24,0	-	19,8
2	16,0	14		20	16,8	23,0	22,8	-	19,6
3	15,0	14		20	16,8	22,8	27,2	-	19,4
4	15,2	15		-	16,6	20,4	25,2	-	20,0
5	15,8	15		-	19,3	22,7	24,4	-	19,6
\bar{x}	15,5	16		20	17,1	22,3	24,7	-	19,7

CHLOR (ppm) Sollwert: 5,3 ppm

Lab. Best.	A			B		C		D	E
	I	II	III	I	II	I	II		
1	5,0	6	5,8	5,0	3,1	5,1	5,0	4,34	< 2
2	5,8	6	5,6	4,5	2,0	6,0	5,1	4,32	< 2
3	5,2	5	6,2	4,4	2,7	5,7	5,1	4,32	< 2
4	5,5	5	5,6	4,7	4,6	5,5	5,0	4,31	< 2
5	5,2	5	-	5,5	3,8	5,1	4,9	4,32	< 2
\bar{x}	5,3	5,4	5,8	4,8	3,2	5,5	5,0	4,32	< 2

SAUERSTOFF (ppm) Sollwert: -

Lab. Best.	A		B	C		D	E
	I	II		I	II		
1	90	39	-	229	227	-	-
2	90	54	-	226	230	-	-
3	95	0	-	226	226	-	-
4	90	15	-	239	236	-	-
5	90	0	-	238	234	-	-
	100	19					
	100						
\bar{x}	93,5	21	-	231	231	-	-

WASSER (ppm) Sollwert: -

Lab. Best.	A		B	C	D	E
	I	II				
1	41	41	23	6,7	-	-
2	33	38	42	7,6	11	26
3	29	26	15,1	6,7	2	25
4	32	40	39,0	7,0	6	12
5	32	18	42,5	8,0	6	12
\bar{x}	33	34	32,3	7,2	6	18,7

Tab. 13b

S I M O II

SCHWELFEL (ppm) Sollwert: 70,4 ppm

Lab. Best.	A			B	C			D	E
	I	II	III		I	II	III		
1	61,8	63		64	59,4	71,7	71,6	-	52
2	62,0	61		64	62,0	60,2	69,4	-	70
3	59,2	62		65	63,9	69,6	70,0	-	68
4	60,4	61		-	68,8	73,7	74,4	-	60
5	60,0	60		-	55,6	68,5	72,4	-	57
\bar{x}	60,7	61		64	61,9	69,9	71,6	-	60,6

CHLOR (ppm) Sollwert: 20,2 ppm

Lab. Best.	A			B		C		D	E
	I	II	III	I	II	I	II		
1	23,5	25	20,4	16	12,8	16,5	17,3	16,3	< 2
2	20,2	23	23,5	19	17,4	19,5	16,5	16,6	< 2
3	21,5	24	23,6	19	14	19,8	18,0	16,0	< 2
4	20,0	24	20,5	17	13,5	17,7	17,7	16,0	< 2
5	20,0	23	23,3	17	11,1	18,0	18,6	16,3	< 2
\bar{x}	21,0	24	22,3	17,6	13,8	18,3	17,6	16,3	< 2

SAUERSTOFF (ppm) Sollwert:

Lab. Best.	A		B	C ^{*)}		D	E	
	I	II		I	II			
1	190	102	-	352	349	-	-	*) Doppelbestim.
2	220	125	-	352	350	-	-	
3	190	130	-	354	353	-	-	
4	210	130	-	355	358	-	-	
5	210	132	-	352	356	-	-	
\bar{x}	220							
	206	129	-	353	353	-	-	

WASSER (ppm) Sollwert:

Lab. Best.	A		B	C	D	E
	I	II				
1	25	27	(52)	10,3	4	7,3
2	30	33	(20)	11,3	10	5,0
3	28	24		11,3	3	5,0
4	29	28		10,2	7	
5	24	24		11,1	19	
\bar{x}	27	27		10,8	9,0	6,4

Tab. 13c

S O R

BIPHENYL (%) Sollwert: 1,5%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	1,6	1,61	1,53	1,04	1,54
2	1,6	1,38	1,62	1,61	1,49
3	1,8	1,52	1,45	1,35	1,51
4	1,7	1,65	1,50	1,56	1,74
5	1,7	1,30	1,53	1,34	1,58
\bar{x}	1,68	1,49	1,53	1,38	1,57

PHENANTHREN (%) Sollwert: 0,8%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	0,95	0,80	-	0,92	0,90
2	0,80	0,70	-	0,78	0,90
3	1,05	0,79	-	0,45	0,54
4	0,90	0,81	-	0,72	1,32
5	0,90	0,79	-	0,92	0,67
\bar{x}	0,92	0,78	-	0,76	0,87

o-TERPHENYL (%) Sollwert: 16,1%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	16,2	17,75	16,81	16,2	16,6
2	16,0	16,45	17,16	16,4	16,1
3	16,4	17,93	16,67	15,2	15,7
4	16,0	17,83	16,86	15,5	17,2
5	16,7	16,91	17,36	16,4	18,6
\bar{x}	16,14	17,37	16,17	15,9	16,8

m-TERPHENYL (%) Sollwert: 59,7%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	60,9	57,76	60,42	64,7	62,8
2	60,2	59,22	61,78	67,5	60,7
3	59,3	56,89	59,11	61,5	60,7
4	60,0	57,29	60,43	61,8	61,3
5	59,8	58,38	61,62	71,0	60,3
\bar{x}	60,04	57,91	60,67	65,3	61,2

Tab. 13d

S O R

p-TERPHENYL (%) Sollwert: 4,2%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	5,1	4,63	4,79	2,95	1,75
2	4,6	4,55	4,44	2,98	2,26
3	4,6	4,92	4,44	2,87	2,20
4	4,7	4,62	4,32	2,67	1,90
\sum	5,0	4,73	4,47	3,30	2,84
\bar{x}	4,8	4,69	4,49	2,95	2,19

DP (%) Sollwert: 18,5%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	16,2	18,25	16,45	15,1	16,4
2	17,6	18,40	15,00	11,5	18,6
3	17,9	18,74	18,33	19,1	19,4
4	17,6	18,61	16,89	18,5	16,5
\sum	17,4	18,68	15,02	6,7	16,0
\bar{x}	17,34	18,54	16,34	14,2	17,4

HB (%) Sollwert: 17,7%

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	17,6	17,45	17,44	13,9	12,3
2	17,6	17,70	16,97	14,4	12,8
3	17,5	17,95	17,70	14,0	17,5
4	17,2	17,80	17,66	15,1	12,7
5	17,6	17,89	17,25	14,3	12,8
					12,6
\bar{x}	17,5	17,76	17,40	14,3	12,1
					12,5

Tab. 13e

P R A M

ASCHE (ppm)

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	4	21,9	5,6	4	-
2	5	18,7	6,4	5	-
3	5	24,4	1,2	6	-
4	6	13,8	1,0	5	-
$\bar{5}$	5	32,5	1,0	6	-
x	5	22,3	3,04	5	-

EISEN (ppm)

Lab. Best.	A		B	C	D		E
	I	II			I	II	
1	1,2	< 1	2,37	1,2	0,53	< 1,0	0,55
2	1,1	≤ 1	1,67	1,3	0,76	1,0	0,55
3	1,2	< 1	2,59	1,3	0,24	1,0	0,58
4	1,1	≤ 1	1,86	1,3	0,56	< 1,0	0,59
5	1,0	< 1	2,07	1,2	0,88	< 1,0	0,57
\bar{x}	1,1	≤ 1	2,11	1,26	0,76	< 1,0	0,57

NICKEL (ppm)

Lab. Best.	A		B	C	D	E
	I	II				
1	0,14	< 2	< 0,09	0,3	-	< 0,1
2	0,14	≤ 2	< 0,12	0,2	-	< 0,1
3	0,12	≤ 2	< 0,25	0,2	-	< 0,1
4	0,12	≤ 2	< 1,03	0,3	-	< 0,1
$\bar{5}$	0,12	≤ 2	< 0,29	0,1	-	< 0,1
x	0,13	≤ 2	?	0,22	-	< 0,1

SCHWEFEL (ppm)

Lab. Best.	A		B	C			D	E
	I	II		I	II	III		
1	87,4	97	82	56,8	103	105,4	-	84
2	83,0	93	83	67,5	103	103,4	-	98
3	86,1	95	85	48,6	104	100,4	-	93
4	90,0		76	60,1	104	104,6	-	90
5	83,5		84	58,2	106,5	109,8	-	85
	83,2							86
\bar{x}	85,5	95	82	58,2	104,1	104,7	-	95
								90,1

Tab. 13f

P R A M

CHLOR (ppm)

Lab. Best.	A			B		C		D	E
	I	II	III	I	II	I	II		
1	1,3	≤ 2	0,72	1,12	1,72	0,8	0,5	0,67	4,0
2	1,1	< 2	0,70	1,04	1,07	1,1	0,5	0,61	2,7
3	1,1	< 2	0,90	1,03	2,12	1,0	0,5	0,65	2,7
4	1,4		0,88	0,91	1,95	0,9	1,1	0,63	2,7
5	1,1		0,74	1,03	1,86	1,1	0,7	0,63	2,7
\bar{x}	1,2	≤ 2	0,79	1,03	1,74	1,1	0,7	0,64	2,9

SAUERSTOFF (ppm)

Lab. Best.	A		B	C ^{*)}		D	E	
	I	II		I	II			
1	250	146	-	401	404	-	-	*) Doppelbestim.
2	280	146	-	400	404	-	-	
3	260	140	-	400	399	-	-	
4	270	158	-	399	397	-	-	
5	270	167	-	402	395	-	-	
\bar{x}	290							
\bar{x}	270	151	-	400	400	-	-	

WASSER (ppm)

Lab. Best.	A	B	C	D	E
1	-	97	8,7	7	80
2	-	97	8,3	8	115
3	-		8,8	9	98
4	-		8,6	13	
5	-		9,0	7	
\bar{x}	-	97	8,7	8	
\bar{x}	-	97	8,7	7	97,7

Tab. 13g

P R A M

BIPHENYL (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	0,4	0,52	0,47	0,39	0,51	0,43
2	0,4	0,45	0,49	0,41	0,50	0,56
3	0,5	0,44	0,48	0,37	0,64	0,38
4	0,3	0,41	0,49	0,38	0,53	0,45
5	0,4	0,48	0,46	0,39	0,40	0,49
\bar{x}	0,4	0,46	0,48	0,39	0,52	0,46

PHENANTHREN (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	0,60	0,41	0,39	-	0,17	0,35
2	0,60	0,45	0,39	-	0,21	0,41
3	0,60	0,43	0,39	-	0,30	0,60
4	0,60	0,41	0,38	-	0,33	0,42
5	0,60	0,39	0,37	-	0,23	0,45
\bar{x}	0,60	0,42	0,38	-	0,25	0,45

o-TERPHENYL (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	15,5	19,03	17,53	15,60	15,8	15,6
2	15,4	17,39	18,53	15,59	15,7	15,6
3	15,8	17,49	19,30	15,11	17,5	15,7
4	15,5	16,44	17,61	15,37	15,7	15,2
5	15,2	15,91	17,30	14,97	16,0	16,1
\bar{x}	15,48	17,25	18,17	15,33	16,1	15,6

m-TERPHENYL (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	48,1	47,73	49,49	50,98	52,3	51,9
2	48,6	49,95	48,59	50,63	49,4	50,2
3	48,6	49,45	47,56	48,58	51,7	50,2
4	49,1	50,59	49,80	49,18	57,5	48,6
5	49,7	51,71	49,72	48,88	54,0	52,8
\bar{x}	48,82	49,89	49,03	49,63	53,0	50,7

Tab. 13h

P R A M

p-TERPHENYL (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	2,8	3,51	3,52	3,00	1,87	2,64
2	2,7	3,03	3,48	2,87	1,92	2,18
3	2,6	3,18	3,49	2,93	2,16	2,20
4	2,7	3,18	3,25	2,91	2,06	1,64
5	2,7	2,93	3,17	2,79	1,96	2,47
\bar{x}	2,7	3,17	3,38	2,90	1,99	2,23

DP (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	33,2	29,21	28,99	30,13	29,52	29,1
2	32,9	29,18	28,91	30,50	32,48	31,0
3	32,5	29,44	29,17	33,01	28,00	30,9
4	32,4	29,38	28,95	32,16	24,21	33,7
5	32,0	28,97	28,75	32,97	27,64	27,7
\bar{x}	32,6	29,24	28,93	31,75	28,37	30,5

HB (%)

Best. \ Lab.	A	B		C	D	E
		I	II			
1	27,66	28,80	28,60	26,55	25,7	24,4
2	27,82	28,73	28,52	27,80	25,7	24,8
3	27,08	29,01	28,78	27,54	24,7	24,5
4	27,25	28,97	28,47	27,08	25,7	24,7
5	27,05	28,58	28,38	26,81	27,0	24,5
\bar{x}	27,37	28,82	28,55	27,16	25,8	24,6

Tab. 13i

SIMO I

Cl

SIMO II

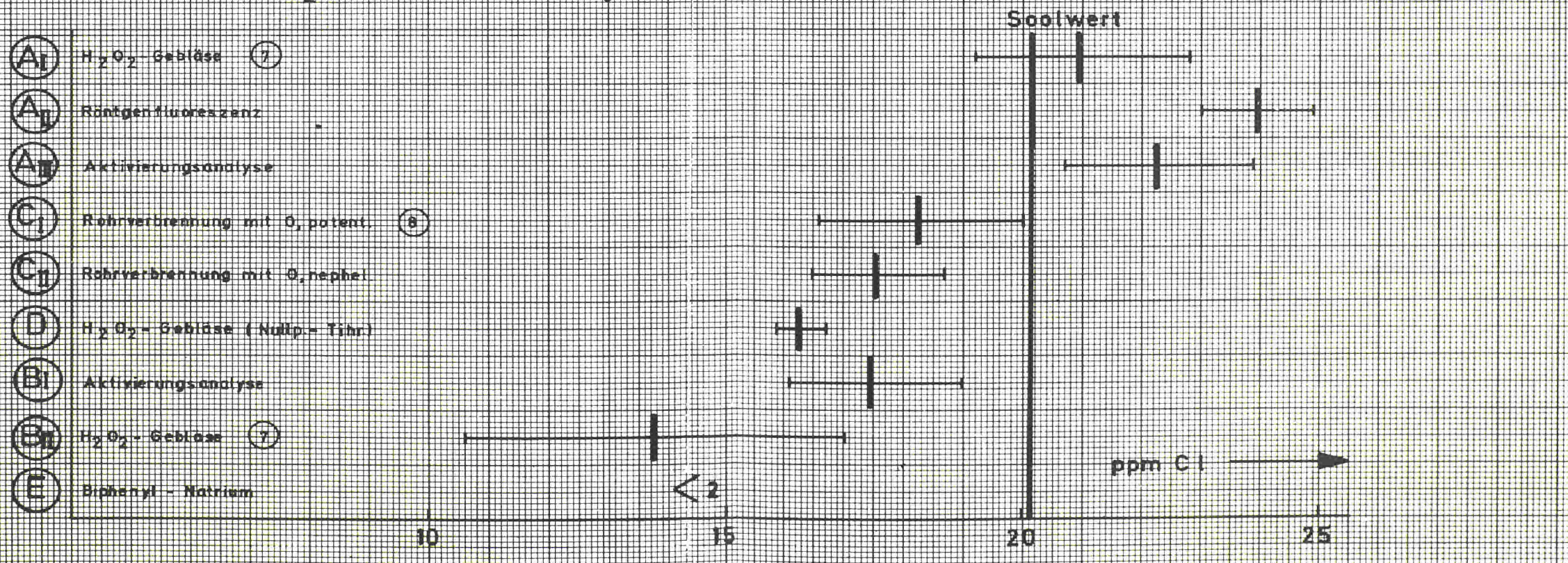
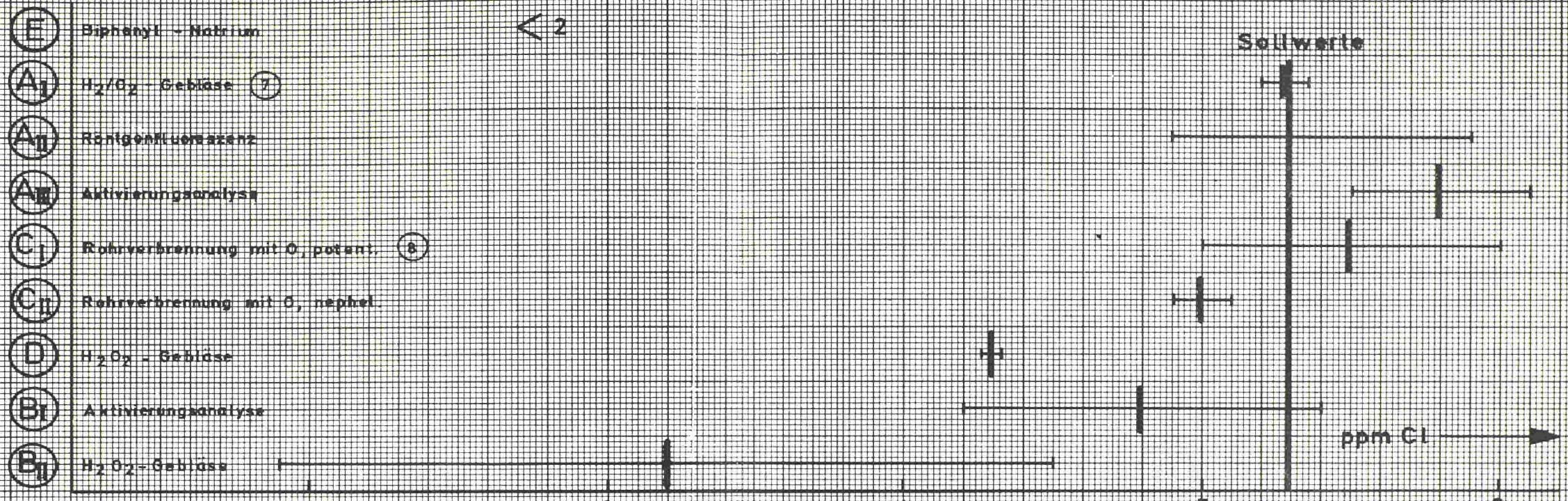


Abb. 5e

Kühlmittelspezifizierung (1967)

OM-2

A. Hauptbestandteile

Ø-2	≤ 1%
o-Ø-3	15-25%
m-Ø-3	70-80%
p-Ø-3	< 5%
Phenanthren	< 1%

B. Spurenverunreinigungen

Cl	≤ 5	ppm
S	≤ 30	ppm
H ₂ O	≤ 100	ppm
O	-	
Asche	≤ 5	ppm
Mn	≤ 0,1	ppm
Na	≤ 0,2	ppm
P	≤ 10	ppm
Fe	≤ 2	ppm
Co	≤ 0,1	ppm
Ni	≤ 0,2	ppm

C. Physikalische Konstanten

Schmelzbeginn	60-65°
Schmelzende	< 90°
Siedepunkt (760 Torr)	355+15°
Flammpunkt	>150°
Selbstentzündungspunkt	>500°
Dichte (120°)	1,02 ± 0,2 g/cm ³
Kin. Viskosität (120°)	≤ 3 cst.
Dampfdruck (420°)	≈ 3 ata

Danksagung

Bei der Ausführung der Vertragsarbeiten haben folgende Damen und Herren mitgearbeitet:

bei Progil:	Butré	Lombré
	Chaudet	Mounier
	Giolito	Steinmuller
	Houllier	Normand
bei Bayer:	R.Fauss	G.Ortner
	J.Keller	K.Wrabetz
	H.Mauss	H.Rickert
	J.Monar	
bei Euratom:	J.Collin	M.T.van der Venne
	F.Girardi	B.Versino
	A.Klose	G.Vos
	H.Laurent	F.Geiss
	G.Serrini	

Dank schulde ich Herrn G.Serrini, der ältere und neueste Ergebnisse, die unmittelbar mit diesem Vertrag in Zusammenhang standen, zur Abrundung beigesteuert hat. Ich verdanke ihm auch wertvolle Diskussionsbeiträge zur Beurteilung von Methoden und Ergebnissen.

Besonders verpflichtet bin ich Herrn Klose, der das Manuskript kritisch überarbeitet hat.

Literaturverzeichnis

- 1) R.C.Shepard u. R.T.Keen in „Organic Coolant Summary Report“, IDO-11401, R.F.Makens, Editor, 1964; S.395
- 2) R.Kaiser, Chromatographie in der Gasphase, Bd.IV, Bibliograph.Institut, Mannheim, 1965, S.47
- 3) H.Kaiser, Z.Anal.Chem. 216, 80 (1966)
- 4) G.Serrini u. W.Wecking, EUR 3073 i, (1966)
- 5) L.Ducret, Anal.Chim.Acta 17, 213 (1957)
- 6) R.B.Stewart, R.W.Jones, S.Elchuk u. G.G.Smith, AECL-2137 (1965)
- 7) G.Serrini u. W.Wecking, EUR 2952 i (1966)
- 8) F.Girardi, J.Pauly u. E.Sabbioni, EUR 2290 f (1965)
- 9) G.Kainz u. F.Scheidl, Microchim.Acta (1966), 624
- 10) P.Gouverneur u. M.A.Schreuders u. P.N.Degens jun., Anal.Chim.Acta 5, 293 (1951)
- 11) C.F.Meade, D.A.Keyworth, V.T.Brand u. J.R.Deering, Anal.Chem. 39, 512 (1967)
- 12) R.I.Sullivan u. W.M.Bowe, NAA-SR-TDR 10902 (1965)
- 13) G.R.Matteau u. R.W.Ashley, AECL 2164 (1965)
- 14) R.Veneroni u. R.Friesen, EUR 2159 e (1964)
- 15) G.Serrini u. W.Leyendecker, EUR in Vorbereitung
- 16) F.Geiss u. G.Glantin, Chromatographia 1, 113 (1968)
- 17) R.T.Keen, R.A.Baxter, L.J.Miller, R.C.Shepard u. M.A.Rotherau, NAA-SH-4356 (1961)
- 18) B.Versino, F.Geiss, J.A.M.Poelman u. H.Vissers, EUR 3291 i

E. Anhang

Die einzelnen Analysenvorschriften

(im Text mit ○ gekennzeichnet)

Détermination des Cendres

Objet et Domaine d'Application

Le présent document a pour objet la description d'une méthode de détermination des cendres correspondant aux impuretés minérales contenues dans un liquide organique.

Principe

Evaporation du fluide organique suivie d'une calcination sulfurique. Détermination gravimétrique.

Appareillage

- Capsule de platine de capacité 60 cm³ environ de 7 cm de diamètre.
- Plaque chauffante antidéflagrante thermostatée dont la température peut atteindre 400°C.
- Four à moufle réglé à 650°C.
- Trébuchet à 0,01 g près.
- Balance analytique au 1/50 de mg.
- Pipette de 1 cm³ à 1% près.
- Appareillage courant de laboratoire.

Réactifs

- Acide sulfurique Prolabo RP d = 1,83 teneur en fer
 < 1 ppm
- Acide chlorhydrique Prolabo RP 6 N teneur en fer
 < 0,5 ppm

Mode opératoire

- Prise d'essai: 50 g au cg près.
- Nettoyer la capsule en platine avec HCl 6 N porté 15' à ébullition, rincer à l'eau bidistillée. Sècher. Porter 15 minutes en four à moufle à 650°C.
- Placer pendant 30 minutes en dessiccateur.
- Peser la capsule vide au 1/50 mg.
- Peser au 0,01 g près, les polyphényles fondus homogénéisés dans la capsule.
- Evaporer les polyphényles sur plaque chauffante en élevant progressivement la température à 400°C. La vitesse d'évaporation est de l'ordre de 10 cm³ h⁻¹; elle dépend de la concentration en HBR du produit à doser. La durée de l'évaporation varie de 4 à 6 heures.
- Au résidu goudronneux, après refroidissement ajouter 1 cm³ de H₂SO₄.
- Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à disparition complète des fumées blanches.
- Calciner à 650°C pendant 1 h 1/2 à 2 h.
- Placer la capsule pendant 1/2 h en dessiccateur.
- Peser sur la balance analytique.

Résultats

Soit M en gramme le poids de polyphényles à doser,
m en milligramme le poids de résidu final
dans la capsule.

Calculer les cendres.

$$\text{cendres ppm} = \frac{m}{M} \times 10^3$$

Limite de détection (Nachweisgrenze) x = 0,19 mg

c = 3,8 ppm (pesée 50 g)

c = 1,9 " (" 100 g)

Remarques

1.) Pour un échantillon à haute teneur en HB il faut répéter la calcination jusqu'à poids constant.

2.) Si l'on ne désire pas reprendre les cendres pour le dosage du fer, il suffit de nettoyer la capsule comme il est indiqué plus haut.

3.) Dans le cas de teneur élevée en cendres, il est recommandé d'effectuer une fusion alcaline de façon à nettoyer complètement la capsule.

Durée totale

8 heures.

Bestimmung der Äsche beivermindertem Druck in Terphenyl1. Grundlage der Methode

Das Terphenyl wird bei 120-160° und einem Druck von ca. 0,1 - 0,5 Torr in einer Sublimationsapparatur aus einer auf 0,01 mg genau gewogenen Platinschale abdestilliert, der Destillationsrückstand mit 1 ml dest.konz. Schwefelsäure befeuchtet und bei 650° bis zur Gewichtskonstanz verascht.

2. Apparatur

Sublimationsapparatur (siehe Skizze).

3. Reagenzien

Aus Quarzgefäßen dest.konz. H_2SO_4 (D = 1,84), Eisengehalt $\leq 0,1$ ppm Fe.

4. Ausführung der Bestimmung

Eine bei 600° 0,5 Std. geglühte und im Exsikkator erkaltete Platinschale (Höhe = 3,0 cm, Durchmesser \approx 7,0 cm, Gewicht ca. 32 g) wird auf einer Semimikrowaage auf 0,01 mg genau gewogen (Gewicht = a g). Danach werden in die Platinschale $100,0 \pm 0,1$ g (= E g) Terphenyl eingewogen und das Terphenyl in der Sublimationsapparatur (siehe Skizze) bei einer Glasinnenwandtemperatur von 120-160° und einem Druck von 0,1-0,5 Torr abdestilliert (Zeit ca. 3 Std.). Die Sublimationsapparatur ist während der

Destillation ein wenig geneigt, so daß das abdestillierte Terphenyl abfließen kann. Nachdem die organischen Substanzen abdestilliert oder sublimiert sind, wird das Vakuum langsam aufgehoben. Die Platinschale wird aus der Sublimationsapparatur genommen, der Destillations- oder Sublimationsrückstand mit 1 ml dest.konz. Schwefelsäure ($D = 1,84$) befeuchtet und anschließend bei 650°C in einem elektrisch geheizten Veraschungsofen geglüht (Zeit ca. 0,5 Std.). Die Platinschale wird in einem mit Blaugel gefüllten Exsikkator erkalten gelassen (Zeit ca. 0,25 Std.) und auf der Semimikrowaage ausgewogen (Gewicht = b g). Zur Einstellung eines konstanten Gewichtes muß ca. 10 Minuten gewartet werden, bis die erkaltete Platinschale sich mit einem Feuchtigkeitsfilm überzogen hat.

$$(b - a) = c \text{ g Sulfat-Asche}$$

5. Berechnung

$$\frac{c}{E} \cdot 100 = A\% \text{ Sulfat-Asche, bei } 650^{\circ}\text{C} \text{ und Vorveraschung} \\ \text{bei ca. } 160^{\circ}\text{C}/0,1 \text{ Torr.}$$

6. Dauer der Analyse

ca. 5 Stunden.

7. Nachweisgrenze

$$\begin{aligned} \underline{x} &= 0,19 \text{ mg} \\ \underline{c} &= 3,8 \text{ ppm für } 50 \text{ g Einwaage} \\ \underline{c} &= 1,9 \text{ " " } 100 \text{ g " } \end{aligned}$$

3. Anmerkung

Die Platinschale wird, wenn ihre S-Asche nicht nach der Vorschrift Le 65, 073/400/3; 165/020/11 zur Bestimmung des Eisens weiterverarbeitet wird, wie folgt gereinigt. In die Platinschale werden einige Milliliter ca. 6 n-Salzsäure pipettiert. Sie wird 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und mit dest. Wasser ausgespült. Der Vorgang wird wiederholt. Zur Unterstützung des Ausspülens kann ein Gummifähnchen benützt werden.

Daten der Vakuumsublimationsapparatur

I. Daten der Glasteile der Sublimationsapparatur

Teil 1: Länge = 600 mm, \emptyset = 100 mm, Kernschliff NS
12 \triangle 75 mm \emptyset

Teil 2: Länge = 200 mm, Hülsenschliff NS 12, Kernschliff
NS 9 \triangle 50 mm unterster \emptyset , \emptyset des inneren Glas-
rohres ca. 15 mm

Teil 3: Höhe = 200 mm, \emptyset ca. 70 mm, Hülsenschliff NS 9

II. Daten des elektr. geheizten Ofens.

und
IIa Heizleistung: 15 KW, 220 V, 6,8 A

Teil 4: Kontaktthermometer 0-350°r

Teil 5: Isolierung bestehend aus Schlackenwolle

Teil 6: Heizrohre = 2 Backerrohre a 750 W, 3 m lang,
Eisen. Die Backerrohre sind spiralförmig,
parallel auf der Länge gewickelt und werden
durch einen Korb gehalten.

Teil 7: Länge des Heizofens = 400 mm

Teil 8: Innerer Durchmesser = 105 mm

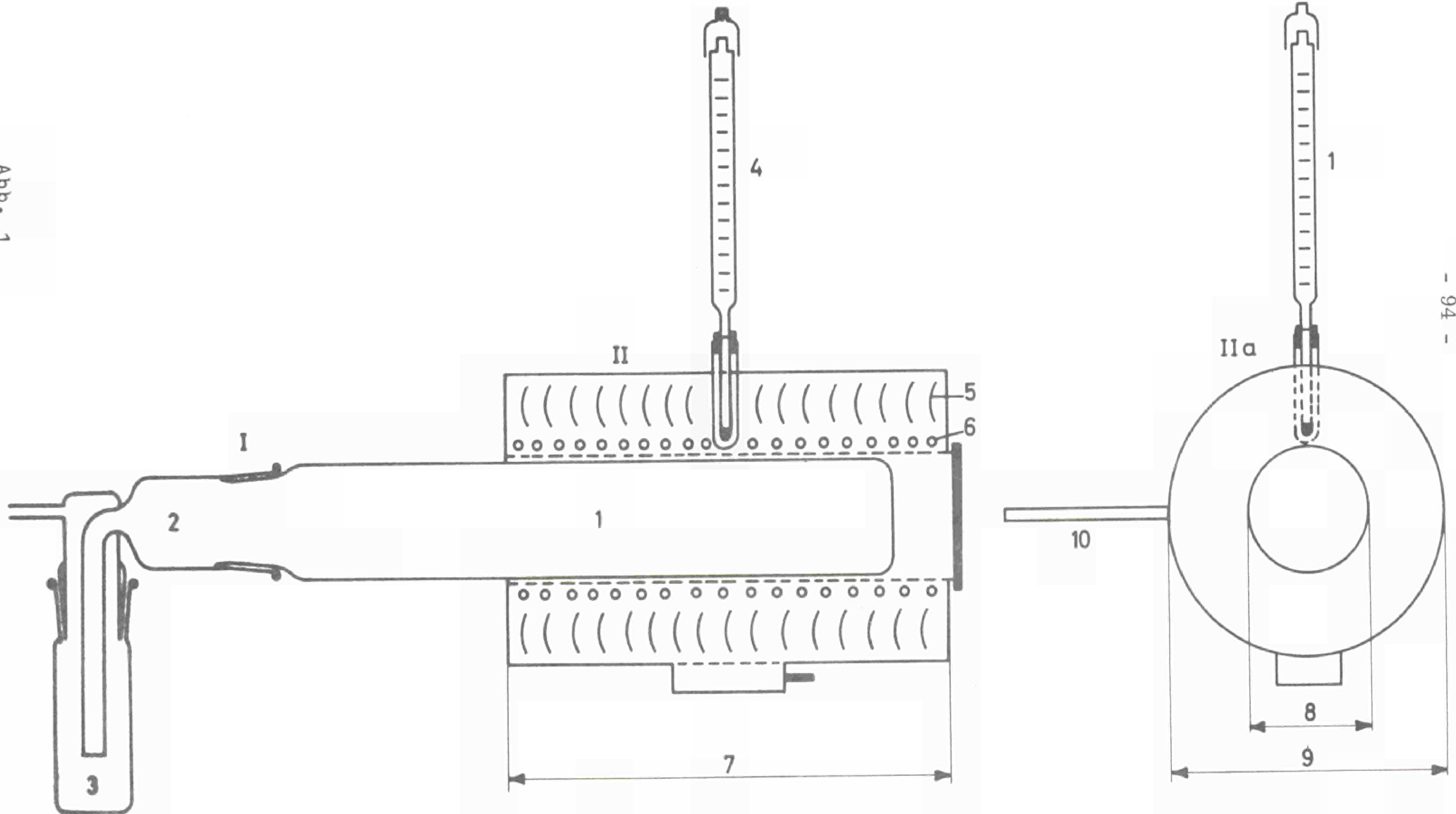
Teil 9: Gesamtdurchmesser = 250 mm

Teil 10: Stativstange

VAKUUMSUBLIMATIONSAPPARATUR

(Maßstab ca. 1:5)

Abb. 1



SPECTROGRAPHIC METHOD FOR TRACE METALLIC ELEMENTS IN ORGANIC COOLANTS

SUMMARY

1. PRINCIPLE

Organic samples are reduced to their trace metals content by distilling the sample in the presence of magnesium oxide. The residue is taken and analyzed by the carrier distillation method using gallium oxide as a carrier.

2. APPARATUS AND REAGENTS

- Hilger Large Quartz Spectrograph, Littrow type, E 492.
- Jarrell-Ash Varisource Unit.
- Jarrell-Ash Photoprocessor.
- Comparator-densitometer Hilger-Jaco, console type.
- Amalgamator Wig-L-Bug.
- Crystallizing dishes.
- Porcelain crucibles.
- Muffle furnace.
- Ultra-Carbon graphite electrodes.
- Kodak S.A. 1 plates.
- Iron oxide, specpure J.M.
- Nickel oxide, specpure J.M.
- Gallium oxide, specpure J.M.
- Magnesium oxide, specpure J.M.

3. PROCEDURE

3.1. Sample preparation.

The sample is warmed to a liquid consistency, stirred and poured into a tared crucible of porcelain. Aliquots of 40 grams or more are desirable. The crucibles are placed in large evaporating dishes and covered with filter pad material. After the low boiler is distilled off, the heating is continued until the sample reaches apparent dryness. The crucible is next heated under a burner until the mass is reduced to a char. Then the sample is ignited to 700°C in a muffle furnace for two hours.

3.2. Spectrographic method.

The residue of MgO with the impurities is transferred to an agata mortar grinded and mixed with 5% of gallium oxide, using and amalgamator Wig-L-Bug.

Graphite electrodes: Scribner type
Weight of sample: 50 mg
D.C. arc current: 10 amperes
Exposure time: 30 seconds

.../

On the same plate the spectra of the sample and the synthetic standards are photographed.

After development, fixing and washing, the plates are checked in the densitometer, using the gallium as an internal standard.

Bestimmung des Eisens in Terphenyl

(Kolorimetrisch mit 2,2'-Dipyridyl)

1. Grundlage der Methode

Die nach der Veraschung und Mineralisierung mit konz. Schwefelsäure erhaltene Sulfat-Asche des Terphenyls wird mit Salzsäure und Wasser gelöst, das vorliegende dreiwertige Eisen mit Hydroxylaminhydrochlorid zu zweiwertigem Eisen reduziert, mit 2,2'-Dipyridyl versetzt und die Lösung auf einen pH von ca. 5,3 abgepuffert. Danach wird die Lösung in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt und die Extinktion der roten Farbe des Eisen-(II)-dipyridyl-Komplexes in einem geeigneten Photometer mit einem Filter maximaler Durchlässigkeit im Bereich von 520-530 nm gegen den Reagenzienblindwert gemessen.

2. Apparaturen

Photometer, z.B.: Elko II (Zeiss, Oberkochen/Württemberg)
p_H-Meter, z.B.: Knick-Meßverstärker mit Titrierzusatz
(Berlin-Zehlendorf)
HTA-Glaselektrode (Schott, Mainz)
Laborgeräte üblicher Art.

3. Reagenzien

Konz. Salzsäure ($d_4^{20} = 1,125$), Eisengehalt $\leq 0,5$ ppm Fe

6 n-Salzsäure ($d_4^{20} = 1,10$), Eisengehalt $\leq 0,5$ ppm Fe

10%ige Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung; 10 g Hydroxylaminhydrochlorid ($\text{[NH}_3\text{OH]Cl}$), Eisengehalt ≤ 5 ppm Fe werden in 70 ml dest. Wasser gelöst.

ca. 50%ige Natrium-Ammoniumacetat-Pufferlösung: 500 g Natriumacetat ($\text{NaOOCCH}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), Eisengehalt ≤ 5 ppm Fe und 500 g Ammoniumacetat ($\text{NH}_4\text{OOCCH}_3$), Eisengehalt ≤ 5 ppm Fe werden in 1000 ml dest. Wasser gelöst.
25%iges Ammoniak ($d_{40}^{20} = 0,91$), Eisengehalt $\leq 0,05$ ppm Fe
0,2%ige 2,2'-Dipyridyl-Lösung: 0,2 g 2,2'-Dipyridyl werden in 100 ml dest. Wasser gelöst.
Eisenoxid nach Brandt.

Die Reagenzien stammen von den Firmen: Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Merck AG, Darmstadt; Riedel de Haen, Seelze Hannover.

4. Aufstellung der Eichkurve oder Berechnung des Eichfaktors

a) Herstellung der Eichlösungen

$0,7148 \pm 0,1$ mg Fe_2O_3 , Eisen-(III)-oxid nach Brandt ($\triangleq 0,500$ g Eisen) werden in einem 200 ml Becherglas mit 50 ml konz. HCl ($D = 1,125$) und 25 ml dest. H_2O mit kleiner Flamme bis zur Lösung des Eisens, ohne daß die Lösung zum Kochen kommt, erwärmt (ca. $\frac{1}{4}$ Std.). Die Lösung wird mit dest. Wasser in einen 1000 ml Meßkolben übergespült und mit dest. Wasser aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung I enthält 0,5 mg Eisen. 50 ml der Lösung I werden im Meßkolben mit dest. Wasser auf 500 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung II enthält 0,05 mg Eisen. 20 ml der Lösung I werden mit dest. Wasser im Meßkolben auf 1000 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung III enthält 0,01 mg Eisen. 50 ml der Lösung III werden mit dest. Wasser im Meßkolben auf 500 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung IV enthält 0,001 mg Eisen.

b) Messung

- In 50 ml Bechergläsern werden jeweils 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 ml der Eisenstandardlösung IV, 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml der Eisenstandardlösung III, 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ml der Eisenstandardlösung II (Abmessungen mit einer 10 ml Mikrobürette, graduiert auf 0,01 ml) eingetragen, mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung, 3 ml 6 n-Salzsäure ($d_{40}^{20} = 1,10$) versetzt und mindestens 1 Minute unter gelegentlichem Umschwenken stehen gelassen.

- Die so reduzierte Eisenlösung wird mit 10,0 ml ca. 50%iger Natrium-Ammoniumacetat-Pufferlösung versetzt und mit 25%igem Ammoniak auf einen pH von 5,3 eingestellt (pH-Messung mit pH-Meter-Glaselektrode).

- Die Glaselektrode wird mit dest. Wasser abgespült und die Lösung quantitativ in einen 50 ml Meßkolben übergespült. Es werden 5 ml 0,2%ige 2,2'-Dipyridyl-Lösung zugesetzt, mit dest. Wasser auf 50,0 ml aufgefüllt (= V 'ml = Gesamtverdünnungsvolumen der Eichsubstanz) und gut umgeschüttelt. Die so hergestellten Eichlösungen enthalten 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005; 0,006; 0,007; 0,008; 0,009; 0,010; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050; 0,050; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 mg Eisen/50 ml (= W 'mg Eisen/50 ml).

- In gleicher Weise wird unter Verwendung sämtlicher Reagenzien eine Reagenzienblindwertlösung hergestellt. In die eine Küvette eines blindwertfreien Küvettenpaares mit einer Schichtdicke von 5 cm für kleine Eisengehalte oder 1 cm für große Eisengehalte wird die Reagenzienblindwertlösung, in die andere jeweils die Eichlösung eingefüllt.

- Mit dem Filter 53 R 56, das ein Durchlaßmaximum bei $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ besitzt, wird die Extinktion = E' Skalenteile der Eichlösungen gemessen. Die Eichung ist dreimal durchzuführen, wodurch 3 zu einer Gruppe gehörende Extinktionswerte erhalten werden. Es wird der Mittelwert der Extinktion einer Gruppe = E' Skalenteile berechnet. Für die Eichlösungen, die 0,003 mg Eisen bis 0,250 mg Eisen in 50 ml Lösung enthalten, gilt nach unseren Messungen das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz.

c) Zeichnung der Eichkurve

Die errechneten Extinktionsmittelwerte der Gruppen = E' Skalenteile (Ordinate) werden gegen die dazugehörenden Eisenkonzentrationen = a mg Fe/50 ml (Abszisse) für jede Schichtdicke = d cm auf je ein Blatt Millimeterpapier graphisch aufgetragen.

d) Berechnung des Eichfaktors

Die erhaltenen Extinktionsmittelwerte der Gruppen = \bar{E}' Skalenteile für W' mg Fe, d' cm Schichtdicke, $V' = 50 \text{ ml}$ Auffüllung werden in die Extinktionsmittelwerte der Gruppen \bar{F}' , bezogen auf 1 mg Fe, 1 cm Schichtdicke/1 ml, nach folgender Gleichung umgerechnet:

$$\bar{F}' = \bar{E}' \cdot \frac{1 \text{ mg}/1 \text{ ml}}{1 \text{ cm}} = \frac{\bar{E}' \cdot V'}{d' \cdot W'}$$

Der Eichfaktor F ist dann der Mittelwert der Extinktionsmittelwerte \bar{F}' der Gruppen, die das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz mit einer ausreichenden Genauigkeit erfüllen.

$$F = \frac{\bar{F}'_1 + \bar{F}'_2 + \bar{F}'_3 + \dots + \bar{F}'_n}{n}$$

Erklärung der Symbole siehe Kapitel „Symbole“.

Nach unseren Messungen beträgt der Eichfaktor $F_{530 \text{ nm}} = 143,5$ für den Konzentrationsbereich von 0,003 bis 0,250 mg Fe/50 ml. Die lineare Konzentrationsabhängigkeit und der ermittelte Eichfaktor sind vom verwendeten Photometer abhängig und sind für jedes Gerät neu zu ermitteln.

5. Ausführung der Analyse

a) Gehaltsbestimmung

Die nach der Veraschung und Mineralisierung mit konz. Schwefelsäure von W g Terphenyl erhaltene Sulfat-Asche wird mit 3 ml 6 n-Salzsäure versetzt, die Platinschale mit einem Uhrglas abgedeckt und 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Uhrglas wird abgenommen und mit der feuchten Seite nach oben gelegt. Die in der Platinschale vorhandene Lösung wird bis fast zur Trockene abgedampft, erneut mit 3 ml 6 n-Salzsäure befeuchtet, mit dem Uhrglas abgedeckt und 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Danach wird das Uhrglas mit wenig dest. Wasser abgespült, die Lösung der Platinschale in ein 50 ml Becherglas übergespült, mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung versetzt und mindestens 1 Minute unter gelegentlichem Umschwenken stehen gelassen. Sodann wird die Lösung mit 10 ml ca. 50%iger Natrium-Ammoniumacetat-Pufferlösung versetzt und mit 25%igem Ammoniak auf einen pH von 5,3 eingestellt. (pH-Messung mit pH-Meter-Glaselektrode). Die

Glaselektrode wird mit dest. Wasser ab gespült und die Lösung quantitativ in ein 50 ml Meßkölben übergespült. Es werden 5 ml 0,2%ige 2,2'-Dipyridyl-Lösung zugesetzt, mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt (= V ml = Gesamtverdünnungsvolumen der Probe) und gut umgeschüttelt. Wie unter „Messung“ beschrieben, wird dann die Extinktion der Probelösung (= E Skalenteile) gegen eine in gleicher Weise hergestellte Reagenzienblindwertlösung mit dem Filter S 53 E 56 im Elko II oder einem anderen geeigneten Photometer gemessen.

6. Berechnung

a) Berechnung mit Hilfe der Eichkurve

Für eine aus den Eichkurven für die Schichtdicke $d = 5$ cm oder $d = 1$ cm abgelesene Eisenkonzentration von a mg Fe/50 ml, einem Gesamtverdünnungsvolumen von V ml und einer Einwaage von W g gilt:

$$\frac{a \cdot V \cdot 100}{50 \cdot W \cdot 1000} = \frac{a \cdot V}{W} \cdot 0,002 = A \% \text{ Eisen, Mol } 55,85$$

b) Berechnung mit Hilfe des Eichfaktors

Für eine Einwaage von W g, ein Gesamtverdünnungsvolumen von V ml, eine gemessene Extinktion von E Skalenteile, eine Schichtdicke von d cm und einem Eichfaktor F gilt:

$$\frac{E \cdot V \cdot 100}{F \cdot W \cdot d \cdot 1000} = \frac{E \cdot V}{F \cdot W \cdot d} \cdot 0,1 = A \% \text{ Eisen, Mol } 55,85$$

Beträgt $V = 50$ ml; $W = 50$ g und $d = 5$ cm, so gilt:

$$\frac{E}{F} \cdot 0,02 = A \text{ \% Eisen, Mol } 55,85$$

$$A \cdot 10^4 = B \text{ ppm Eisen, Mol } 55,85.$$

c) Symbole

E' = für die Eichlösung gemessene Extinktion in Skalenteilen
bei der Wellenlänge 530 nm

d' = für die Eichlösung verwendete Schichtdicke in cm

W' = Einwaage (Eichlösung!) in Milligramm Eisen für die Eichung

V' = Gesamtverdünnungsvolumen oder Auffüllung in ml für die
Eichung

\bar{E}' = Extinktionsmittelwert einer Meßgruppe in Skalenteilen
für die Eichung

F' = Extinktionsmittelwerte einer Meßgruppe bezogen auf 1 mg Fe,
1 cm Schichtdicke, 1 ml Gesamtvolumen

F = Eichfaktor = Mittelwert der Extinktionsmittelwerte \bar{F}' von
n Meßgruppen

n = Anzahl der Meßgruppen

a = aus der Eichkurve abgelesene mg Eisen pro ml Auffüllung
und Schichtdicke d cm

V = Gesamtverdünnungsvolumen der Probe in ml

W = Einwaage der Probe in g

d = für die Probe verwendete Schichtdicke in cm

E = für die Probe gemessene Extinktion in Skalenteilen bei
der Wellenlänge 530 nm

7. Systematische Fehler (Störelemente)

Die im Terphenyl OM2 bisher nachgewiesenen Kationen: Co, Ni, Cr und Anionen bzw. Nichtmetalle: Cl, S, O, B stören die Fe-Bestimmung infolge ihrer geringen Konzentrationen nicht.

8. Zeitbedarf

1 bis 1,5 Stunden ohne Mineralisierung des Terphenyls.

Dosage Colorimétrique du Nickel

1. Objet et Domaine d'Application

Le présent document a pour objet la description du dosage du nickel dans les polyphényles.

2. Principe

Mise en solution du nickel contenu dans les cendres suivant une des techniques décrites en annexe II.

Formation d'un complexe de diméthylglyoxime nickélique (coloration rouge).

3. Appareillage

- Matériel courant de laboratoire.
- Spectrophotomètre fonctionnant en lumière visible (Type Jean et Constant).

4. Réactifs

- Solution de diméthylglyoxime à 1% dans l'alcool (D.M.G.).
- Eau de Brome saturée.
- Ammoniaque 4 N.
- Acide tartrique 10%.

5. Mode opératoire

a) Prise d'essai:

Elle doit contenir de 2 à 100 μ g de nickel.

b) Dosage:

- Neutraliser par l'ammoniaque.
- Ajouter de l'eau de Brome goutte à goutte en excès jusqu'à teinte jaune et laisser en contact pendant 10'.
- Détruire l'excès d'eau de Brome par l'ammoniaque 4N, versée goutte à goutte jusqu'à décoloration de la solution.
- Ajouter immédiatement après la destruction de l'excès de Brome 5 ml d'acide tartrique 10%.
- Laisser réagir 2 à 3 minutes.
- Ajouter 10 ml de NH_4OH 4N.
- Ajouter 10 ml de réactif D.M.G.
- Compléter à 100 ml en fiole jaugée.
- Laisser 1/4 d'heure à l'obscurité.
- Déterminer la densité optique à 4.650 Å.
- Reporter le résultat sur une courbe d'étalonnage établie à partir d'une solution étalonnée de nickel.

c) Trace de la Courbe d'Etalonnage:

Une solution-mère est préparée à la concentration de 500 μ g/cm³ Ni.

Attaquer 0,5 \pm 0,001 g de nickel métallique pur (qualité spectroscopique) par 30 cm³ d'acide perchlorique dans un becher de 250 cm³. Chasser à l'ébullition l'excès d'acide perchlorique. Evapœer jusqu'à obtention d'un

résidu sirupeux.

Diluer avec 100 cm³ d'eau à 50°C. Ajuster en fiole jaugée de 1000 cm³ avec de l'eau permutée.

A partir de cette solution, préparer au moment de l'emploi avec de l'eau permutée une solution convenable à la concentration de 10 µg/cm³ Ni.

d) Eléments gênants autres que le Fer:

Cuivre, Cobalt, Chrome VI.

e) Remarques:

Ces ions ne sont pas gênants si leurs teneurs ne dépassent pas celle du nickel (un mélange de ces 3 cations en quantité 10 fois plus forte que celle du nickel produit une erreur en excès de 6% sur la teneur réelle en nickel).

f) Influence du Fer:

Elle n'est pas gênante jusqu'à des teneurs cinq fois plus importantes que celle du nickel. Pour des teneurs plus élevées en Fer il est recommandé d'extraire le complexe du nickel et de diméthylglyoxime par le chloroforme (voir annexe I).

A N N E X E I

Extraction du Complexe de la Diméthylglyoxime

par le Chloroforme

Principe

Le complexe de nickel et de diméthylglyoxime en présence d'éléments faussant le dosage, est extrait par le chloroforme.

Réactifs

- Solution de diméthylglyoxime à 1% dans l'alcool.
- Citrate de sodium cristallisé à 10% dans l'eau.
- Chloroforme.
- NH_4OH 1/50.
- HCl dilué 10%.

Mode opératoire

Prise d'essai:

La solution doit contenir au moins 5 μg de Ni (II)
dans 5 à 10 ml de solution peu acide.

Extraction:

- Ajouter 5 ml de citrate.
- Rendre légèrement ammoniacal.
- Introduire 2 ml de D.M.G.
- Extraire par 3 à 5 ml de CHCl_3 .

- Agiter la solution chloroformique avec 5 ml de NH_4OH au 1/50.
- Séparer la couche aqueuse.
- Reprendre la couche aqueuse par 2 à 3 ml de CHCl_3 qui est joint à la première fraction.
- Faire repasser le nickel en solution aqueuse en agitant la solution chloroformique avec deux fois 5 ml d'acide chlorhydrique dilué.
- Poursuivre le dosage comme décrit en l'absence d'ions gênants en supprimant l'addition d'acide tartrique.

A N N E X E II

Mise en Solution des Cendres

Objet et Domaine d'Application

Le présent document décrit le processus de mise en solution des cendres en vue du dosage ultérieur des impuretés métalliques.

Principe

- Mise en solution par attaque chimique.
- Formation de sels solubles.

Appareillage

- Matériel courant de laboratoire.

Réactifs purs

suivant les attaques choisies

- H_2SO_4 20%.
- HCl 2N.
- Na_2CO_3 anhydre.
- K_2CO_3 anhydre.

Mode opératoire

Prise d'essai:

Reprise des cendres (en capsule de platine).

Attaque ou mise en solution:

Elle peut être effectuée de différentes manières suivant la teneur en cendres ou la nature de l'impureté que l'on cherche à doser.

I. par H_2SO_4 20%

Si le poids des cendres est inférieur à 5 mg

- ajouter 2 à 5 ml de réactif,
- évaporer à fumées blanches,
- répéter deux fois l'opération,
- mettre en solution aqueuse en fiole jaugée.

2. par HCl 2 N

Ce réactif est employé en présence de teneurs élevées en fer (fer > 500 μ g).

- Ajouter 2 à 5 ml d'HCl 2 N,
- évaporer à sec sur plaque chauffante protégée par papier aluminium,
- répéter l'opération,
- mettre en solution aqueuse,
- passer en fiole jaugée.

A noter que l'ion chlore est gênant pour le dosage du chrome.

3. par fusion alcaline (mélange Na_2CO_3 - K_2CO_3)

Pour des teneurs élevées, l'attaque par fusion alcaline des cendres peut être nécessaire.

- Ajouter 1 g environ du mélange,
- homogénéiser avec les cendres,
- recouvrir par 2 ou 3 g de mélange,
- fondre le mélange réactionnel pendant 10 mn environ,
- reprendre par l'eau,
- mettre en oeuvre le produit de la fusion en fonction des éléments à doser.

Determinazione di Traccedi Boro in Terfenili1. Principio

Il campione è evaporato in crogioli di platino in presenza di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sui quali il Boro presente è fissato. Il dosaggio colorimetrico finale del Boro è effettuato sia con il metodo della curcumina sia con quello al bleu di metilene.

2. Apparecchiatura

Tale metodo non richiede alcuna apparecchiatura particolare. Dei crogioli di platino, una piastra elettrica ed un bagno maria sono sufficienti.

3. Modo di operare

Pesare da 1 a 2 g di terfenile in un crogiolo di platino ed aggiungere 100 mg di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ *). Evaporare lentamente la sostanza organica riscaldando il crogiolo su di una piastra elettrica. Il tempo necessario per questa operazione è di 2-3 h.

Se il campione è terfenile vergine, una leggera calcinata alla fiamma di un Bunsen è sufficiente per eliminare le ultime tracce di sostanza organica. Se si tratta di campioni contenenti alte percentuali di "high boilers" una calcinazione più prolungata è necessaria.

*) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Merck p.a. confezionato in recipienti di plastica.

Hayes e Metcalfe^{*)} riportano che la presenza di 10 mg di Be, Mg, Al, K₂, Fe, Ti, Zr, U, PO₄⁻⁻⁻, Cl⁻ non disturbano il dosaggio di 1 µg di B. Generalmente nei terreni analizzati il tenore in ceneri è sempre inferiore a 100 ppm e quindi non tale da disturbare. Comunque in presenza di campioni con tenori più elevati in impurezze è sempre possibile, dopo calcinazione, distillare il B con CH₃OH come riportato per il SAP per l'UC⁷⁾.

Al crogiolo contenente il residuo, dopo raffreddamento sono aggiunti 3 ml della soluzione di curcumina, e si procede come qui descritto:

Determinazione colorimetrica

Reattivi

- a) CH₃OH: puro per analisi distillato in quarzo in presenza di CaO.
- b) Soluzione di curcumina = disciogliere 0,125 g di curcumina in 100 ml di CH₃COOH glaciale puro per analisi.
- c) Miscela a volumi uguali di H₂SO₄ conc. e di CH₃COOH glaciale.
- d) Soluzione di NaOH al 10% in acqua bidistillata in quarzo.
- e) Soluzione standard di H₃BO₃ a 1000 µgB/ml. Diluire successivamente, quando impiegato, fino a concentrazione voluta.

Al residuo dell'evaporazione del distillato sono aggiunti:

- 3 ml della soluzione di curcumina ed agitare bene con una bacchetta di plastica per disciogliere il residuo. Se necessario riscaldare dolcemente su bagno maria e poi raffreddare a temperatura ambiente.

^{*)} H.R.Hayes e J.Metcalfe, Analyst 87, 956 (1962)

- 3ml del reattivo c). Agitare e lasciare riposare per 15 minuti.
- Disciogliere il tutto con metanolo e trasferire in un pallone tarato da 100 ml. Portare a volume e leggere a 555 m μ in celle da 4 cm contro un bianco dei reattivi contenenti la stessa quantità di NaOH. Per il calcolo del tenore in boro eliminare il valore del bianco effettuato analogamente ai campioni.

Da 0 a 1,5 μ g di B si ha una risposta lineare.

Le soluzioni finali, prima della lettura spettrofotometrica vengono centrifugati per 1 minuto a 3000 giri/minuto, in recipienti tappati per evitare l'evaporazione del CH₃OH, per separare il CaSO₄ formato. La presenza del CaSO₄ nella soluzione, dopo centrifugazione o filtrazione non disturba. Le letture spettrofotometriche sono eseguite rispetto ad un bianco contenente la stessa quantità di Ca(OH)₂. La retta di lavoro è stata effettuata in presenza della stessa quantità di Ca(OH)₂.

4. Limite di sensibilità (Nachweisgrenze)

I valori dei bianchi vennero ottenuti in presenza di 100 mg di Ca(OH)₂ e letti rispetto al bianco dei reattivi senza Ca(OH)₂. In queste condizioni si ottiene

$$\underline{x} = 0,028 \mu\text{g}$$

$$\underline{c} = 0,015 \text{ ppm (per 2 g di pesata)}$$

5. Osservazioni

- a) Se si vuole evitare la centrifugazione o la filtrazione della soluzione, si può operare l'evaporazione in presenza di 100 mg di Na_2CO_3 *).
Il procedimento è analogo. Il limite di sensibilità:
$$\underline{x} = 0,022 \text{ mg.}$$
- b) Il NaKCO_3 non può essere usato per la determinazione colorimetrica alla curcumina perchè il K in tali concentrazioni disturba.
- c) Sul residuo dell'evaporazione in presenza di Na_2CO_3 di NaKCO_3 , il Boro può essere dosato anche con il metodo colorimetrico al bleu di metilene.
Tali determinazioni si effettuano secondo le istruzioni di L. Ducret⁵⁾ ed a tale articolo rinviamo il lettore per tutti i dettagli operatori.
- d) Nelle condizioni di calibrazione, come già riportato da Hayes e Metcalfe, la temperatura della soluzione da 18 a 30°C ed il tempo per la formazione del complesso da 5 a 30 minuti non hanno praticamente effetto sul valore dell'assorbimento.
- e) NaOH non causa interferenze apprezzabili fino a quantità di 300 mg in 100 ml. Quantità inferiori a 0,3 ml di H_2O in 100 ml possono essere tollerate. NO_3^- (> 70 µg) e F (> 5 µg) disturbano. Un metodo per eliminare l'interferenza dei NO_3^- è già stato riportato nel caso della presenza di quantità rilevanti di F, il metodo al bleu di metilene⁵⁾ è raccomandabile.

*) Na_2CO_3 Merck p.a., confezionato in recipienti di plastica.

Dosage du Chlore

A. Combustion

1. Méthode

Le principe de la méthode est la combustion de l'échantillon au chalumeau oxyhydrique en purifiant H_2 et O_2 par passage dans des purificateurs à charbon actif refroidis par acétone-neige carbonique.

Le dosage des chlorures dans le distillat peut se faire par colorimétrie, méthodes électroanalytiques ou autres. La méthode colorimétrique est décrite dans le mode opératoire ci-dessous.

L'appareil de minéralisation est le chalumeau oxyhydrique Prolabo no.5272 - type R.P.Martin et Floret.

2. Description de l'Appareil

L'appareil comprend un chalumeau en quartz dont le corps tubulaire recevra l'échantillon, contenu dans une nacelle. A droite, se trouve une tubulure latérale pour l'arrivée d'hydrogène. L'extrémité droite du chalumeau est ouverte pour l'introduction des échantillons; lorsque l'appareil fonctionne, on la ferme à l'aide d'un bouchon. A gauche du chalumeau se trouve l'arrivée latérale d'oxygène, et le bec du chalumeau; un rodage sphérique mâle de 26/15 est prévu pour réaliser l'étanchéité autour du bec et recueillir intégralement les produits de combustion.

Une chambre à combustion en verre "Pyrex", ou quartz solidaire d'un réfrigérant qui la prolonge, se monte sur le chalumeau par un rodage sphérique femelle de 23/15.

Le tube de sortie du réfrigérant, par où s'écoule l'eau condensée, est disposé dans un récipient absorbeur.

3. Mode opératoire

Peser de 1 à 10 g d'échantillon, suivant la teneur en chlore, dans une nacelle en quartz ou platine et verser dans l'absorbeur 10 ml d'une solution de Na_2CO_3 à 1%. Placer la nacelle à 6 cm du brûleur. Boucher l'entrée du chalumeau.

Eloigner le chalumeau de la chambre à combustion, en le tirant horizontalement vers la droite.

Ouvrir le robinet d'hydrogène et régler le débit à 40 l/h. Attendre quelques secondes pour que les tuyaux se purgent et allumer le bec du chalumeau. Ouvrir ensuite l'oxygène (50 l/h) et le régler pour que la flamme prenne l'aspect d'un dard bleu long de 4 à 6 cm.

Manoeuvrer le chalumeau vers la chambre à combustion, appliquer les rodages l'un contre l'autre, et mettre la pince en place.

Allumer le bec de gaz pour chauffer le diaphragme du brûleur avec une flamme moyenne; il s'agit seulement d'empêcher les condensations dans le bout du chalumeau.

Allumer l'épiradiateur et chauffer l'extrémité gauche de la nacelle. La substance sublime dans le courant d'hydrogène. Réduire le chauffage chaque fois que la flamme s'allonge de trop, ou qu'un cône éblouissant naît au bec du brûleur, ou encore que le débit d'hydrogène baisse sensiblement. Lorsque le changement d'état de la substance cesse, déplacer l'épiradiateur vers la droite. Progresser ainsi vers la droite jusqu'à ce que toute la substance soit pyrogénée. Terminer en calcinant la nacelle au rouge pendant 2 minutes, puis rapidement l'ensemble du chalumeau de la droite de la nacelle jusqu'à l'extrémité de gauche dans le sens du courant gazeux.

Enlever la pince du rodage sphérique et retirer le chalumeau vers la droite. Couper l'oxygène, puis l'hydrogène. Ouvrir le chalumeau en enlevant le bouchon de droite.

Laisser refroidir 5 minutes la chambre à combustion. Abaisser le récipient de barbotage. Incliner la chambre et le réfrigérant vers la gauche, et les rincer d'un jet de pissette. Dans la solution obtenue, l'élément recherché sera dosé par une méthode convenable.

Dans ces conditions, la vitesse de combustion d'un terphényle vierge est généralement de l'ordre de 5 g/heure et le volume distillé est d'environ 50 ml. Cette vitesse peut varier légèrement d'un échantillon à l'autre, particulièrement en fonction du pourcentage en HB.

Le brûleur doit être parfaitement nettoyé et il est conseillé d'effectuer au moins 2 essais à blanc par série de dosages.

4. Dosage colorimétrique du chlore

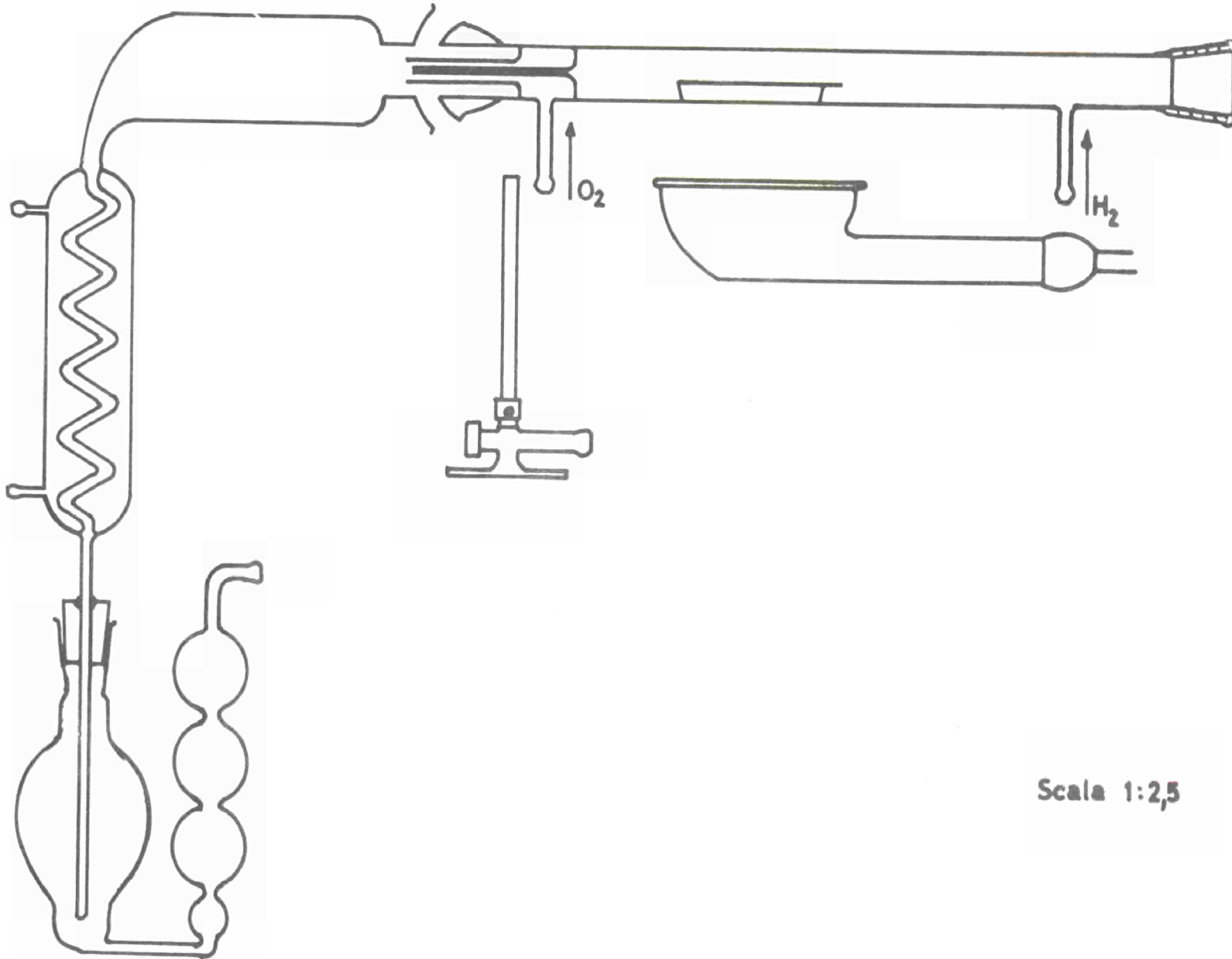
- Concentrer la solution à 1 ou 2 ml dans une capsule de platine. A cet effet, on évapore soit sur bain marie en ayant soin de protéger l'échantillon de la contamination atmosphérique, soit en utilisant l'évaporateur préconisé par Yoe et Koch¹⁾.
- Transvaser la solution dans un ballon jaugé de 10 ml.
- Ajouter successivement
 - 1,2 ml HClO_4 (d = 1,67)
 - 1,6 ml d'une solution aqueuse saturée de sulfocyanure de mercure ($\approx 0,07\%$).
- Après deux minutes, ajouter 0,8 ml d'une solution de perchlorate ferrique obtenue de la manière suivante: dissoudre 14 g de fer pur par HNO_3 (1+1), ajouter 120 ml de HClO_4 à 70%, chauffer à fumées blanches jusqu'à coloration pourpre de la solution et diluer à un litre.
- Diluer la solution au volume et homogénéiser.
- Après 10 minutes, photométrer à 460 m μ , dans une cellule de 40 mm, en prenant comme solution de **référence un blanc des réactifs préparé dans les mêmes conditions**: la coloration est due à la formation du couplage Fe-sulfocyanure, après avoir déplacé par l'ion Cl^- , l'ion CNS^- du sulfocyanure de mercure.

¹⁾ Yoe et Koch, Trace Analysis, John Wiley & Sons, Inc.,
1957, p.640

5. Remarques

- La température de la solution à photométrer doit être de $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$.
- L'eau utilisée est bidistillée dans un appareil en quartz.
- La loi de Beer est vérifiée de 1 à 20 $\mu\text{g Cl}^-$.
- Il est préférable de disposer de deux ou trois blancs par série de dosages.
- Pour les échantillons riches en chlore, l'on peut travailler sur un volume plus élevé et de cette manière, éviter l'évaporation.

Abb. 1



Scala 1:2,5

Bestimmung von Chlorspurenin organischen Substanzen1. Grundlage der Methode

Nach Verbrennung der organischen Substanz im Düsenrohr in Gegenwart von Sauerstoff werden die Verbrennungsgase durch eine gekühlte, mit verd. Natronlauge/Wasserstoffperoxid-Lösung beschickten Absorptionsvorlage geleitet. In der Absorptionslösung wird der Chlorgehalt potentiometrisch mit 0,001 n-Silbernitratlösung bestimmt.

2. Benötigte Reagenzien

bidestilliertes Wasser
0,1 n-Natronlauge
30%iges Wasserstoffperoxid
konz. Salpetersäure
0,001 n-Silbernitratlösung.

3. Apparatur

3.1 Die Verbrennungsapparatur (s. Abb. 1) besteht aus dem Quarzrohr mit Düse, die in den Elektroofen (ca. 1000°C) ragt, dem Kühler und der gekühlten Absorptionsvorlage mit 3 Glasfritten G 1. Zur Feineinstellung des Trägergases Stickstoff, des Sauerstoffs und des Vakuums dienen Feinregulierventile und Rotameter. Mit dem Dreiweghahn 2 ist wahlweise Stickstoff oder Sauerstoff als Trägergas zu benutzen. Mit dem kombinierten Dreiweghahn 1

wird die Apparatur an den Gasstrom bzw. an das Vakuum angeschlossen. Jeweils der 3. freie Weg am Dreiweghahn 1 des Sauerstoff- und des Trägergasteils wird verbunden und mit Gasschlauch versehen. Diese Gasleitung wird als Druckgas D (3.1) beim Ausspülen der Absorptionsvorlage nach beendeter Verbrennung verwendet.

3.2 Zum Eindampfen der Absorptionslösung wird ein Plexiglas-kasten $35 \times 55 \times 45 \text{ cm}^3$ verwendet, in dem sich eine regelbare Heizplatte $25 \times 35 \text{ cm}^2$ befindet. Der Kasten wird luftdicht verschlossen und mit Druckluft (mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1000 ltr./h) belüftet. Zur Reinigung von chlor- und schwefelhaltigen Verunreinigungen wird die Druckluft durch ein auf 1000° erhitztes Quarzrohr, einen Quarzkühler und 2 hintereinander geschaltete Absorptionsfallen mit 20% Natronlauge einschließlich Wasserabscheider geleitet, bevor sie, durch einen Elektroofen wieder auf 60° , in den Kasten eintritt.

3.3 Für die potentiometrische Titration werden 2 Silberelektroden verwendet. Die Referenzelektrode befindet sich mit der Referenzelektrodenlösung in einem Frittengefäß, das mit der MeBelektrode in die zu titrierende Lösung eintaucht (s. Abb. 2).

Zusammensetzung der Referenzelektrodenlösung nach G. Ingram:

64	ml	1	n-KNO ₃ -Lösung
6	ml	2	n-HNO ₃
30	ml	0,1	n-KCl-Lösung
30,1	ml	0,1	n-AgNO ₃ -Lösung

4. Durchführung der Analyse

4.1 Die Verbrennungsapparatur ist wie auf Abb. 1 zusammengebaut; der Elektroofen hat eine Temperatur von ca. 1000°C.

4.2 Die Einwaage (1-10 g) im Quarzschiffchen richtet sich nach dem Chlorgehalt der Probe.

Damit das Schiffchen nicht mit den Fingern in Berührung kommt, wird es grundsätzlich nur mit einem Reagenzglas gehandhabt, in das das Schiffchen hineinpaßt.

Das Schiffchen mit der Substanzeinwaage wird in das Verbrennungsrohr bis zur Düse hineingeschoben.

4.3 Dreiweghahn 2 wird auf N gestellt (Stickstoff als Trägergas), Dreiweghahn 1 wird auf A gestellt (Verbrennungsapparatur ist vom Trägergas-, Sauerstoffstrom und Vakuum getrennt).

4.4 Sauerstoffstrom wird mittels Feinregulierventil und Rotameter auf 250 ltr/h, Stickstoffstrom auf 80 ltr/h und Vakuum auf 400 ltr/h eingestellt.

4.5 Die Absorptionsvorlage wird vom Schliff des Reitmeyer-aufsatzes her mit 5 ml 0,1 n-Natronlauge, 10 ml bidest. Wasser und 1 ml Wasserstoffperoxid (30%) beschickt. Durch Einblasen von Druckluft D (3.1) von gleicher Stelle aus wird die Absorptionslösung gleichmäßig über die 3 Fritten verteilt.

4.6 Das Verbrennungsrohr wird mit dem Stopfen verschlossen, der die Trägergaszuleitung enthält.

Dreiweghahn 1 wird auf E gestellt (Trägergas, Sauerstoff und Vakuum liegen an der Apparatur).

- 4.7 Durch Erhitzen des Verbrennungsrohres mit dem Bunsenbrenner wird die Substanz im Schiffchen in die Düse destilliert. An der Düse verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom mit heller Flamme (der Elektroofen wird dabei abgeschaltet).
- 4.8 Nach beendeter „Destillation“ der organischen Substanz wird der Dreiweghahn 1 auf 0 gestellt. Mit Sauerstoff (nun statt Stickstoff als Trägergas) wird der im Schiffchen verbliebene Rückstand mit dem Gebläse restlos verbrannt. Die Gesamtverbrennungsdauer beträgt bei einer Einwaage von 10 g ca. 12-15 Minuten.
- 4.9 Nach restloser Verbrennung wird der Dreiweghahn 2 auf A gestellt.
- 4.10 Die Absorptionslösung wird mit den Waschwässern des Schiffchens, der Absorptionsvorlage - dreimal mit ca. 20 ml bidest. Wasser waschen! - und des Kühlers im 100 ml-Becherglas gesammelt. Beim Ausspülen der Absorptionsvorlage Druckgas D (3.1) benutzen!
- 4.11 Die Absorptionslösung wird im Eindampfkasten bis auf ein Volumen von ca. 2-4 ml eingedampft.
- 4.12 Die eingedampfte Lösung wird mit 5 Tropfen konz. Salpetersäure und 40 ml Aceton versetzt und mit 0,001 n-Silbernitratlösung mit Hilfe der Silberelektroden potentiometrisch titriert.

5. Berechnung

a = ml 0,001 n-AgNO₃-Lösung

E = g Einwaage

$$\% \text{ Cl} = \frac{a \cdot 35,46 \cdot 100}{E \cdot 100000}$$

$$\% \text{ Cl} = \frac{a}{E} \cdot 3,546 \cdot 10^{-3}$$

6. Blindwert, Nachweisgrenze bei 15 Minuten Verbrennungs-
dauer

Zahl der Einzelmessungen	N	=	10
Mittelwert	\bar{x}_{bl}	=	7,2 γ Cl
Standardabweichung	σ	= \pm	3,6 γ Cl
Nachweisgrenze	\underline{x}	=	10,8 γ Cl
	\underline{c}	=	1,1 ppm (f. 10 g Einwaage)

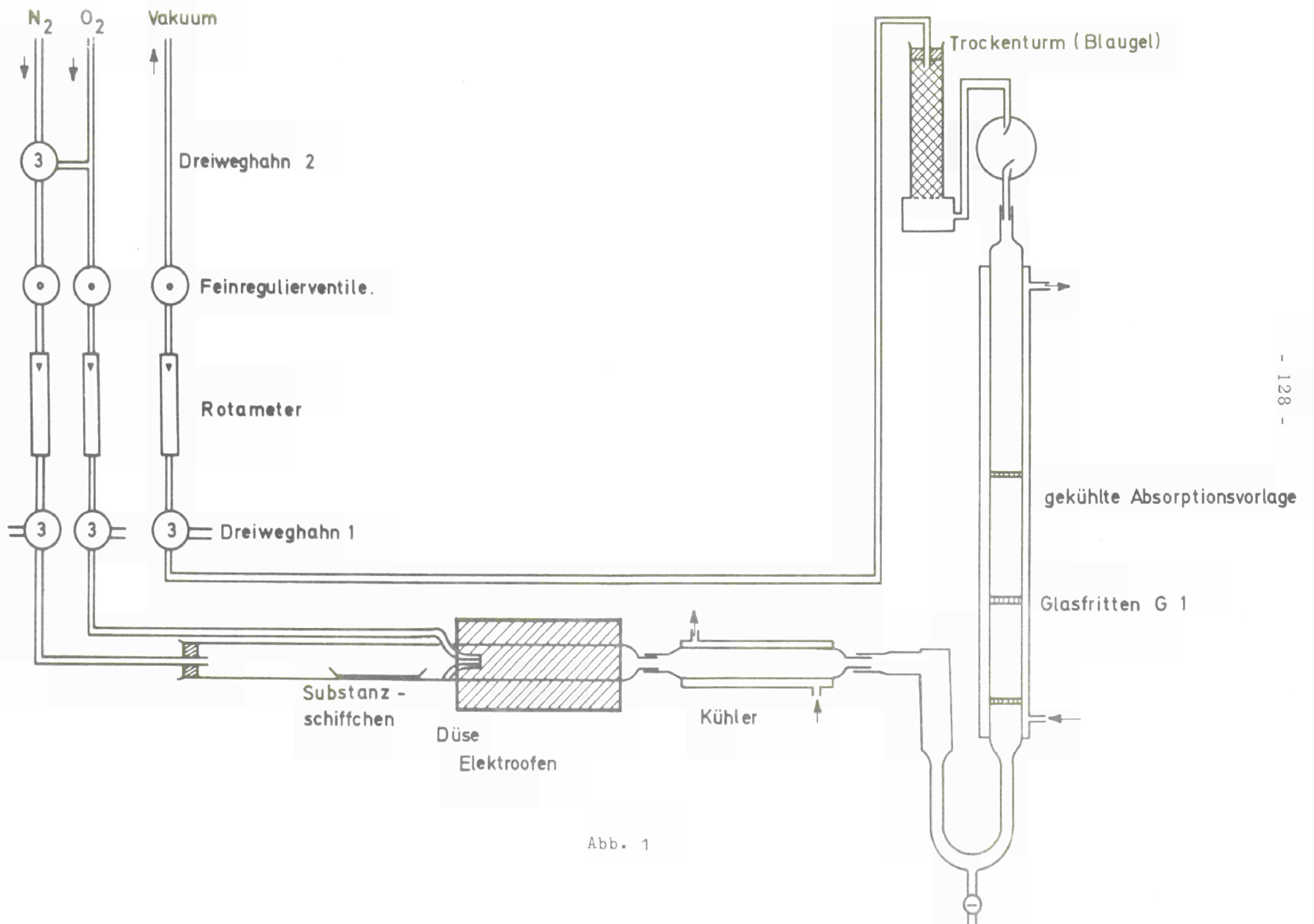
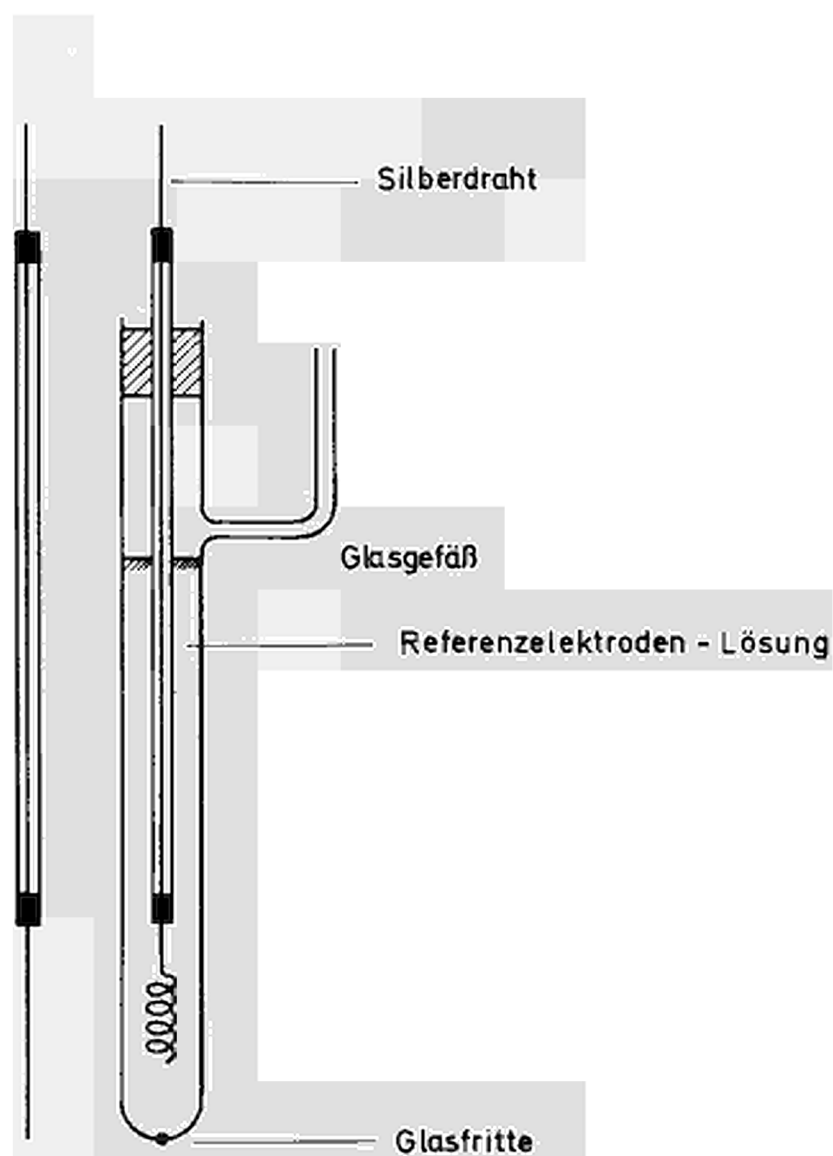


Abb. 1



Elektrodenpaar für die
Chloridtitration

Abb. 2

Bestimmung von Schwefelspurenin organischen Substanzen1. Grundlage der Methode

Nach Verbrennung der organischen Substanz im Düsenrohr in Gegenwart von Sauerstoff werden die Verbrennungsgase durch eine gekühlte, mit verd. Wasserstoffperoxid-Lösung beschickten Absorptionsvorlage geleitet. In der Absorptionslösung wird der Sulfatgehalt durch Titration mit 0,005 n-Bariumperchlorat-Lösung und Thorin als Indikator bestimmt.

2. Benötigte Reagenzien

bidestilliertes Wasser

30%iges Wasserstoffperoxid

Perchlorsäure p.a.

Isopropanol

0,2% wässrige Thorinlösung

0,005 n-Bariumperchlorat-Lösung:

1,6813 Ba(ClO₄)₂ p.a. (wasserfrei) in 200 ml Wasser lösen, mit Isopropanol auf ca. 900 ml auffüllen, mit wenigen Tropfen Perchlorsäure ansäuern (pH = 2,5-4) und mit Isopropanol auf 1000 ml auffüllen.

Titerstellung der 0,005 n-Bariumperchlorat-Lösung erfolgt mit 0,01 n-Schwefelsäure.

3. Apparatur

- 3.1 Die Verbrennungsapparatur (s. Abb. 1) besteht aus dem Quarzrohr mit Düse, die in den Elektroofen (ca. 1000°) ragt, dem Kühler und der gekühlten Absorptionsvorlage mit 3 Glasfritten G 1. Zur Feineinstellung des Trägergases Stickstoff, des Sauerstoffs und des Vakuums dienen Feinregulierventile und Rotameter. Mit dem Dreiweghahn 2 ist wahlweise Stickstoff oder Sauerstoff als Trägergas zu benutzen. Mit dem kombinierten Dreiweghahn 1 wird die Apparatur an den Gasstrom bzw. an das Vakuum angeschlossen. Jeweils der 3. freie Weg am Dreiweghahn 1 des Sauerstoff- und des Trägergasteils wird verbunden und mit Gasschlauch versehen. Diese Gasleitung wird als Druckgas D (3.1) beim Ausspülen der Absorptionsvorlage nach beendeter Verbrennung verwendet.
- 3.2 Zum Eindampfen der Absorptionslösung wird ein Plexiglaskasten 35 x 55 x 45 cm³ verwendet, in dem sich eine regelbare Heizplatte 25 x 35 cm² befindet. Der Kasten wird luftdicht verschlossen und mit Druckluft (mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1000 ltr./h) belüftet. Zur Reinigung von chlor- und schwefelhaltigen Verunreinigungen wird die Druckluft durch ein auf 1000° erhitztes Quarzrohr, einen Quarzkühler und 2 hintereinander geschaltete Absorptionsfallen mit 20% Natronlauge einschließlich Wasserabscheider geleitet, bevor sie, durch einen Elektroofen wieder aufgeheizt (ca. 60°), in den Kasten eintritt.

4. Durchführung der Analyse

4.1 Die Verbrennungsapparatur ist wie auf Abb. 1 zusammengebaut; der Elektroofen hat eine Temperatur von ca. 1000°C.

4.2 Die Einwaage (1-10 g) im Quarzschiffchen richtet sich nach dem Schwefelgehalt der Probe.

Damit das Schiffchen nicht mit den Fingern in Berührung kommt, wird es grundsätzlich nur mit einem Reagenzglas gehandhabt, in das das Schiffchen hineinpaßt.

Das Schiffchen mit der Substanzeinwaage wird in das Verbrennungsrohr bis zur Düse hineingeschoben.

4.3 Dreiweghahn 2 wird auf N gestellt (Stickstoff als Trägergas), Dreiweghahn 1 wird auf A gestellt (Verbrennungsapparatur ist vom Trägergas-, Sauerstoffstrom und Vakuum getrennt).

4.4 Sauerstoffstrom wird mittels Feinregulierventil und Rotameter auf 250 ltr./h, Stickstoffstrom auf 80 ltr./h und Vakuum auf 400 ltr./h eingestellt.

4.5 Die Absorptionsvorlage wird vom Schliff des Reitmeyer-aufsatzes her mit 15 ml bidest. Wasser und 1 ml Wasserstoffperoxid (30%) beschickt. Durch Einblasen von Druckluft D (3.1) von gleicher Stelle aus wird die Absorptionslösung gleichmäßig über die 3 Fritten verteilt.

4.6 Das Verbrennungsrohr wird mit dem Stopfen verschlossen, der die Trägergaszuleitung enthält.

Dreiweghahn 1 wird auf E gestellt (Trägergas, Sauerstoff und Vakuum liegen an der Apparatur).

- 4.7 Durch Erhitzen des Verbrennungsrohres mit dem Bunsenbrenner wird die Substanz im Schiffchen in die Düse destilliert. An der Düse verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom mit heller Flamme (der Elektroofen wird dabei abgeschaltet).
- 4.8 Nach beendeter „Destillation“ der organischen Substanz wird der Dreiweghahn 1 auf 0 gestellt. Mit Sauerstoff (nun statt Stickstoff als Trägergas) wird der im Schiffchen verbliebene Rückstand mit dem Gebläse restlos verbrannt. Die Gesamtverbrennungsdauer beträgt bei einer Einwaage von 10 g ca. 12-15 Minuten.
- 4.9 Nach restloser Verbrennung wird der Dreiweghahn 2 auf A gestellt.
- 4.10 Die Absorptionslösung wird mit den Waschwässern des Schiffchens, der Absorptionsvorlage - dreimal mit ca. 20 ml bi-dest. Wasser waschen! - und des Kühlers im 100 ml-Becherglas gesammelt. Beim Ausspülen der Absorptionsvorlage Druckgas D (3.1) benutzen!
- 4.11 Die Absorptionslösung wird im Eindampfkasten bis auf ein Volumen von ca. 2-4 ml eingedampft.
- 4.12 Die eingedampfte Lösung wird mit 30 ml Isopropanol und 2 Tropfen Thorinlösung versetzt und mit 0,005 n-Bariumperchlorat-Lösung auf Farbumschlag von gelb nach orange titriert.

5. Berechnung

a = ml 0,005 n-Bariumperchloratlösung

E = g Einwaage

$$\% S = \frac{a \cdot 32,06 \cdot 5 \cdot 100}{E \cdot 1000000}$$

$$\% S = \frac{a}{E} \cdot 1,603 \cdot 10^{-2}$$

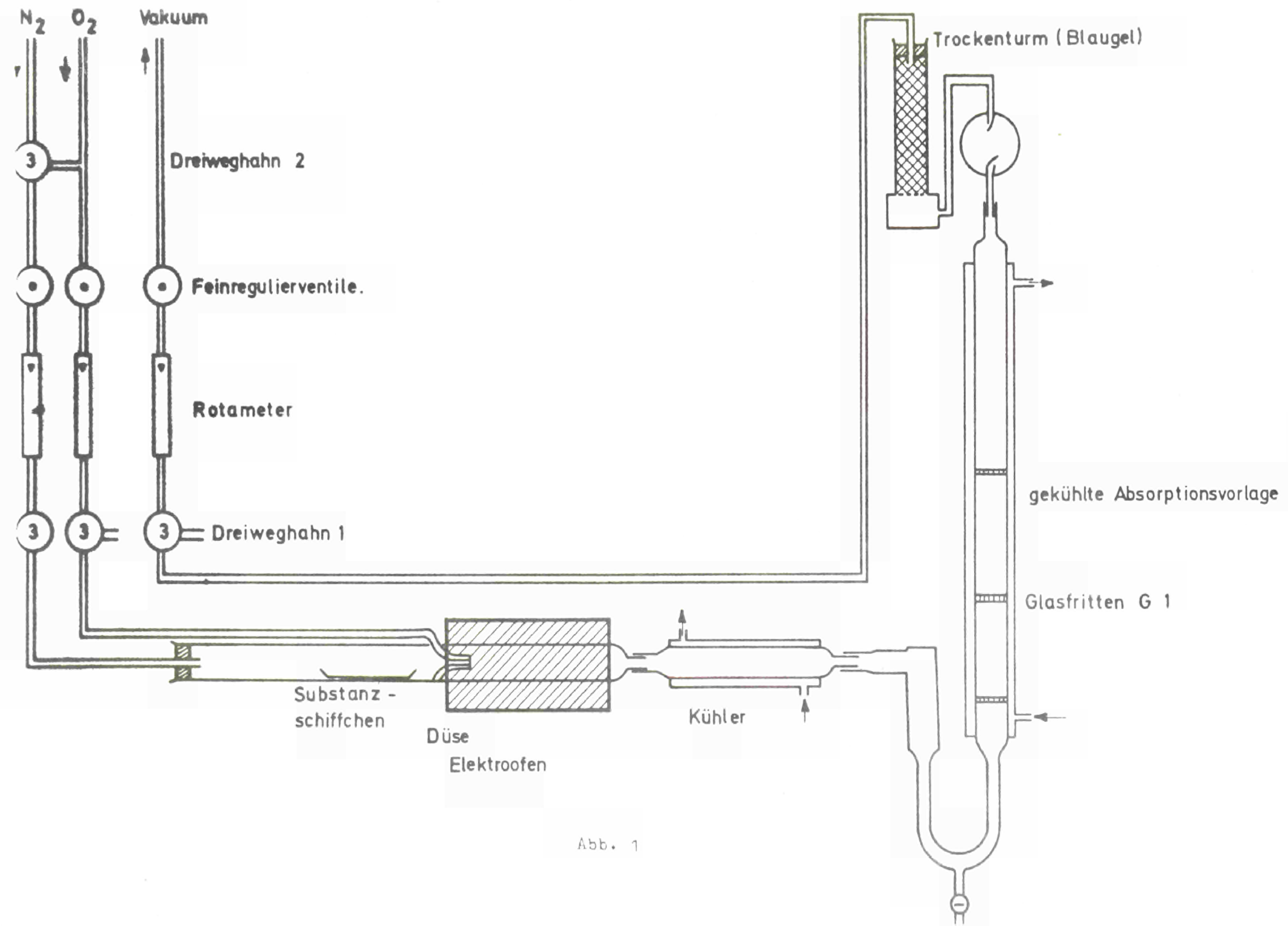


Abb. 1

Dosage de Traces de Soufre dans les Terphénylespar Réduction au Nickel-RaneyPréparation de Nickel-Raney

Il est préparé par traitement d'un alliage Al-Ni (50%-50%) en poudre par NaOH 2,5 N. Dans le ballon A de 100 ml, à 3 cols rodés, on traite $0,6 \pm 0,001$ g de poudre catalytique par 10 ml NaOH 2,5 N. On agite légèrement pour amorcer la réaction. Compte-tenu du dégagement d'hydrogène, il est nécessaire de prendre les précautions d'usage. Quand la réaction est terminée, on rince les parois du ballon à l'aide de la plus petite quantité d'eau distillée possible et on laisse reposer au moins deux heures. Le Ni-Raney ainsi préparé reste actif pendant plusieurs jours si l'on prend la précaution de le tenir sous NaOH à température ambiante. Avant d'être utilisé le catalysateur est lavé 3 fois à l'eau distillée, par fraction de 10 ml, et ensuite une fois à l'alcool isopropylique, en laissant un intervalle entre chaque lavage pour permettre au catalysateur, extrêmement fin, de bien décanter. La solution de lavage est prélevée à l'aide d'une pipette compte-gouttes.

Désulfuration et titrage

Après avoir éliminé l'alcool isopropylique et fait passer un courant d'azote pendant quelques minutes pour éliminer les dernières traces, on ajoute, au Ni-Raney actif, 2 gr. de terphényle; cette prise peut varier suivant les teneurs prévues en S, et ensuite 10 ml de diéthylbenzène, xylène ou decahydronaphtalène (Decaline) en faisant en sorte de bien laver les parois du petit ballon.

On introduit dans le flacon C une solution alcaline absorbante préparée de la manière suivante:

100 ml NaOH 1,5 N, 100 ml acétone et quelques gouttes de dithizone comme indicateur (solution acétonique à 1%). La solution a la couleur jaune-orange du dithizonate sodique.

On maintient tout l'appareillage sous courant d'azote, en ouvrant le robinet D. Le débit doit être réglé à environ 5 l/h. On chauffe à environ 100°C et l'on poursuit la réaction pendant 60 minutes après le commencement d'un dégagement important de bulles au catalysateur et que l'on a noté la dissolution totale de l'échantillon. Agitez de temps en temps le ballon de manière à ce que tout le catalysateur puisse réagir.

La désulfuration terminée, on verse dans l'entonnoir séparateur 10 ml HCl (environ 10 N). On arrête le courant d'azote des absorbeurs et, après avoir ajouté 0,02-0,04 ml d'une solution de $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ce qui provoque un virage net de la coloration du jaune au rouge; on unit l'absorbeur C au ballon A par l'intermédiaire du réfrigérant B et du tube en caoutchouc E.

En fermant le robinet D, on interrompt le courant d'azote du ballon de désulfuration. On laisse alors s'écouler l'HCl de l'entonnoir dans le ballon en raison d'une goutte par 4-5 secondes, compte-tenu de la violence de la réaction.

Lorsque tout l'HCl a été ajouté, on ferme le robinet de l'entonnoir et en ouvrant le robinet D, on fait passer un léger courant d'azote dans le ballon de manière à amener les dernières traces de H_2S dans l'absorbeur.

Pendant toute la durée de l'analyse il faut contrôler la température ($\approx 100^\circ C$) de manière à éviter une évaporation excessive du solvant avec condensation dans l'absorbeur, ce qui gênerait le titrage.

L'absorption d' H_2S provoque une variation de coloration de la solution absorbante du rose au jaune.

On titre alors avec une solution de $Hg(CH_3COO)_2$ à l'aide d'une microburette de 3 ml/1:100 ml. La titration est terminée quand la solution reste rose pendant au moins 5 minutes après la dernière ajoute de $Hg(CH_3COO)_2$.

APPARATUR ZUR S-BESTIMMUNG MIT RANEY-NICKEL

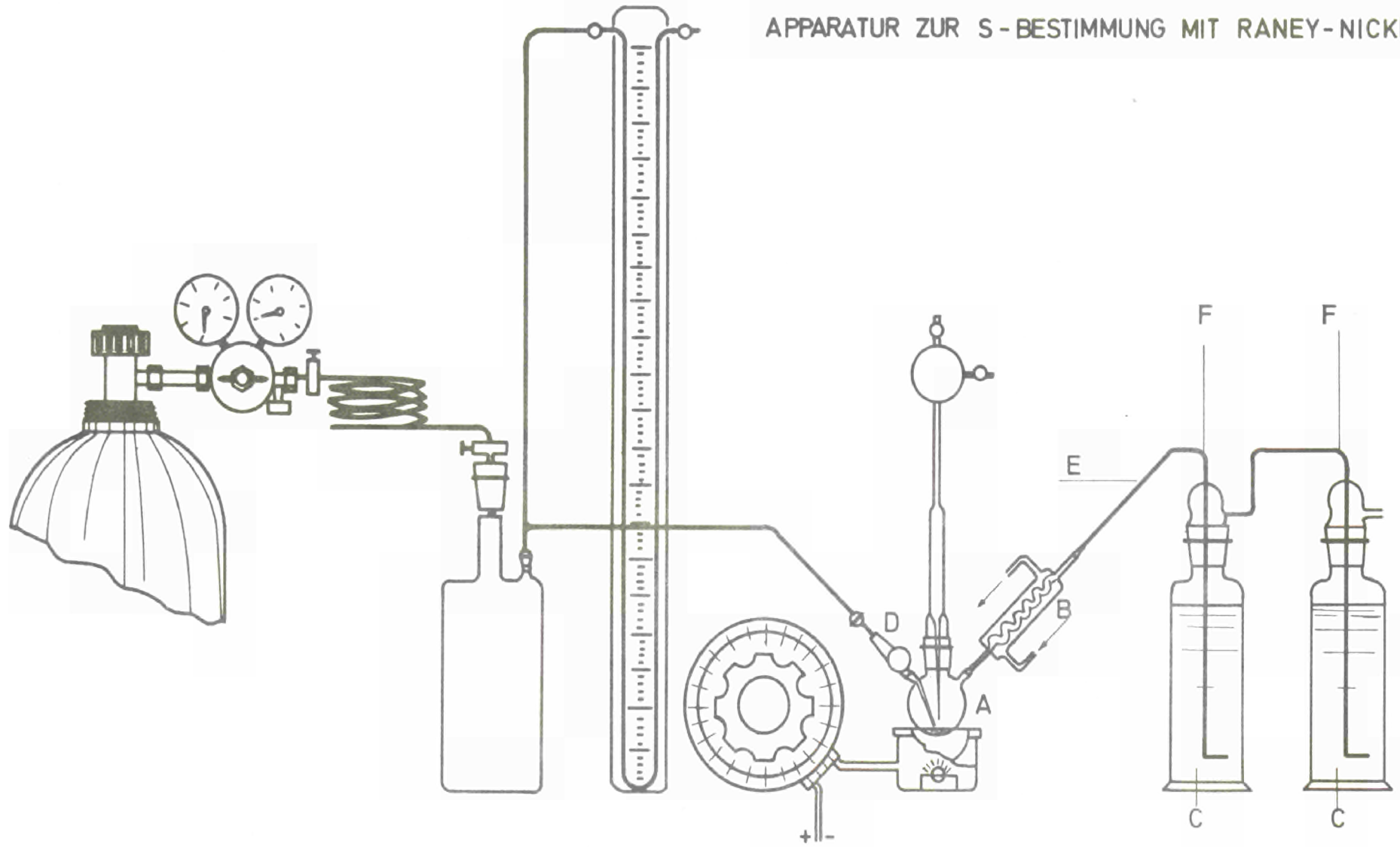


Abb. 1

Spurensauerstoffbestimmung in TerphenylPrinzip der Methode

Die organische Substanz wird in reinem sauerstofffreiem Stickstoffstrom vergast oder vercrackt, die entsprechenden Reaktionsprodukte über einen auf 1120°C ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) erhitzten Kohlekontakt geleitet. Dabei wird der gesamte Sauerstoff der Substanz quantitativ in Kohlenmonoxid übergeführt (Boudouard-Gleichgewicht), das anschließend über Anhydrojodsäure (Molverbindung aus J_2C_5 und 1 Mol $\text{HJO}_3 = \text{HJ}_3\text{O}_8$) geleitet und zu Kohlendioxid oxydiert wird unter Ausscheidung äquivalenter Mengen Jod, die in $\sim 20\%$ iger Natronlauge absorbiert werden. Nach Leipert wird das Jodid mit Brom-Eisessig zu Jodat umgesetzt und nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Zusatz von Kaliumjodid das nun versechsfachte Jod mit Thiosulfat gegen Stärke als Indikator titriert und der Verbrauch an Normallösung auf $\%$ Sauerstoff ausgerechnet.

Apparatur

Verbrennungsautomat für O_2 -Bestimmung (hergestellt in der
Lehrwerkstatt oder von der Firma Heraeus)

2 Elektr. Langöfen $1100-1200^{\circ}\text{C}$, 42 V/8,5 Amp., 20 cm lang

Elektr. Langofen (Anhydrojodsäure $120-130^{\circ}\text{C}$, 42 V/0,9 Amp.,
20 cm lang

Elektr. Laufbrenner $800-1200^{\circ}\text{C}$, 42 V/4,5 Amp., 6 cm lang

Temperatur-Meßgerät Millivoltmeter (nur bei Eigenbau)

Thermoelemente Pt-Pt-Rh

Elektr. Zuleitungen

Elektr. Widerstände (nur bei Eigenbau)

Elektr. Ofen $100-200^{\circ}\text{C}$ (N_2 -Reinigung) 50 cm lang, 220 V/1 Amp.

Quarzrohr für N_2 -Reinigungsöfen (60 cm lang, \varnothing 5-6 cm)

Das Transportgas Stickstoff muß reinst sein (wasser- und sauerstofffrei). (BTS-Katalysator wird im Wasserstoffstrom bei 100-150° aktiviert. Der aktivierte Katalysator hat eine schwarz-braune Farbe).

Verbrennungsquarzrohr mit Schliffkern und seitlichem Ansatz,
Rohrlänge 74 cm, \varnothing 10-11 mm und 16 cm Kapillare
(Außen- \varnothing 4 mm)

Verschlußkappe mit Hahn

Dreiweghähne (Glas)

Glasrohr, \varnothing 4 mm (für die Umkehrspülung) oder Kupferkapillare
 \varnothing 4 mm

U-Rohre 100 mm hoch mit "0" Schliffen (Glas)

Blasenzähler (60-80 mm hoch)

Anhydrojodsäurerohr (Oxydationsrohr) mit Kugelschliff an der
einen Seite und Schliffkern "0" an der anderen
Seite (20-21 cm lang, \varnothing 10-12 mm)

Absorptionsröhrchen mit Schliffhülse "Nr. 0" nach Dr. Unter-
zaucher

Mundstück mit Schliffkern "0"

Glasstab mit Pt-Öse

Eisenstab 5 cm lang, \varnothing 4 mm

Starker Stabmagnet

Quarzwolle

Quarzfäden

Quarzsplitter (geschmolzen, Korngröße 3 mm)

Pt-Schiffchen

Gummischlauch mit Kapillarbohrung (\varnothing 1 mm)

Mikroexsikkator mit Kupferblock

Nickelspatel

Pinzette mit Pt-Spitze

Stoppuhr

Halbautomatische Bürette, 2 Liter-Vorratsflasche
Erlenmeyerkolben 300 ml
Kühlgefäß aus V₂A-Stahl
Vorratsflaschen 100-250 ml, 10 ml, 0,02 ml Einteilung

Reagenzien

CK₃-Ruß
Natronasbest (Merck) hirsekorngroß
Natronkalk (Merck)
P₂O₅ (Merck)
Bimsstein (hirsekorngroß, Merck)
Paraffinöl (Blasenzähler)
20%ige NaOH (reinst)
25%ige H₂SO₄ (reinst)
1%ige Stärkelösung
Kaliumjodid p.a.
Kaliumjodat p.a.
Brom p.a.
Eisessig p.a.
Na-acetat p.a.
Konzentrierte Ameisensäure p.a.
Flußsäure 40%ig

Ausführung der Analyse

Ein neues Quarzrohr wird vor dem Gebrauch mit Flußsäure gefüllt und 10 Minuten stehengelassen, danach mit dest. H₂O und CH₃OH gründlich gespült (~25-30 mal), getrocknet und mit Hilfe einer rauschenden Gasflamme (900-1000°C) ausgeglüht:

Rohrfüllung

Von der Rohrverengung aus angefangen füllt man

etwa 4 cm Quarzsplitter

0,5 cm Quarzwolle (ausgeglüht)

12-13 cm gereinigter CK_3 -Ruß (leichtes Klopfen der Rohrwand vermeidet Kanalbildung)

0,5 cm Quarzwolle

9 cm Quarzsplitter

0,5 cm Quarzwolle

12 cm CK_3 -Ruß

4 cm Quarzfäden.

Füllung der U-Rohre

In die gereinigten, getrockneten U-Rohre füllt man zum Glasbogen hin etwas Quarzwolle in den einen Schenkel Natronasbest/Natronkalk (3:1), in den anderen Schenkel P_2O_5 -Bimsstein (1:1). Durch leichtes Klopfen der Glaswand wird Kanalbildung verhindert. Zum Abschluß gibt man in jeden Schenkel etwas Quarzwolle und kittet die Schliffe mit Glaskitt zu.

Blasenzähler wird so weit mit Paraffinöl oder konz. H_2SO_4 gefüllt, daß das Gaseinleitungsrohr etwa 5 mm in die Flüssigkeit eintaucht. Der Blasenzähler wird so eingebaut, daß der gefüllte Teil zum Rohr hin zeigt.

Zusammenbau

siehe Zeichnung.

Das Verbrennungsquarzrohr wird so in die elektr. Heizöfen eingelegt, daß die mit Kohle gefüllten Teile von den beiden Öfen 1100°C bedeckt sind. Dann verbindet man das Verbrennungsrohr mit der übrigen Apparatur mit einem eingefetteten Kapillarschlauch (Vaseline) so, daß Glas auf Glas stößt. Auch alle anderen Glasteile werden mit eingefettetem Kapillarschlauch nach Zeichnung, Glas auf Glas, angeschlossen. An das U-Rohr (1) schließt man den Blasenähler an und an diesen die Zuleitung des gereinigten N_2 .⁺⁺⁾ Man überzeugt sich von der Dichtigkeit der Apparatur, indem man alle Hähne schließt und etwas N_2 einleitet. Nach einigen Minuten dürfen im Blasenähler keine Blasen mehr erscheinen. An das U-Rohr (2) wird mit Hilfe eines gefetteten Kugelschliffes das Anhydrojodsäureröhrchen angeschlossen und der Heizofen 120°C so über das Röhrchen geführt, so daß der Schliffkern noch vom Ofen bedeckt wird. Die mit Vaseline gut eingefettete Schliffkappe wird aufgesetzt und der Hahn H_3 geschlossen. Die beiden Dreiweghähne $\text{H}_1 + \text{H}_2$ werden so gedreht, daß der Stickstoff vom seitlichen Ansatz her die Rohrfüllung und das Anhydrojodsäureröhrchen durchfließt. Die drei Thermoelemente werden je eins mit der Spitze in die Mitte der beiden Kohle-Öfen und des Anhydrojodsäureofens gesteckt und mit dem Millivoltmeter verbunden. Man schaltet die Elektroöfen ein und reguliert mit den Widerständen die gewünschten Temperaturen ein⁺⁾ . Jetzt stellt man den N_2 -Strom so ein, daß im Blasenähler 9-10 Blasen/10 sec. (= 10 ml/1 Min.) gezählt werden und spült das Rohr von hinten mit reinem Stickstoff durch Drehen der beiden Dreiweghähne H_1, H_2 und glüht den dabei oft entstehenden weißen Kranz im Quarzrohr mit einer Gasflamme nach vorne bis zum Schliffkern aus.

⁺⁾ beide Langbrenner $1120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
Anhydrojodsäureofen 120°C

⁺⁺⁾ Der gereinigte Stickstoff muß vor der Apparatur auf einem konstanten Eingangsdruck von 0,4 atü eingestellt werden.

Herstellung der Kohle

Die angelieferte CK_3 -Kohle wird durch einen Siebsatz gesiebt. Der körnige Teil ~ 1 mm wird in ein Quarzrohr gefüllt und mindestens 24 Stunden mit reinem N_2 bei $1150^\circ C$ durchspült und von allen Verunreinigungen befreit. Man bereitet sich größere Vorräte und verwendet die so behandelte Kohle für die Füllung der Verbrennungsrohre.

Herstellung des Anhydrojodsäurepräparates

siehe Vorschrift Veröffentlichung⁺⁾ .

Füllen des Anhydrojodsäurerohres

In das gründlich gesäuberte und getrocknete Glasrohr gibt man etwas ausgeglühte Quarzwolle, füllt das feinkörnige weiße Anhydrojodsäurepräparat vorsichtig ein und klopft leicht unter Drehen des Rohres die Wandungen, damit keine Kanalbildung auftreten kann. Man füllt bis zur Hälfte des Schliffkerns Anhydrojodsäure ein und hält sie mit einem Quarzwolle-„stopfen“ fest.

Nach mehreren Analysen füllt man neue Anhydrojodsäure nach. Ein Anhydrojodsäurerohr kann bei täglichem Gebrauch ein Jahr und länger halten.

⁺⁾ I. Monar, Mikrochimica Acta 2, 1965, S. 208-50

Herstellung der Brom-Eisessigacetatlösung

500 g Na-acetat p.a. werden in 4500 ml Eisessig durch vorsichtiges Erwärmen gelöst (10%ige Lösung), Nach dem Erkalten werden in 1000 ml dieser Lösung 5 ml Brom gelöst.

Blindwertbestimmung

Nachdem die gesamte Apparatur etwa 1 Stunde lang mit Stickstoff gespült ist, schließt man die Glashähne H_2 , H_3 und prüft auf Dichtigkeit der Apparatur. Nach einigen Minuten dürfen im Blasenähler keine Gasblasen mehr auftreten. Dann wird das Absorptionsröhrchen mit etwa 1-2 ml 20%iger NaOH durch Ansaugen mit Hilfe des Mundstückes beschickt. Durch Drehen des Röhrchens werden die Wandungen mit der NaOH-Lösung gut benetzt. Der größte Teil der NaOH-Lösung soll sich in dem erweiterten Rohrteil befinden. Die Schliffhülse des Röhrchens muß absolut trocken und sauber sein und wird dann fest auf den Schliffkern des Anhydrojodsäurerohres aufgesetzt. Der Verschlußkappenhahn H_3 bleibt offen und man läßt 7 Minuten den N_2 -Strom als Umkehrspülung laufen, dann schließt man H_3 . Der Laufbrenner wird auf das Verbrennungsrohr gesetzt, der Synchronmotor und die Brennerheizung eingeschaltet und H_2 so gedreht, daß der Gasstrom durch das Verbrennungs- und Absorptionsrohr läuft. Man kontrolliert noch einmal die Anzahl der N_2 -Blasen im Blasenähler 9-10/10 sec., schaltet die Heizung des Laufbrenners und den Synchronmotor ein. Der Ablauf des Brenners bis zum Anschlag an den Heizofen (1120°C) dauert etwa 15 Minuten. Man spült noch etwa 7 Minuten mit reinem N_2 nach und schaltet dabei die Heizung des Laufbrenners aus. Der Verschlußkappenhahn H_3 wird nun geöffnet, das

Absorptionsröhrchen entfernt, der Inhalt quantitativ in einen 150 ml Erlenmeyerkolben mit dest. H₂O (50 ml) überspült. Dazu gibt man 5 ml der Brom-Eisessigacetatlösung, schüttelt gut durch und gibt etwa 1 ml Ameisensäure zu, schüttelt wieder und läßt den Kolben 3 Minuten stehen. Nach Zugabe von etwa 5-10 mg KJ p.a. und etwa 5 ml 25%iger H₂SO₄ und 1 ml 1%iger Stärkelösung wird mit 0,01 n-Na₂S₂O₃ bis zur Farblosigkeit titriert. Die Apparatur gilt als blindwertfrei, wenn nach Ablauf der Verkrackung (ohne Substanzeinwaage) und Zugabe von KJ, H₂SO₄ und Stärkelösung zu der mit Brom- und Ameisensäure behandelten Absorptionslösung nach 1 Minute keine Blaufärbung auftritt. Eine blindwertfreie Apparatur ist zur Analyse bereit.

Titereinstellung der 0,01 n-Na₂S₂O₃

Man wägt 0,01 Milliäquivalente KJO₃ = 3,55 mg in einen 300 ml Erlenmeyerkolben ein, fügt etwa 200 ml Wasser zu und läßt sie 10 Minuten stehen, gibt 100 mg KJ, 5 ml 25%ige H₂SO₄ zu und titriert mit der einzustellenden 0,01 n-Na₂S₂O₃-Lösung nach Zugabe von 1 ml Stärkelösung bis zur Farblosigkeit.

Berechnung des theoretischen Verbrauchs an ml 0,01 n-Na₂S₂O₃ für die KJO₃-Einwaage in mg.



214010 mg KJO₃ entsprechen 600000 ml 0,01 n-Na₂S₂O₃

W mg KJO₃ entsprechen a ml 0,01 n-Na₂S₂O₃

$$a = \frac{W \cdot 600\ 000}{214010}$$

a = Verbrauch ml 0,01 n-Na₂S₂O₃ (theoret.) für W mg KJO₃

W = Einwaage KJO₃ in mg (~3,55 mg).

Berechnung des Faktors (f) der 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

$$f = \frac{a}{b}$$

a = theoret. Verbrauch in ml 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für
~3,55 mg KJO_3 (W)

b = gefundener Verbrauch in ml 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für
~3,55 mg KJO_3 (W).

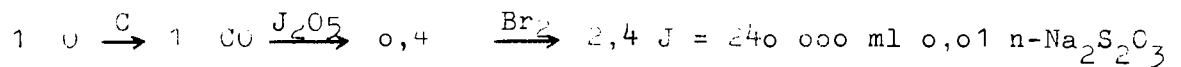
Einwaage und Verbrennung^{+))}

Zur Spuren-Sauerstoffbestimmung im Terphenyl wird die Einwaage wie folgt vorgenommen. ~100 mg der geschmolzenen Probe werden in ein Pt-Schiffchen eingefüllt, das in einem verschlossenen Wägeschweinchen gewogen wird. Bei Anlieferung der Probe in Ampullen wird der Ampullenhals mit einer Glassäge abgeschnitten und mit Hilfe eines getrockneten reinen Mikrospatels die Substanz in Pt-Schiffchen überführt und wie oben gewogen. Die Ampulle kann mit einem kleinen Gummistopfen gut verschlossen werden zur Aufbewahrung für weitere Bestimmungen.

Unmittelbar vor Beginn der Analyse wird das Wägeschweinchen geöffnet und das Pt-Schiffchen mit der Einwaage und dem Eisenstab mit Hilfe des Glasstabes so weit in das Reaktionsrohr eingeführt, daß es zwischen seitlichem Ansatz und Verschlusskappe steht und setzt die Schliffkappe auf, läßt 7 Minuten die „Umkehrspülung“ laufen und dreht den Hahn H_2 und H_3 so, daß der Stickstoffstrom diesen Teil ausspült. Dann schließt man H_3 , dreht H_2 so, daß der Stickstoffstrom das Rohr passiert und führt nun mit Hilfe des Magneten das Substanzschiffchen bis ~40 mm vor den Langbrenner und führt den Eisenstab in die

^{+))} Zur Ausführung der Sauerstoffbestimmung mit einem Heraeus-Automaten siehe Mikrochimica Acta 2, 1965, S. 208-50

Ausgangsstellung zurück. Heizung und Laufwerk des Laufbrenners werden eingeschaltet. Nach 15 Minuten Laufzeit werden Heizung des Laufbrenners und Laufwerk ausgeschaltet und die Apparatur noch 7 Minuten mit Stickstoff nachgespült. Für die nächste Verbrennung (Analyse) ist die Apparatur dann bereit, wenn man das Schiffchen mit Hilfe des Magneten an die Rohröffnung geführt, H_2 und H_3 so gedreht hat, daß der Stickstoffstrom nur diesen Teil der Apparatur durchströmt, bis die neue Einwaage in das Rohr eingeführt wird. Man entfernt das Absorptionsröhrchen von der Apparatur und arbeitet es - wie bei der Blindwertbestimmung beschrieben - auf. Nach Zugabe von KJ (~100-200 mg) und Ansäuern mit 25%iger H_2SO_4 titriert man schnell den größten Teil des ausgeschiedenen Jods (damit kein Jod-Verlust auftritt) mit 0,01 n- $Na_2S_2O_3$ bis zur hellgelben Farbe, gibt etwa 1 ml Stärkelösung zu und titriert bis zur Farblosigkeit. Aus dem Verbrauch an 0,01 n- $Na_2S_2O_3$ ml wird der Sauerstoff-Gehalt ausgerechnet.



Berechnung:

$$\frac{a \cdot f \cdot F \cdot 100}{W} = \% O_2$$

a = Verbrauch 0,01 n- $Na_2S_2O_3$ in ml

f = Faktor der 0,01 n- $Na_2S_2O_3$

F = Umrechnungsfaktor 0,06665; 1 ml 0,01-n = 0,06665 mg O_2

W = Einwaage in mg.

Flüssigkeiten wägt man in Kapillaren ein.

Hygroskopische Substanzen in Wägeschweinchen.

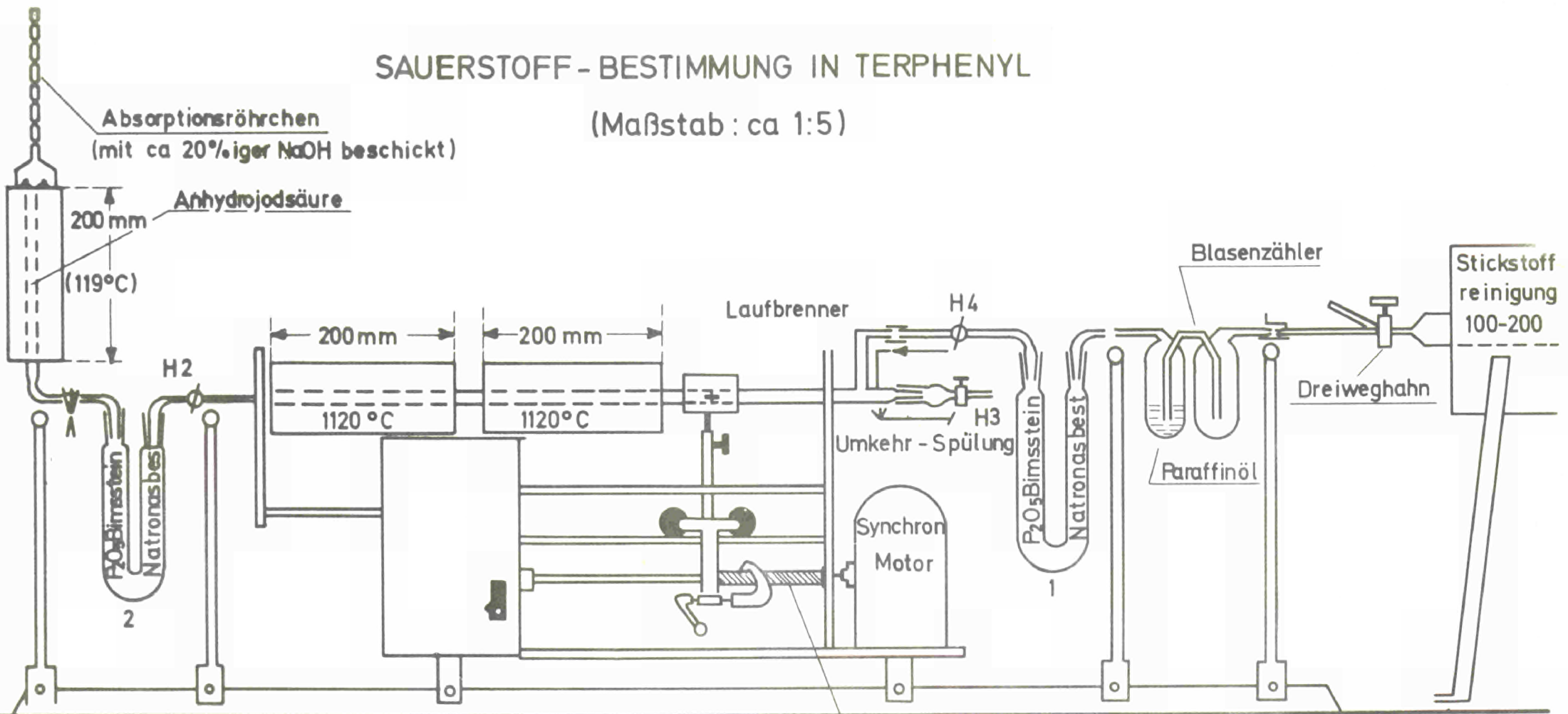
Vor Beginn der Tagesarbeit werden zunächst solange Blindwertbestimmungen durchgeführt, bis die Apparatur keinen Blindwert mehr zeigt. Dann verbrennt man eine oder auch mehrere Testsubstanzen (Benzoesäure oder m-Nitranilin), und nach richtigen O_2 -Werten werden Routineanalysen ausgeführt.

Fehlerquellen

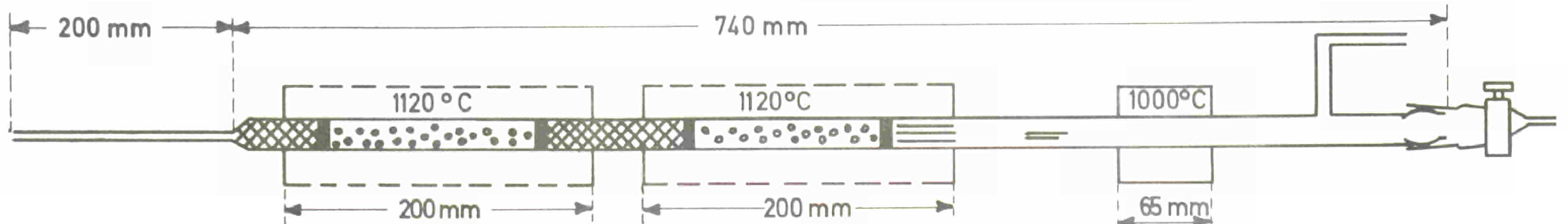
Verbrauchte Kohle, starke Graphitkohlenbildung, verbrauchter Natronasbest und inaktive Anhydrojodsäure, Ofentemperaturen unter oder über dem Soll.

SAUERSTOFF - BESTIMMUNG IN TERPHENYL

(Maßstab : ca 1:5)



Laufwelle (Ablaufzeit ca 14 Min.)



-  CK₃ Ruß
-  Quarzwolle
-  Quarzsplitter
-  Quarzfäden

Maßstab: 1:4

Spurensauerstoffbestimmung mit der
Gaschromatographie

1. Prinzip der Methode

Die organische Substanz wird in einem Gasstrom He:H₂ (95:5) verkrackt, die gebildeten Reaktionsprodukte über einen auf 1050° ± 20° erhitzten Kohlekontakt geleitet und anschließend das dabei entstandene Kohlenmonoxyd gaschromatographisch bestimmt.

2. Apparatur

Das Trägergasgemisch wird durch Eindrücken einer bestimmten Menge Wasserstoffs in eine Heliumbombe hergestellt; der Gehalt massenspektroskopisch analysiert.

Das mit einem Druck von 3 Atü austretende Gas wird über einen katalytisch wirkenden Reiniger für Wasserstoff (Deoxo der Firma Baker & Co., USA) geleitet, in dem Spurensauerstoff zu Wasser reduziert wird. Letzteres wird auf einer nachfolgenden Molekularsiebkolonne MS 5 A abgefangen. Das Gas wird über Kupferleitungen bis zu einem Nadelventil geführt, aus dem es direkt in die Apparatur eintritt. Ein Manometer zeigt sowohl die Druckveränderungen während des Krackvorganges als auch die allmähliche Zunahme des Gesamtdruckes hinter dem Nadelventil - bedingt durch langsame Verstopfung des Rohres - an.

Die Gaseinleitung sowie die Probeneinführung in das Quarzrohr erfolgen über ein Einlaßteil, das im Detail in Abb. 1 wiedergegeben ist.

Das Quarzrohr von 46 cm Länge, 15 mm Außen- \emptyset ist am Ausgang mit einer Kapillare von 14 cm Länge versehen, über die der Anschluß mittels Swagelok-Paßstück und Kupferrohr an das Gaseinlaßteil des Gaschromatographen erfolgt.

Die Rohrfüllung besteht aus einem Pfropfen aus Quarzwolle gefolgt von einer Kohleschicht von 35 cm Länge und einem abschließenden Quarzwollepfropfen.

Zur Erhitzung der Kohleschicht werden die beiden Langöfen der Heraeus-Apparatur dicht aneinander geschoben und arretiert. Temperatur 1050°. Das Proben- und Gaseinlaßteil soll so weit vom Ofen entfernt sein, daß die Kühlung ausreicht, den verwendeten Dichtungsring (Viton oder Gummi) nicht anzugreifen.

Gaschromatograph:	F&M Modell 700
Detektor:	WX; 250 mA; Temp. 120°
Kolonnen:	1 m MS 5A; Temp. 60°
Trägergas:	5% H ₂ in Helium; Fluß 50 ml/Min.
Schreiber:	1 mV Vollausschlag
Stichlösungen:	Benzoessäure in Benzol gelöst. O ₂ -Konzentrationen zwischen 0,01 γ O/ μ l und 0,1 γ O/ μ l. Sämtliche Lösungen befinden sich in Waschflaschen, die stän- dig mit über P ₂ O ₅ getrocknetem Stickstoff durchspült werden.

3. Ausführung der Analysen

Ungefähr 2-2,5 g Terphenyl werden in ein Schliffgefäß mit 10 ml Strichmarke eingewogen und mit Benzol bis zur Marke aufgefüllt (Meßlösung). Zum Trocknen der Lösung wird mittels eines Schliffes mit Einleitungsrohr über P_2O_5 getrockneter Stickstoff eingeleitet (mindestens 1/2 Stunde).

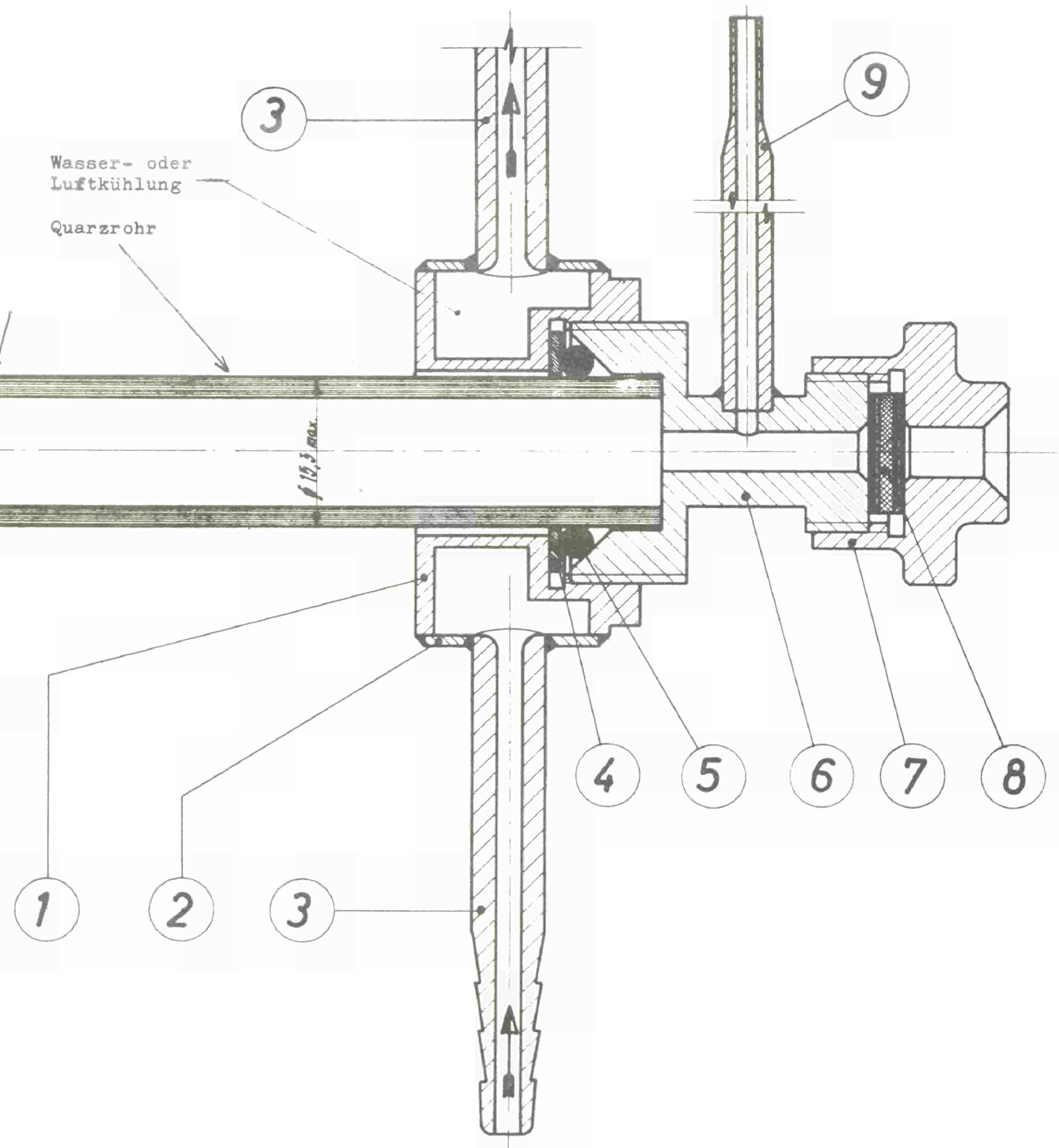
Aus dieser Lösung werden jeweils 50 μ l in die Apparatur eingespritzt.

Unmittelbar vorher muß durch wiederholtes Einspritzen von reinem Benzol und den Benzoleichlösungen die Eichkurve und damit der jeweilige „Gesamtzustand“ der Apparatur festgestellt werden. Nur wenn die Eichlösungen und die Benzoleinspritzungen einigermaßen reproduzierbare Werte ergeben, können die Peaks der Meßlösungen vernünftig ausgewertet werden. Da der CO-Peak meistens auf der Flanke des sehr viel größeren Methanpeaks liegt, hat sich gezeigt, daß eine Auswertung der Peakfläche anstelle der Peakhöhe keine wesentliche Verbesserung der Genauigkeit mit sich bringt.

Auch nach der Einspritzung der Meßlösung empfiehlt es sich, Benzol und Eichlösungen zur Kontrolle zu analysieren.

Legende zu Abbildung 1

- ① Material: Messing oder Kupfer
- ② Schlüsselfläche \emptyset 38/36 x 17
- ③ Schlauchansatz
- ④ Andruckring \emptyset 23,5/15,5 x 1
- ⑤ Dichtring: Gummi oder Viton
- ⑥ Schlüsselfläche
- ⑦ Verschlusskappe für Membrane
- ⑧ Gummimembrane
- ⑨ Gaseinlaßrohr



M: 2:1

Abb. 1

Nachweis von CO- und S-haltigenVerunreinigungen in TerphenylkühlmittelnPrinzip

Eine benzolische Lösung des Kühlmittels wird mit konz. Schwefelsäure extrahiert. Dabei gehen basische Komponenten wie Ketone, Äther und Thioäther in die Schwefelsäure über. Sie sind darin gegenüber den Terphenylen sehr stark angereichert. Der Nachweis dieser Verbindungen geschieht mittels Dünnschichtchromatographie.

Arbeitsweise

1.) 2 g Substanz (reines oder pyrolysiertes Terphenyl) werden in 50 ml Benzol gelöst, im Schütteltrichter (längliche Form) mit 10 ml konz. H_2SO_4 unterschichtet und 3 mal kräftig durchgeschüttelt.

2.) Nach der Trennung in 2 Phasen wird die untere Phase in ein 50 ml Becherglas abgelassen und unter Kühlung in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit 40 ml dest. Wasser verdünnt.

Die Zeit zur Trennung der beiden Phasen ist vom Zersetzungsgrad der zu untersuchenden Proben abhängig. Wenig zersetzte Proben trennen sich schnell und sauber ab.

3.) Die wässrige Schwefelsäurephase wird nun mit 10 ml Chloroform im Schütteltrichter ausgezogen.

4.) Von dieser Lösung werden 10 μ l bis 50 μ l je nach Gehalt auf Kieselgel-G-Platten (Merck) aufgetragen und bei einer relativen Feuchte von 65% mit Chloroform, das vom zugesetzten Alkohol durch Ausschütteln mit Wasser befreit wurde, entwickelt.

5.) Nach Trocknen der Platten können diese unter UV-Licht (366 $m\mu$) ausgewertet und fotografiert werden.

Eine noch bessere Sichtbarmachung der Flecken erreicht man durch Ansprühen der Platte mit einer gesättigten Trichloressigsäurelösung in Äther.

R_f -Wert des Benzanthrone (bei 65% r.F.) = 72. Seine Nachweisempfindlichkeit: $\approx 10^{-10}$ g.

Wasserbestimmung in organischen Kühlmitteln

(unter besonderer Berücksichtigung der
Probenahme am Kreislauf)

A. Prinzip

Die Probenahme erfolgt in Serumfläschchen; das Wasser im gasförmigen Kopfraum wird durch Zugabe von trockenem Chloroform resorbiert. Aus dieser Lösung wird dann das Wasser durch azeotrope Destillation ausgekreist und in der Vorlage mit Karl Fischer-Lösung titriert.

B. Apparatur (s. Abb. 2)

Automatisches Dead-stop-Titrationsgerät Radiometer TTT 1

- Endpunktpotential: - 70 V
- Abschaltverzögerung: 10 sec.

C. Arbeitsweise

- 1.) Titerstellung der K.F.-Lösung. Sie erfolgt mit Natriumtartratbiihydrat in austitriertem Methanol als Titrierlösung. Einzelheiten werden als bekannt vorausgesetzt.
- 2.) Trocknung des Chloroforms und Stickstoffs
 - a) Das Lösungsmittel Chloroform wird in einem Vorratsgefäß über aktivem Molekularsieb (4 \AA) aufbewahrt (200 g/l). Vor Gebrauch läuft es durch die Molekularsiebsäule 2 A.
 - b) Der Stickstoff (pp) wird in 2 hintereinander geschalteten Molekularsiebtürmen (4 \AA ; 6 cm \varnothing , 40 cm h) aus Messing gereinigt.

3.) Probenahme und -vorbereitung (s. Abb. 1)

- Serumfläschchen von etwa 80 cm^3 Inhalt 12^{h} auf 120° erhitzen.
- Noch heiß mit Serumkappen verschließen, die selbst bei 50° im Vakuum getrocknet und dann im Exsikkator über Blaugel aufbewahrt werden.
- Nach dem Abkühlen Fläschchen wägen.
- Vor der Probenahme Nadelventil und Injektionsnadel am Kreislauf durch kurzes Ausströmenlassen des Kühlmittels spülen; dann 10-15 g in Probegefäß einfüllen (etwa $\frac{1}{5}$ des Flaschenvolumens).
- Nach dem Abkühlen Probegefäß wägen.
- Mit Hilfe einer Injektionsnadel (I.N.) 20-30 g getrocknetes CHCl_3 ins Probegefäß bringen. Wägen.
- Schütteln, bis sich die Probe vollständig gelöst hat und $0,5 \text{ atü N}_2$ aufpressen.
- Mit Hilfe einer an beiden Enden angespitzten Kanüle (bei 120° getrocknet) Inhalt des Probegefäßes bei PS in den Destillationskolben 3 A^{*)} überführen, der ebenfalls mit einer Serumkappe versehen ist. Im Fläschchen verbliebene Reste der Lösung zurückwägen.

4.) Destillation und Titration

- Insgesamt 30 ml CHCl_3 mit einer Geschwindigkeit von 2-3 ml/min in das Auffanggefäß 8 A destillieren.
- Die gesamte Menge in das Titrationsgefäß 1 B, das etwa 80 ml austitriertes Methanol enthält, einlassen. Titrieren.

*) Das darin befindliche Chloroform wird vor dem Einfüllen schon zum Sieden gebracht.

- Berechnung

$$\text{ppm H}_2\text{O} = \frac{\text{ml} \cdot \text{K.F.-Lösung} \cdot f_{\text{KF}} - \bar{x}_{\text{bl}}}{\text{Einwaage}} \frac{[\mu\text{g}]}{[\text{g}]}$$

f_{KF} = Titer der K.F.-Lösung $[\mu\text{g/ml}]$ (600-500 $\mu\text{g/ml}$)

\bar{x}_{bl} = mittlerer Blindwert f. 30 ml CHCl_3 dest.

Einwaage. = tatsächlich eingebrachter Bruchteil der
Probeneinwaage

Anmerkungen

- a) In das Titriergefäß (130 ml) können ohne zwischenzeitliche Leerung solange Chloroformschübe eingebracht werden, als das Verhältnis $\text{CH}_3\text{OH-K.F.-Lösung} : \text{CHCl}_3$ kleiner als 2 : 1 bleibt, d.h., daß nach jeder Analyse + anschließender Blindwertbestimmung der Inhalt des Titrationsgefäßes geleert werden muß.
- b) Die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers im Titrationsgefäß muß für Blindwertbestimmung und Analyse genau gleich sein.
- c) Direkte Probeneingabe ohne Auskreisen. Wenn die Proben bei Zimmertemperatur flüssig und HB-arm sind, können sie direkt in die austitrierte K.F.-Lösung eingespritzt werden, die aber dann schon 20-30 ml CHCl_3 enthalten muß.

D. Nachweisgrenze

Bestimmung des Blindwerts (Destillationsblindwert)

Man destilliert 30 ml CHCl_3 aus dem Kolben 3 A in die aus-
titrierte Vorlage und bestimmt die übergetriebene Wassermenge.

$$\bar{x}_{\text{bl}} = \text{ml} \cdot \text{K.F.-Lösung} \cdot f_{\text{K.F.}}$$

Blindwerte an 15 aufeinanderfolgenden Tagen

$$\bar{x}_{\text{bl}} = 201 \pm 28 / \mu\text{g H}_2\text{O}$$

Nachweisgrenze

$$\underline{c} = \frac{3 \cdot 28 \text{ } \mu\text{g}}{10 \text{ } \mu\text{g Einwaage}} = 8,4 \text{ ppm H}_2\text{O}$$

1. EVAKUIEREN

0,2 Torr



2. WÄGEN

Wägen
des leeren
Probegefäßes

3. PROBENAHEME



geheizter
Hahn



4. WÄGEN

Wägen
Probegefäß
+ Probe

5. CHLOROFORM-ZUGABE

Molekularsieb



6. WÄGEN

Wägen
Probegefäß
+ Probe
+ Lösungsmittel

7. INERTGAS AUFDRÜCKEN

2 Türme

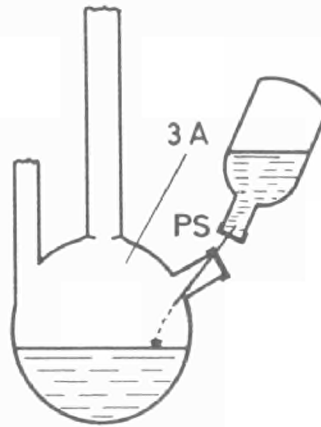
Molekularsieb



0,5 atü



8. UMFÜLLEN DER PROBE IN DEN
DESTILLATIONSKOLBEN (DRUCKENTLEERUNG)



9. WÄGEN

Zurückwägen
des leeren
Probegefäßes

Proben-
Vorbereitung

(schematisch)

Abb. 1

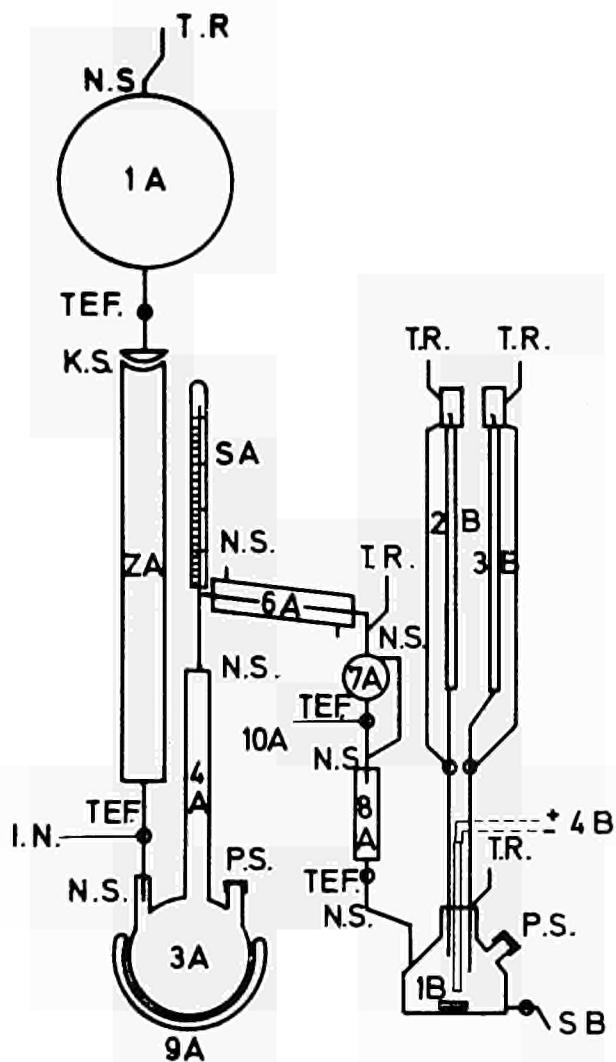


Abb. 2

P.S. Fenicillinstopfen

TEF Teflonhahn

T.R. Trockenrohr

K.S. Kugelschliff (50/35)

N.S. Normalschliff (14.5)

I.N. Injektionsnadel

1A Vorratskolben für CHCl_3 (1 l)

2A Trockenkolonne mit Molekularsieb 4 \AA
(l = 55 cm, \varnothing = 4 cm)

3A Destillationskolben (250 ml)

4A Destillationskolonne, gefüllt mit Glasperlen
(l = 30 cm, \varnothing = 2,5 cm)

5A Thermometer (1-100°C)

6A Liebigkühler (l = 15 cm, \varnothing = 2 cm)

7A 1. Auffanggefäß (30 ml)

8A 2. Auffanggefäß (50 ml graduiert, $\sqrt{1}$)

9A Heizgerät

10A Abfluß für wiederverwendbares CHCl_3

1B Titrationsgefäß (100 ml)

2B Vakuumbürette für Methanol

3B Vakuumbürette für K.F.-Reagenz

4B Elektrode

5B Abfluß

GC. - Internal Standard Method

for

Determination of ϕ 2, o- ϕ 3, m- ϕ 3, p- ϕ 3, DF1) Operating conditionsa) General

Any gas chromatograph equipped with a TC or F.I.D. detector;
any gas chromatographic column able to perform a complete
separation between m- ϕ 3 and p- ϕ 3.

b) Suggested conditions

<u>TC_detector</u>	<u>F.I.D._detector</u>
Column: 2.5 m, 1/4" S.Steel	Column: 2.5 m, 1/8" S.Steel
Phase: 1% Bentone 34 + 10% Silicon Grease on 60/80 mesh Celite A.W.	Phase: 10% Dow 11 on Diatoport S 60/80 mesh
Column temp.: ~ 250°C	Column temp.: ~ 230°C
I.Port: 350°C	I.Port: 350°C
Detector: TC, 350°C, 150 mA	Detector: F.I.D.
Carrier gas: He, 60 ml/min.	Carrier gas: N ₂ , 30-40 ml/min.
Recorder: 1 mV full scale	Recorder: 1 mV full scale

When not operated, leave the columns without carrier gas
at 50-80°C.

2) Determination of calibration factors

Make a preliminary injection of the sample to be analyzed to
get an idea of component concentrations. Prepare a solution
containing ϕ 2, o- ϕ 3, m- ϕ 3, p- ϕ 3 (solvent: benzene; for F.I.D.
CS₂ or others) at concentrations near to the samples to be
analyzed. Add the internal standard (i.e. triphenylmethane)
whose concentration is about half as high as that of m- ϕ 3.

Both the absolute and the relative concentrations of the test mixture components should be as close as possible to those of the sample solution (approxim. relative concentration of components in CM-2):

$$\begin{aligned}\phi 2 &= 1 \quad (\text{normalized}) \\ o-\phi 3 &= 20 \\ m-\phi 3 &= 75 \\ p-\phi 3 &= 4\end{aligned}$$

Inject a syringe volume of at least 20% of syringe capacity. Do 5 injections. Integration is performed by the most precise means available. Calculate the calibration factor for each component using the formula:

$$F_c = \frac{A_i \times W_c}{A_c \times W_i}$$

where:

- F_c = component calibration factor
- W_c = weight of component (mg)
- W_i = weight (mg) internal standard
- A_c = component peak area
- A_i = internal standard peak area

Average the specific factors thus calculated to obtain mean specific correction factors.

3) Analysis of the organic coolant samples

Determination of $\phi 2$, $o-\phi 3$, $m-\phi 3$, $p-\phi 3$

Make sure that sample be homogeneous (melting) and weighing be representative. Dissolved sample concentration must be close to that of the test mixture, as well as the injected volumes. Add internal standard to about the same relative concentration as for the test mixture. Be sure to analyze

the sample at the same detector signal attenuation as used for the calibration series. Measure the peak areas by the same method as for the test mixtures and calculate the percentage of each component in the sample using the formula:

$$\%C = \frac{A_c \times F_c \times W_i \times 100}{A_i \times W_s}$$

where:

%C = weight per cent of component in the sample

A_c = component peak area

A_i = internal standard peak area

F_c = component calibration factor (see b)

W_i = weight (mg) of internal standard

W_s = weight of the sample (mg)

Repeat injection three times and average the results for each component.

4) Determination of DP ("decomposition products")

Using the mean values as found under 3) the DP content is calculated as follows:

$$\%DP = 100 - (\%O_2 + \%O_3 + \%m-O_3 + \%P-O_3).$$

Recalibration has to be done at least once a day.

'Dosage des Lourds (HB) dans les PolyphénylesObjet et Domaine d'Application

Le présent document a pour objet la description du dosage des lourds dans les polyphényles.

La méthode est applicable quelle que soit la teneur en lourds de l'échantillon.

Principe

La teneur en lourds est déterminée par microdistillation couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

MicrodistillationAppareillage

- Matériel courant de laboratoire.
- Ensemble de microdistillation (voir fig. 1 et 2).
- Banc à vide - pression stabilisée à 0,5 (\pm 0,1) Torr.
- Bain d'huile réglé à 220°C.

Réactifs

- Hexane.
- Benzène.
- Laine de Verre.
- Graisse silicone.

Mode opératoire

Prises d'essai:

- Peser (au 1/10 mg) dans chaque bouilleur exactement environ 1 g de polyphényle fondu, en étuve à température d'environ 130°, et homogénéisé.

[Nettoyer parfaitement l'extérieur des bouilleurs ainsi que l'intérieur des rodages des bouilleurs après refroidissement avec de l'hexane.]

Dosage:

- Préparer deux bouilleurs (au fond un peu de laine de verre) (P₂).
- Peser (au 1/10 de mg) exactement environ 1 g de polyphényle fondu et homogénéisé dans chaque bouilleur (P₁) bouilleur + polyphényles.
- Introduire et peser un petit tampon de laine de verre (P₃).
- Raccorder les deux bouilleurs au dispositif de piègeage et de raccordement de vide (0,5 mm de Hg).
- Mettre le moins possible de graisse de silicone sur les rodages.
- Placer les bouilleurs dans un bain d'huile (silicone) (immerger jusqu'au début des rodages) régulé à 220°, pendant 1/2 heure.
- Nettoyer les rodages des bouilleurs et l'extérieur après refroidissement avec de l'hexane.
- Peser les bouilleurs au 1/10 de mg (P₄).
- Recueillir les microdistillats des deux réfrigérants par lavage au benzène pour analyse chromatographique ultérieure. Au préalable la solution de benzène est évaporée, sur la plaque chauffante, sans porter à l'ébullition, jusqu'à environ 5 ml dans un Erlenmeyer de 50 ml.

Expression des résultats:

$$- \left[\text{Teneur en résidu } R = \frac{P'}{P} \cdot 100 \text{ } [\%] \right]$$

P représente le poids de l'échantillon introduit dans chaque bouilleur ($P_1 - P_2$).

P' représente le poids de résidu correspondant [$P - (P_3 - P_4)$].

Un écart de plus de 0,5% (val.abs.) entre les deux bouilleurs doit être considéré comme suspect.

La teneur en résidu de l'échantillon (P') est obtenue par la moyenne des résultats des deux bouilleurs.

$$- \left[\text{Teneur totale en lourds} = R + C \text{ } [\%] \right]$$

C désigne le pourcentage de lourds de correction ayant microdistillé et trouvé par analyse chromatographique (voir partie II).

Durée du dosage:

La détermination de la teneur en résidu nécessite 1 heure 1/2 environ.

Corrections chromatographiques par analyses du microdistillat

Principe

L'analyse est effectuée par voie chromatographique en phase gazeuse sur la solution benzénique des microdistillats de polyphényles.

Conditions opératoires de l'analyse chromatographique

Chromatographe	F.I.D.	TCD
Enregistreur	Type MECI, 1 mV - response 1"	
Colonne	1/4", 3 m de long, inox	
Support	Chromosorb W 60/80 mesh	
Phase stationnaire	Silicone Dow 11, 10%	
Gas porteur	N ₂ , 40 ml/min	H ₂ , He, 100 ml/min
Débit d'H ₂	30 ml/min	-
Débit d'O ₂	300 ml/min	-
Température colonne	260°C	280°C
Température injecteur	350°C	350°C
Température détecteur	380°C	350°C
Quantité injectée	1 μ l	20 μ l
Durée séparation	20-25'	20'

Mode opératoire

Prise d'essai:

1 μ l de solution benzénique amène à 5% du microdistillat pour le F.I.D.

20 μ l de solution benzénique amènés à 5% du microdistillat pour le TCD.

Réalisation de l'analyse:

- 1) On réalise 3 chromatogrammes pour chaque essai de microdistillation dans l'ordre suivant:
Essai - mélange témoin - essai.
- 2) Mesure planimétrique des courbes. Tous les pics à temps de rétention plus élevé que le p-terphényle sont considérés globalement comme Σ HB. Les terphényles sont représentés par Σ Ø3.
- 3) Les 2 chromatogrammes des essais sont évalués selon la formule suivante:

$$\% \Sigma \overline{\text{HB}}_{\text{dist.}} = \frac{100 \cdot f_{\text{HB}} \cdot \Sigma F(\text{HB})}{\Sigma F(\emptyset 3) + \Sigma F(\text{HB})}$$

f_{HB} : facteur de correction pour HB (voir ci-après)

F: surface des pics normalisés à la même sensibilité.

4) Pour les 2 résultats la moyenne arithmétique est faite et comme valeur finale corrigée pour $\% \Sigma \overline{\text{HB}}$

$$\% \Sigma \overline{\text{HB}}_{\text{dist.}} = \frac{\% \Sigma \overline{\text{HB}} (1) + \% \Sigma \overline{\text{HB}} (2)}{2}$$

5) Le facteur f_{HB} est calculé selon la formule suivante:

$$f_{\text{HB}} = \frac{\Sigma F_{\emptyset 3} \cdot G_{\text{HB}}}{\Sigma F_{\text{HB}} \cdot G_{\emptyset 3}}$$

à partir d'un mélange-test dans lequel G représente le poids des constituants.

Expression des résultats:

Chaque constituant du soluté benzénique multiplié par le facteur $(1 - \frac{P'}{P})$ de microdistillation donne la teneur correspondante à l'échantillon de polyphényles. Les corrections chromatographiques des lourds ayant microdistillé sont données par la formule:

$$C = \Sigma \overline{\text{HB}}_{\text{dist.}} \cdot (1 - \frac{P'}{P}) \quad [\%]$$

Durée de l'analyse:

3 heures.

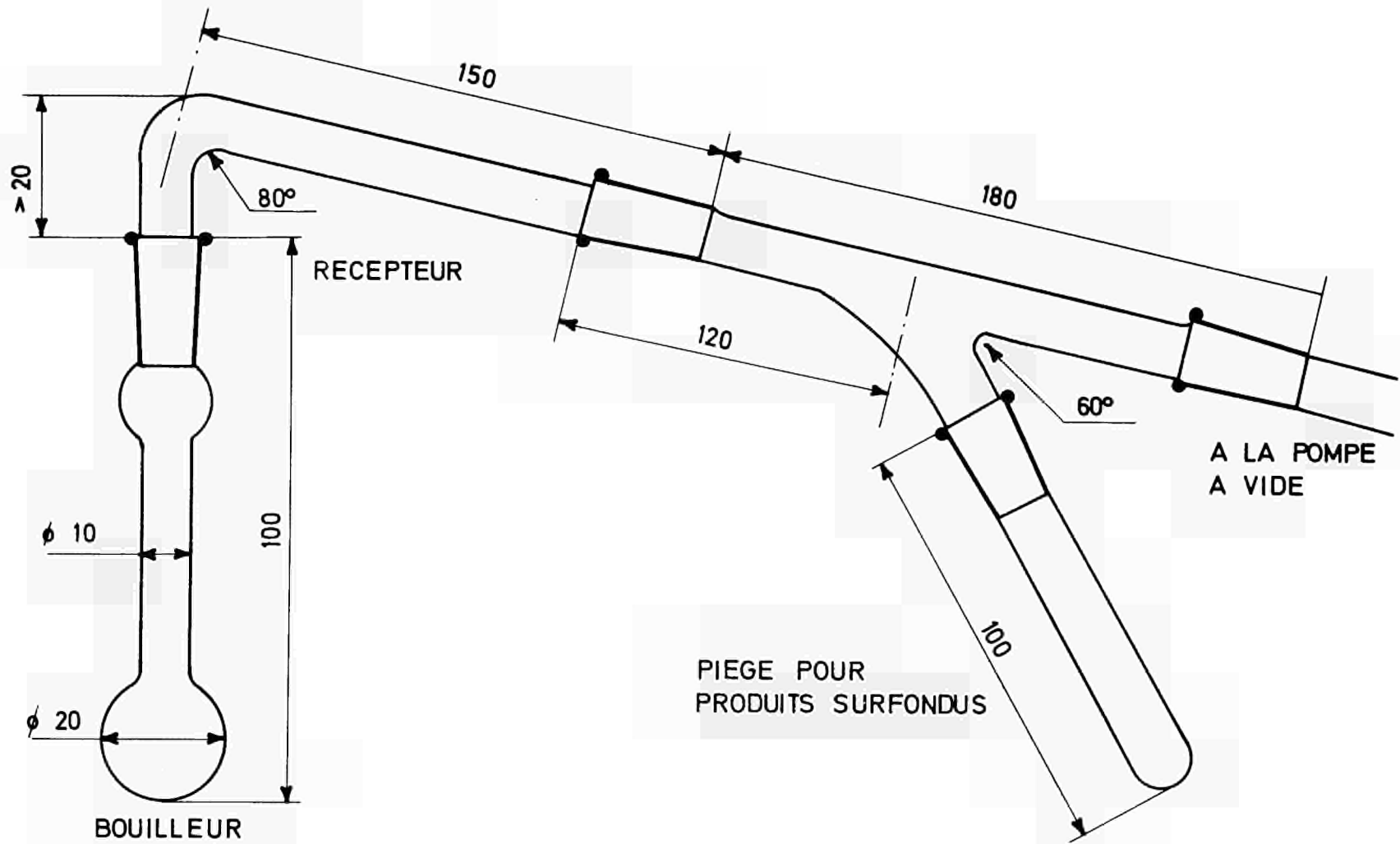


Abb. 1

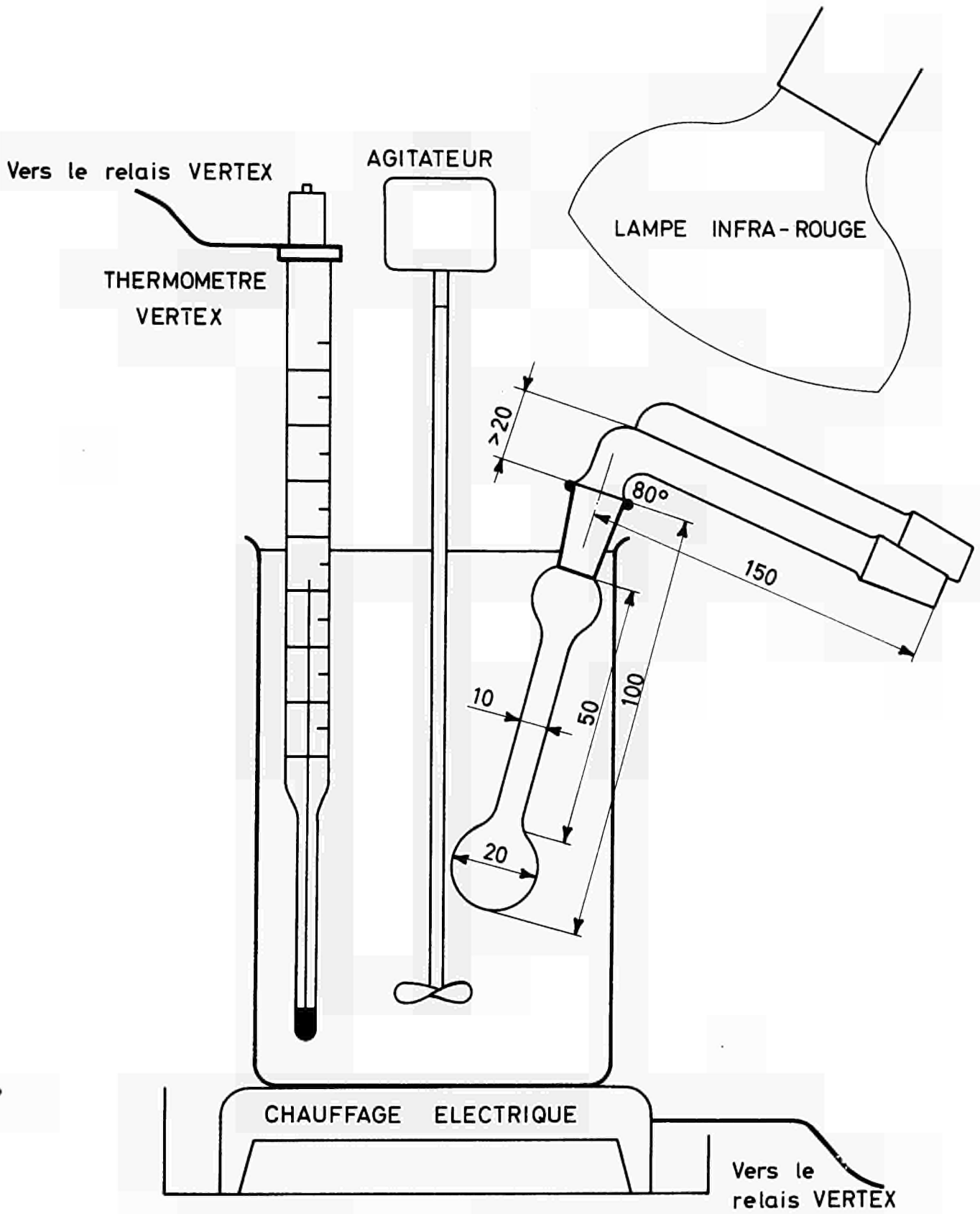


Abb. 2

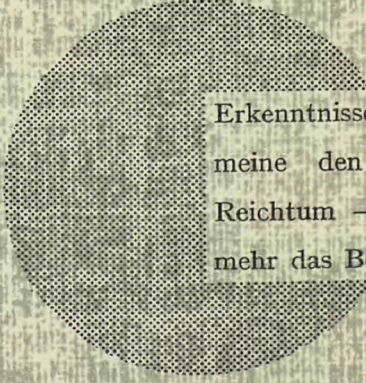
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office central de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

BIBLIOTHÈQUE
L. E. 3. 1999
EURATOM

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTÉS EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBAD
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTÉS EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)