

KfK 3639
Dezember 1983

Untersuchung der strahlenchemischen TBP-Zersetzung unter den Bedingungen des Purex-Prozesses

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK - 3639

PWA - 66/83

Untersuchung der strahlenchemischen TBP-Zersetzung unter den Bedingungen
des Purex-Prozesses

R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die strahlenchemische Zersetzung des bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen verwendeten Extraktionssystems 30 Vol.-% Tributylphosphat/70 Vol.-% n-Alkan wurde untersucht. Die Versuchsbedingungen waren den Prozeßgegebenheiten weitgehend angenähert, d.h. es handelte sich in der Regel um Zweiphasenstrahlungen mit unterschiedlicher Salpetersäurekonzentration, die teilweise auch unter Zusatz von Uran durchgeführt wurden.

Die HDBP-Bildungsrate stieg in Abwesenheit von Uran mit der Säurekonzentration geringfügig an. Nach Zugabe von Uran ($C_{\text{Org}} \approx 35 \text{ g/l}$) konnte diese Abhängigkeit nicht mehr festgestellt werden.

Bestrahlungen bei unterschiedlicher Gasatmosphäre (N_2 , O_2 , N_2O) führten nur im Falle des N_2O zu einer deutlichen Abnahme der HDBP-Bildung.

Die TBP-Zersetzung in wäßrigen Lösungen (3 M HNO_3) zeigte eine exponentielle Abnahme der TBP-Konzentration mit zunehmender Dosis.

Die Bildungsraten von H_2MBP und H_3PO_4 wurden ebenfalls in einigen Messungen untersucht. Die Werte lagen mit 0,99 mg/Wh (org.) bzw. 0,59 mg/Wh (aq) für Monobutylphosphat und 4,88 mg/Wh für Phosphorsäure erheblich niedriger als die entsprechenden Werte für die HDBP-Bildung.

In einer weiteren Versuchsserie wurden die G-Werte der sicherheitstechnisch relevanten Radiolysegase Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan und Butan bestimmt. Für Wasserstoff wurde ein G-Wert von 0,75, für die Kohlenwasserstoffe Werte zwischen 2×10^{-2} und 2×10^{-3} ermittelt.

Ein Nachbestrahlungseffekt in Form einer deutlich erhöhten hydrolytischen HDBP-Bildungsrate wurde bei Proben, die zuvor bestrahlt worden waren, festgestellt.

Die chemische Natur der radiolytisch gebildeten Zersetzungsprodukte, die durch die routinemäßige Lösungsmittelwäsche nicht mehr aus dem Solvent entfernt werden können und die ein starkes Komplexbildungsvermögen mit vierwertigen Metallen, z.B. Zirkon, aufweisen, wurde aufgeklärt. Es handelt sich dabei in erster Linie um langkettige saure Phosphatester. Daneben könnten in geringer Konzentration noch Polykarbonylverbindungen vorliegen.

Neben dem strahlenchemischen Abbau des Extraktionsmittels TBP wurde auch die Zersetzung des als Verdünnungsmittel verwendeten Alkangemisch untersucht. Wegen der Vielzahl der Substanzen, die dabei entstehen, ist eine Einzelkomponentenanalyse wenig sinnvoll. Daher war die Entwicklung von einfach zu handhabenden halbquantitativen Verfahren zur Erfassung der relevanten Verbindungsklassen Hauptziel dieser Arbeiten.

Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit ermöglicht nach entsprechender Probenvorbehandlung eine Bestimmung von in der Probe vorliegenden langkettigen sauren Phosphatestern, von Karbonsäuren sowie von enolisierbaren Diketonen. Zur Konzentrationsabschätzung von Nitroalkanen und Alkylnitraten kann die pulspolarographische Untersuchung bestrahlter Solventproben herangezogen werden.

Investigation of the radiolytic TBP degradation under Purex process conditions

Abstract

The radiolytic degradation of the extraction system 30 vol-% TBP/n-Alkane, which is used for the reprocessing of spent nuclear fuel elements, was studied. We tried to choose experimental conditions similar to these of the process, i.e. the experiments were carried out as two phase irradiations with varying nitric acid concentrations. Partially uranium was added too.

In the absence of uranium the rate of the HDBP-formation increased slightly with the acid concentration. After the addition of uranium ($C_{\text{Org.}} \approx 35 \text{ g/l}$) this dependence disappeared.

Irradiations which were carried out under gas atmospheres (N_2 , O_2 , N_2O) showed only in the presence of N_2O a significantly diminished HDBP formation.

For the TBP degradation in aqueous solutions (3 M HNO_3) we found an exponential decrease of the TBP concentration with an increasing radiation dose.

The formation rate of H_2MBP and H_3PO_4 was studied in some experiments too. The values found were 0,99 mg/Wh (org.) and 0,59 mg/Wh (aq.) for H_2MBP and 4,88 gm/Wh for phosphoric acid. They were considerably lower than those of the HDBP formation.

The "G-values" of the H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 and C_4H_{10} which are produced by the radiolytic solvent degradation too were determined in a further series of experiments. They are relevant under safety aspects. The G-value found for the hydrogen formation was 0,75, the corresponding values for the gaseous hydrocarbons lied between 2×10^{-2} and 2×10^{-3} .

During the hydrolysis of solvent samples, which previously had been irradiated, we found a significantly increased HDBP formation rate as post irradiation effect.

The chemical nature of the complex forming radiolysis products, which accumulate in recycled solvents was elucidated. Long chain acid organophosphates could be identified as the compounds that we looked for. Besides that polycarbonyl compounds could exist in low concentrations too.

The degradation of the diluent was the subject of further studies. Because of the great number of different products which are found an analysis of single compounds is not reasonable. Therefore simple semi-quantitative analytical methods were developed in order to gain informations about the concentrations of the interesting compound classes.

After a suitable sample pretreatment long chain acid organophosphates, carboxylic acids and diketones in the enol form are determined by the measurement of the electrolytic conductivity. The pulse polarographic investigation of irradiated solvent samples allows the estimation of the concentration of nitroalkanes and alkylnitrates.

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	
1.	Einleitung	1
2.	Experimentelle Durchführung der Untersuchungen	1
2.1	Eingesetzte Chemikalien	1
2.2	Bestrahlung	2
2.3	Analytik	2
3.	Ergebnisse	4
3.1	Dibutylphosphatbildung im Zweiphasensystem	4
3.1.1	System 30% TBP/n-Alkan/HNO ₃	4
3.1.2	Einfluß von Uran auf die HDBP-Bildung	5
3.1.3	Bestrahlungen bei unterschiedlicher Gasatmosphäre	9
3.2	TBP-Zersetzung und HDBP-Bildung bei der Bestrahlung im Einphasensystem	10
3.3	Strahlenchemische Bildung von Monobutyl- phosphat und Phosphorsäure	15
3.4	Bildung von gasförmigen Radiolyseprodukten	16
3.5	Nachbestrahlungseffekte	19
3.6	Untersuchung der Ursachen der irreversiblen Solventverschlechterung	21
3.6.1	Bestrahlung und Anreicherung	22
3.6.2	Trennung und Identifizierung der Komplexbildner	23
3.6.2.1	Vorausgegangene Versuche	23
3.6.2.2	Chromatographische Fraktionierung des Destillationsrückstandes	25
3.6.2.3	Identifizierung der Einzelkomponenten	26

3.6.2.4	Chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen	28
3.6.2.5	Untersuchung der nichtflüchtigen Bestandteile der Komplexbildnerfraktionen	32
3.6.2.6	Zusammenfassender Überblick über die Untersuchungen zur Identifizierung der Komplexbildner	32
3.7	Zersetzung des Verdünnungsmittels	34
3.7.1	Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit	36
3.7.1.1	Messung von Modellsubstanzen	36
3.7.1.2	Anwendung des Verfahrens auf bestrahlte Proben	40
3.7.2	Polarographische Untersuchungen	43
4.	Literaturverzeichnis	49

1. Einleitung

Ein wesentliches Problem bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen nach dem Purex-Verfahren ist die Zersetzung des als Extraktionsmittel eingesetzten Tributylphosphats. Die Konzentration der Folgeprodukte ist zwar verhältnismäßig gering ($\ll 10^{-3}$ M/l pro Wh). Trotzdem können daraus, insbesondere bei kurzer Kühlzeit und intensiver Rezyklierung des Solvent, eine Reihe von Prozeßstörungen resultieren, z.B.:

- Niederschlags- und Emulsionsbildung
- Produktverluste
- Bildung von schweren organischen Phasen

Dies ist aus den bisherigen Erfahrungen bei der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoffen bereits hinreichend bekannt und dürfte für SBR-Brennstoffe noch erheblich an Bedeutung gewinnen.

Die Untersuchung der strahlenchemischen und hydrolytischen TBP-Zersetzung ist aus diesem Grunde seit über 30 Jahren Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen, deren Ergebnisse in einer kürzlich erschienenen Publikation zu einem großen Teil zusammengefaßt sind /1/. Diese Zusammenfassung zeigt jedoch deutlich, daß für Randbedingungen, die den im Prozeß vorliegenden Gegebenheiten weitgehend entsprechen, d.h. für Zweiphasenstrahlungen in Anwesenheit von Salpetersäure bzw. Salpetersäure und Uran, kaum belastbare Daten existieren. Das Fehlen solcher Angaben läßt weitere Untersuchungen über die strahlenchemische Zersetzung des TBP im Mischphasensystem besonders notwendig erscheinen.

2. Experimentelle Durchführung der Untersuchungen

2.1 Eingesetzte Chemikalien

Tri-n-butylphosphat (TBP) p.a. Fa. Fluka, wurde mit n-Alkan (Fa. Gelsenberg) auf 30 Vol.-% verdünnt. n-Alkan ist ein Gemisch von geradkettigen C₁₀-C₁₄-Kohlenwasserstoffen, das etwa folgenden Zusammensetzung aufweist: 3,7 Gew.-% n-C₁₀H₂₂, 44 Gew.-% n-C₁₁H₂₄; 39,6 Gew.-% n-C₁₂H₂₆; 9,7 Gew.-% n-C₁₃H₂₈; 0,5 Gew.-% n-C₁₄H₃₀. Die TBP/Alkan-Lösung wurde vor den Versuchen zur Entfernung saurer TBP-Zersetzungsprodukte mit 1 M Na₂CO₃-Lösung, 3 M HNO₃ und destilliertem Wasser gewaschen.

Salpetersäure (Fa. Merck) p.a. 67 Gew.%, wurde mit destilliertem Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration verdünnt.

Uranylнитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. Fa. Merck wurde zum Ansatz von salpetersauren Lösungen mit einer Urankonzentration von 120 g/l verwendet.

2.2 Bestrahlung

Die Bestrahlung erfolgte als Mischphasenbestrahlung mit einer 20 Ci Sr-90 Strahlenquelle (Typ Si F 22 der Fa. Radiochemical Centre Amersham). Ihre Dosisleistung, die mit dem Fricke-Dosimeter bestimmt wurde, lag bei $7,3 \times 10^{19}$ eV/hr.

Die beiden Phasen wurden während der Bestrahlung intensiv gerührt. Um die Reproduzierbarkeit der Randbedingungen zu erhöhen, wurde ein schwacher definierter Luftstrom (synth. Luft, ≈ 500 ml/hr) durch den Gasraum des Bestrahlungsgefäßes geleitet. Alle Versuche wurden mit einem organisch/wässrigen Phasenverhältnis von 3:1 durchgeführt. Die Dosisangaben beziehen sich, falls nichts anderes erwähnt ist, auf die organische Phase. Der Umsatz bei strahlenchemischen Reaktionen wird durch den "G-Wert" ausgedrückt, der die Anzahl neu gebildeter oder umgesetzter Moleküle pro 100 eV absorbierter Strahlungsenergie angibt.

2.3 Analytik

TBP und HDBP wurden gaschromatographisch bestimmt. Dieses Verfahren, das im Falle des HDBP eine vorherige extraktive Abtrennung und Methylierung erfordert, wurde bereits in einem früheren Bericht beschrieben /2/.

Zur Bestimmung von H_2MBP in organischer Phase wurde es folgendermaßen modifiziert. Die Rückextraktion des Phosphatesters aus der wässrigen Phase erfolgte durch einen verzweigten C_8 -Alkohol (2-Äthylhexanol), der einen erheblich besseren Verteilungskoeffizient für H_2MBP besitzt als das bisher verwendete Chloroform. Nach der Methylierung wurde die gaschromatographische Bestimmung mit einem phosphorspezifischen Phosphor-Stickstoff-Detektor durchgeführt. Dieser weist ein erheblich günstigeres Verhältnis von Meßsignal zu dem Signal des Lösungsmittels auf als der üblicherweise eingesetzte Flammenionisationsdetektor. Daraus resultiert eine wesentliche Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit.

H₂MBP und H₃PO₄ wurden in wäßriger Phase ionenchromatographisch bestimmt. Dazu mußte zunächst der Nitratgehalt der stark salpetersauren Lösungen sowie eventuell vorhandenes Uran entfernt werden. Die Bestimmung erfolgte mit einem Ionenchromatographen D10 der Fa. Dionex unter folgenden Trennbedingungen:

Trennsäule: AS 1

Eluens: 0,003 M NaHCO₃; 0,0024 M Na₂CO₃

Suppressor: Fasermembransuppressor

Detektion: Leitfähigkeitsmeßzelle; Meßbereich 100 µS/cm bzw. 30 µS/cm

Für die Datenerfassung, die als Peakhöhen- und Peakflächenintegration durchgeführt wurde, stand ein Labordatensystem HP 3353 der Fa. Hewlett-Packard zur Verfügung. Zur quantitativen Auswertung wurde eine Eichkurve herangezogen. Die Nachweisgrenze des Verfahrens lag bei 5 ppm.

Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Solventproben erfolgte mit einer Pipettenmeßzelle EA-660 c, sowie mit einem Konduktometer E 118 der Fa. Metrohm.

Die Meßzelle hatte ein Volumen von $\approx 1,5$ ml. Zur Erfassung der geringen Leitfähigkeitsänderungen wurde eine Zellkonstante von $0,078 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Während der Messungen war die Zelle auf 20°C thermostatisiert.

Die bestrahlte Probe wurde alkalisch gewaschen, um neben der erforderlichen Salzbildung die in der organischen Phase vorliegende Salpetersäure zu entfernen. Zur vollständigen Dissoziation der ionischen Verbindungen wurde die organische Phase anschließend mit Äthanol im Volumenverhältnis 1:1 versetzt und gemessen.

Die polarographischen Untersuchungen wurden mit einem Polarecord E 506 der Fa. Metrohm durchgeführt. Probenvorbehandlung und Elektrolyt entsprachen den Angaben von Propst /3/. Für die Messungen wurden folgende Randbedingungen gewählt:

Meßverfahren:	Pulspolarographie
Meßbereich:	-0,2 V - - 1,7 V
Pulsamplitude:	50 mV
Arbeitselektrode:	Quecksilbertropfelektrode

Bezugselektrode: Ag/AgCl-Elektrode
Hilfselektrode: Pt-Elektrode
Tropfzeit: 1 sec/Tropfen
Probenvolumen: 0,5 ml in 19,5 ml Elektrolyt
Probenspülung: 5 min mit N₂

Weitere experimentelle Einzelheiten werden bei den Meßergebnissen erwähnt.

3. Ergebnisse

3.1 Dibutylphosphatbildung im Zweiphasensystem

Dibutylphosphat ist auf Grund seiner verhältnismäßig hohen Bildungsraten in erster Linie für Prozeßstörungen durch die Lösungsmitteldegradation verantwortlich. Daher war das Hauptziel dieser Untersuchung, seine Bildung in Abhängigkeit von den prozeßrelevanten Parametern Säurekonzentration und Uranbeladung zu bestimmen.

3.1.1 System 30% TBP/n-Alkan/HNO₃

Die strahlenchemische HDBP-Bildung bei der Mischphasenradiolyse wurde in Gegenwart von 0,5 M und 3 M Salpetersäure untersucht. Tab.1 faßt die gemittelten Ergebnisse aus jeweils 6 Untersuchungen zusammen.

Tabelle 1: Einfluß der Salpetersäure auf die HDBP-Bildungsrate

HNO ₃ [M/l]	HDBP-Bildung [mg/Wh]	HDBP-Bildung [mg/Wh]	G-Wert	G-Wert (korr.)
0,5 M	78,2 mg ± 2%	77,5 mg	0,997	0,99
3 M	86,8 mg ± 5,3%	84,8 mg	1,1	1,08

Bei den korrigierten Werten dieser Tabelle wurde der Hydrolyseanteil an der HDBP-Bildung abgezogen. Die Ergebnisse zeigen einen geringfügigen Anstieg der HDBP-Bildungsrate mit zunehmender Salpetersäurekonzentration.

Es liegt außerdem eine lineare Abhängigkeit von der Strahlendosis vor (Abb.1), für die sich im untersuchten System folgende Gleichungen formulieren lassen:

$$C_{\text{HDBP}} \text{ [mg/l]} = 80,8 \times D - 9,54 \quad r^2 = 0,9995 \quad [0,5 \text{ M HNO}_3] \quad (1)$$

$$C_{\text{HDBP}} \text{ [mg/l]} = 82,9 \times D + 10,7 \quad r^2 = 0,9953 \quad [3 \text{ M HNO}_3] \quad (2)$$

[D = Strahlendosis (Wh/l); r^2 = Korrelationskoeffizient]

Diese G-Werte stimmen verhältnismäßig gut mit dem G_{HDBP} -Wert von 0,95 überein, der für 30% TBP in Amsco 125-82 nach Sättigung mit Wasser gemessen wurde /4/. Für organische TBP-Alkan-Mischungen, die ohne eine solche Äquilibrierung bestrahlt wurden, liegen die vergleichbaren Werte zumeist deutlich höher /1/.

3.1.2 Einfluß von Uran auf die HDBP-Bildung

Bei einer Serie von Bestrahlungsexperimenten wurde als wäßrige Phase Salpetersäure mit einer Uranbeladung von 120 g /l (=0,5 M/l) eingesetzt. Variiert wurde die Dosis und die Säurekonzentration (0,5 M/l bzw. 3 M/l). Die Ergebnisse von Tabelle 2 stellen die gemittelten Werte von je 12 Messungen dar (Abb.2).

Tabelle 2: HDBP-Bildung im System 30% TBP/n-Alkan/HNO₃ (120 g U/l)

HNO ₃ [Mol/l]	HDBP-Bildungsrate [mg/Wh]	HDBP-Bildungsrate (korr) [mg/Wh]	G-Wert	G-Wert (korr.)
0,5 M	69,5 mg ± 9,2%	62,1 mg	0,88	0,79
3 M	69,6 mg ± 14%	62,5 mg	0,88	0,8

Die Uranbeladung der organischen Phase - ≈35 g/l bei 3 M HNO₃ - führt zu einer deutlichen Erniedrigung der HDBP-Bildungsrate. Die gemittelten Werte liegen nach der Korrektur für den Hydrolyseanteil um 20% (0,5 M HNO₃) bzw. 26% (3 M HNO₃) niedriger als die bei den Bestrahlungen ohne Uran.

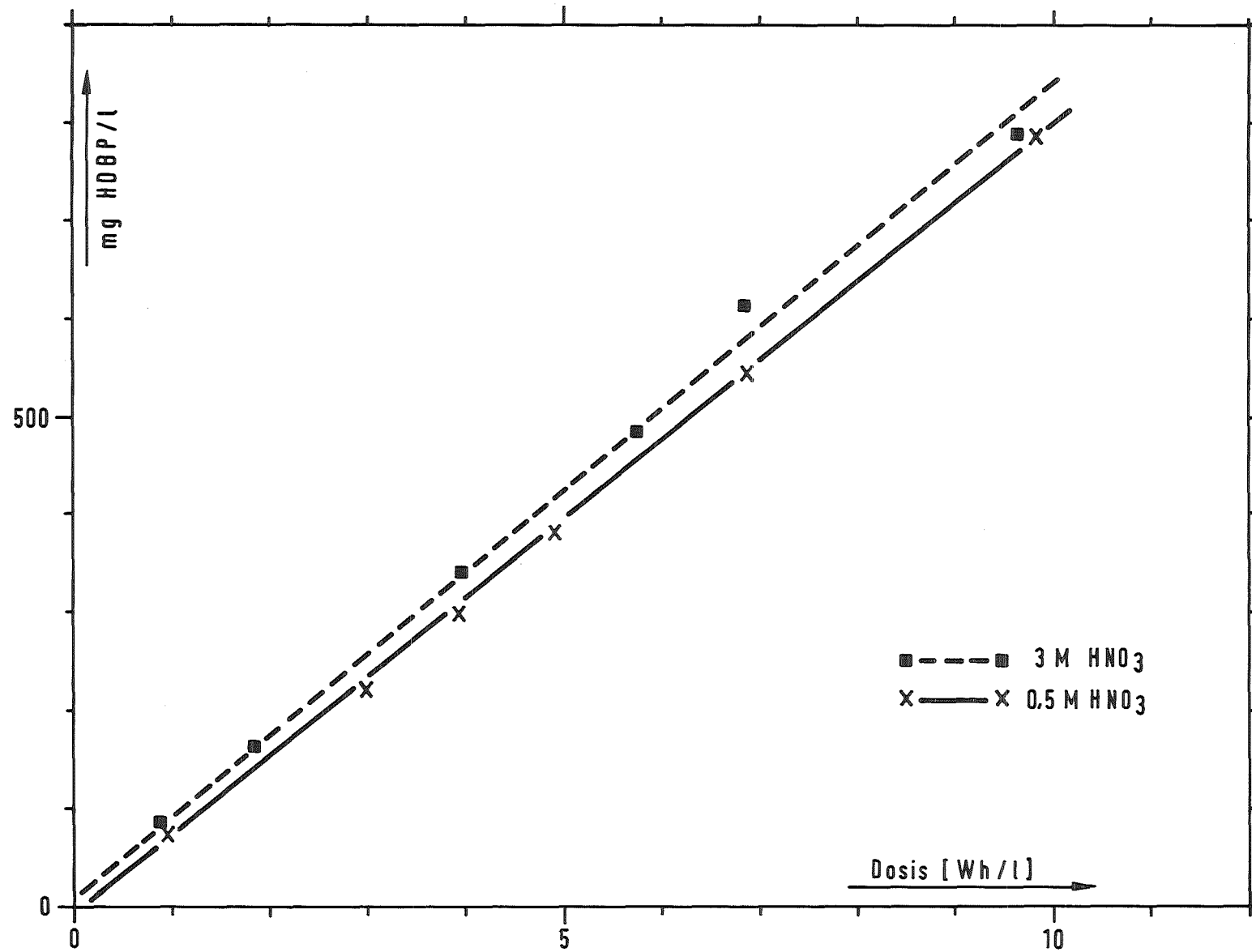


Abb.1: HDBP-Bildung durch Radiolyse System 30% TBP /n-Alkan/ HNO₃

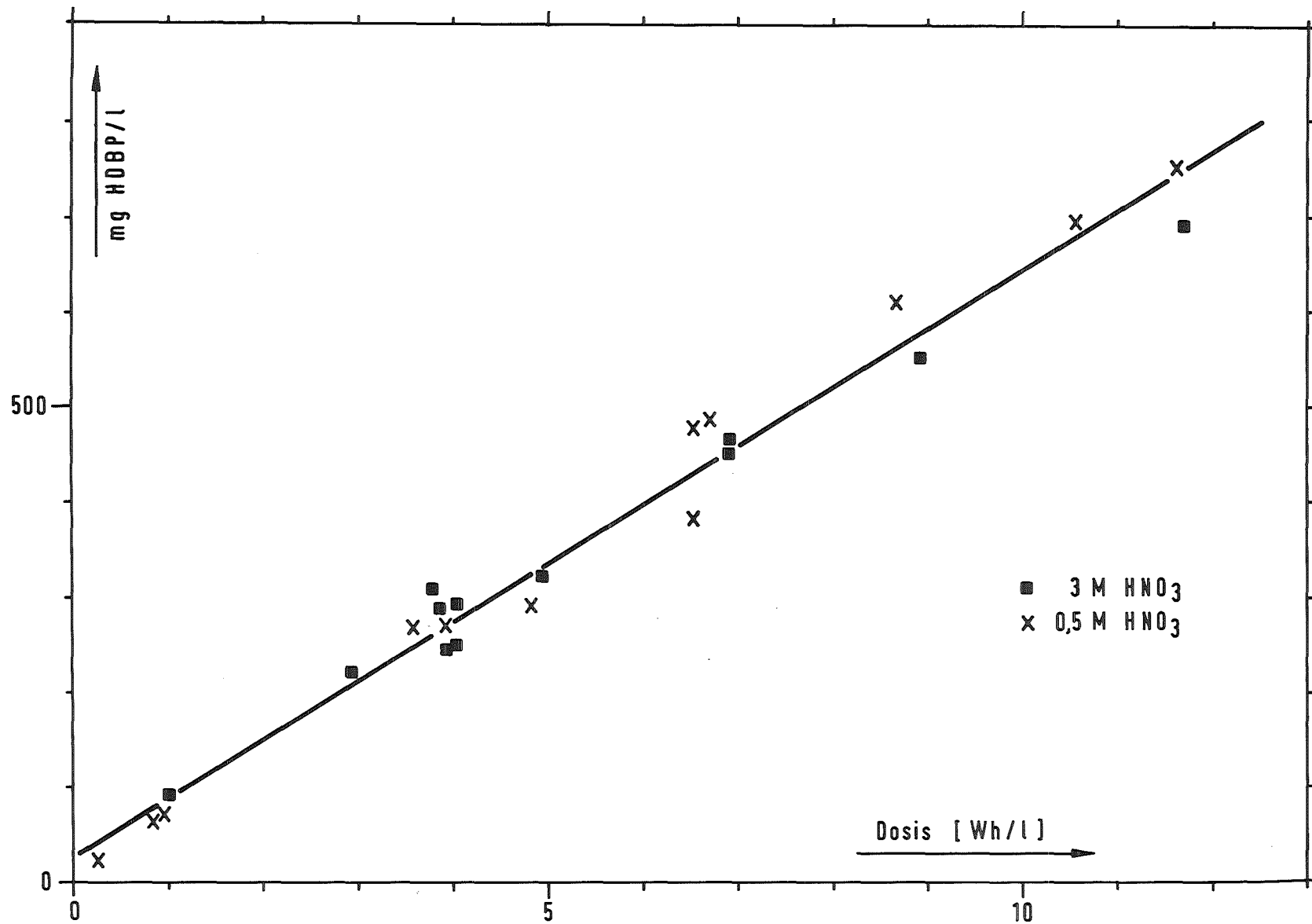


Abb.2: HDBP-Bildung durch Radiolyse System 30% TBP /n-Alkan/HNO₃/Uran

Außerdem war bei Anwesenheit von Uran ein Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die HDBP-Bildung nicht mehr festzustellen. Für die lineare Dosisabhängigkeit der Bildungsrate können deshalb beide Meßreihen zu einer gemeinsamen Kurvenanpassung herangezogen werden:

$$C_{\text{HDBP}} = 61,9 \times D + 25,8 \quad r^2 = 0,978 \quad (2a)$$

$$C_{\text{HDBP}} = 54,03 \times D + 26,1 \quad r^2 = 0,972 \quad (2b)$$

[D = Dosis (Wh/l); 2a = Meßwerte ohne Hydrolysekorrektur, 2b = Meßwerte mit Hydrolysekorrektur]

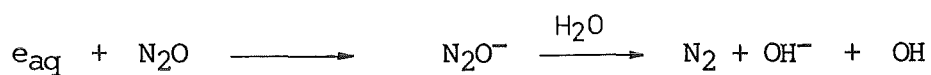
Zur Deutung dieses strahlenchemischen Schutzeffekts, der offenbar durch die Anwesenheit von Uran hervorgerufen wird, sind verschiedene Erklärungen denkbar:

- durch die Urankonzentration der wäßrigen Phase wird die TBP-Löslichkeit verringert. Geht man von der Annahme aus, daß die strahlenchemische Zersetzung bevorzugt in der wäßrigen Phase abläuft, könnte dies bereits zu niedrigeren G_{HDBP} -Werten führen.
- in der Literatur /5/ wird von einer Schutzfunktion des UO_2^{2+} -Kations bei strahlenchemischen Prozessen berichtet, da es in der Lage ist, bevorzugt mit Wasserstoffradikalen und solvatisierten Elektronen zu reagieren. Dies könnte im Endeffekt ebenfalls zu einer geringeren strahlenchemischen TBP-Zersetzung führen.
- durch die Uranbeladung der organischen Phase wird die HNO_3 -Konzentration, die darin komplex gebunden ist, reduziert. Falls das Ausmaß der radiolytischen Zersetzung in der organischen Phase von der Konzentration der darin gebundenen Salpetersäure abhängen würde, wäre die Erniedrigung der HDBP-Bildungsrate in Gegenwart von Uran eventuell auch auf diese Weise zu erklären.

Ob und welche dieser Möglichkeiten im vorliegenden Fall zutrifft, läßt sich aufgrund der experimentellen Ergebnisse nicht entscheiden. Allerdings ist die wäßrige Urkonzentration in der Mischphase mit $< 10 \text{ g/l}$ verhältnismäßig niedrig, so daß sie vermutlich nicht zu einer deutlichen Erniedrigung der TBP-Löslichkeit führen kann. Genaue Daten darüber liegen jedoch nicht vor. Weiterhin neigen wir aufgrund der später genauer behandelten Ergebnisse zur Einphasenhydrolyse zu der Ansicht, daß bei der Mischphasenradiolyse die strahlenchemische Zersetzung in der wäßrigen Phase eine wesentliche Rolle spielt. Diese Einwände würden gegen die erste und dritte Erklärung sprechen und die zweite als die relativ wahrscheinlichste übriglassen.

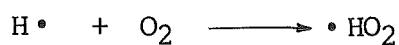
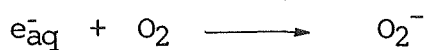
3.1.3 Bestrahlungen bei unterschiedlicher Gasatmosphäre

In einigen orientierenden Bestrahlungsversuchen wurde der Einfluß der Gasatmosphäre auf die Dibutylphosphatbildung untersucht. Der Hintergrund dieser Untersuchungen war, durch die Wahl geeigneter Randbedingungen die HDBP-Bildung weitgehend zu unterdrücken. Die Gasatmosphäre wurde während der Versuche durch Einleiten eines Gasstroms von $\approx 500 \text{ ml/h}$ in den Gasraum des Bestrahlungsgefäßes erzeugt. Während Stickstoff als Inertgas keine Wechselwirkung mit den Primärprodukten der Radiolyse eingehen kann, stellt N_2O einen sehr effizienten Fänger für solvatisierte Elektronen dar.



Hydroxylradikale, die auf diesem Wege entstehen, stellen die wichtigste oxidierende Spezies bei der Bestrahlung wäßriger Lösungen dar.

Sauerstoff reagiert sowohl mit solvatisierten Elektronen wie auch mit Wasserstoffradikalen.



Die entstehenden Perhydroxylradikale können allerdings nur noch mit aciden bzw. schwach gebundenen Wasserstoffatomen weiterreagieren.

Die Ergebnisse der verschiedenen Bestrahlungsexperimente sind in Tabelle 3 und Abbildung 3 dargestellt. Der Beitrag der Hydrolyse zur HDBP-Bildung unter diesen Bedingungen wurde nicht bestimmt, so daß die eigentlichen G-Werte wahrscheinlich etwas niedriger liegen.

Tabelle 3: HDBP-Bildung bei Bestrahlung unter unterschiedlicher Gasatmosphäre [30% TBP/n-Alkan, 3 M HNO₃ (120 g Uran/l); org./aq = 3:1]

Gasatmosphäre	HDBP-Bildungsrate [mg/Wh]	G-Wert
N ₂	52,4 mg	0,67
O ₂	62,3 mg ± 17%	0,79
N ₂ O	32,5 mg ± 24%	0,41

Da es sich nur um relativ wenige Messungen handelte (maximal 5 pro System), ist die Standardabweichung der Ergebnisse verhältnismäßig hoch. Trotzdem wird deutlich, daß nur die Bestrahlung unter N₂O zu einer erheblichen Reduzierung der HDBP-Bildungsrate führt. Dies deutet darauf hin, daß solvatisierte Elektronen ein wesentliches Agens für die strahlenchemische HDBP-Bildung darstellen. Allerdings scheint die Bildung von OH-Radikalen zu einer stärkeren Zersetzung des Verdünnungsmittels zu führen. Darauf weisen polarographische Untersuchungen hin, die wir mit den bestrahlten Lösungen durchführten /6/.

3.2 TBP-Zersetzung und HDBP-Bildung bei der Bestrahlung im Einphasensystem

Über die strahlenchemische Zersetzung von TBP in wäßrigen salpetersauren Lösungen liegen bis jetzt äußerst wenige Daten vor /7,8/, die außerdem mit relativ einfachen analytischen Methoden gewonnen werden. Wir haben deshalb ihren Verlauf in 3 molarer Salpetersäure untersucht (Tabelle 4).

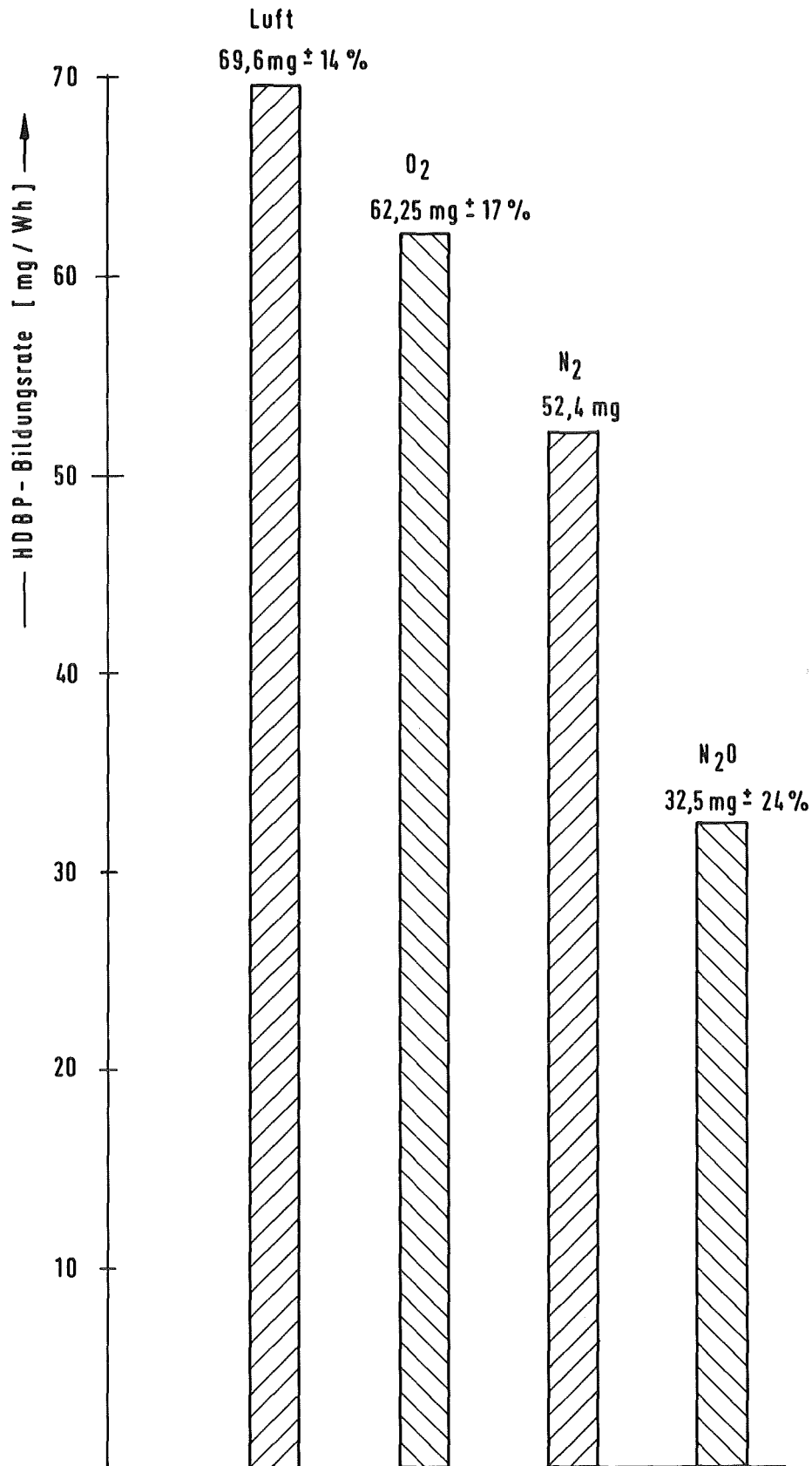


Abb.3: HDBP-Bildung bei Bestrahlungen mit unterschiedlicher Gasatmosphäre

Tabelle 4: Strahlenchemische TBP-Zersetzung in der wäßrigen Phase
(3 M HNO₃)

Dosis [Wh/l]	Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
	TBP [mg/l]	HDBP [mg/l]	TBP [mg/l]	HDBP [mg/l]
Ausgangs- probe	210		219,5	
1,08	141,5	19,5	134	20
2,14	95,5	25,5	86,5	20
3,2	73	31,5	56	22
4,3	49,5	26,5	54	23
7,55	26	16,5	21	10,5

Die Abnahme der TBP-Konzentration bei der Bestrahlung in wäßriger Phase läßt sich in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion beschreiben. Für die erste Meßreihe hat sie beispielsweise folgende Koeffizienten

$$C_{\text{TBP}} = 182,25 \times e^{-0,286 \cdot D} \quad r^2 = 0,987$$

[D=Dosis (Wh/l)]

Danach wäre der strahlenchemische TBP-Abbau in diesem System eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die TBP-Konzentration. Die Dibutylphosphatbildung steigt nur langsam auf einen verhältnismäßig niedrigen Wert an. Sie nimmt bei höheren Strahlendosen, offenbar durch Bildung weiterer Folgeprodukte, wieder ab /Abb.4/.

Unter den gegebenen Umständen (keine lineare Dosisabhängigkeit der TBP-Abnahme bzw. HDBP-Bildungsrate) erscheint es wenig sinnvoll, G-Werte anzugeben. Zum besseren Vergleich mit anderen Arbeiten wurden trotzdem für die Dosis von 1 Wh/l die entsprechenden G-Werte berechnet. Als Mittelwert aus beiden Meßreihen finden wir $G_{\text{TBP}} = 0,8$ für die TBP-Abnahme und $G_{\text{HDBP}} = 0,23$ für die HDBP-Bildung.

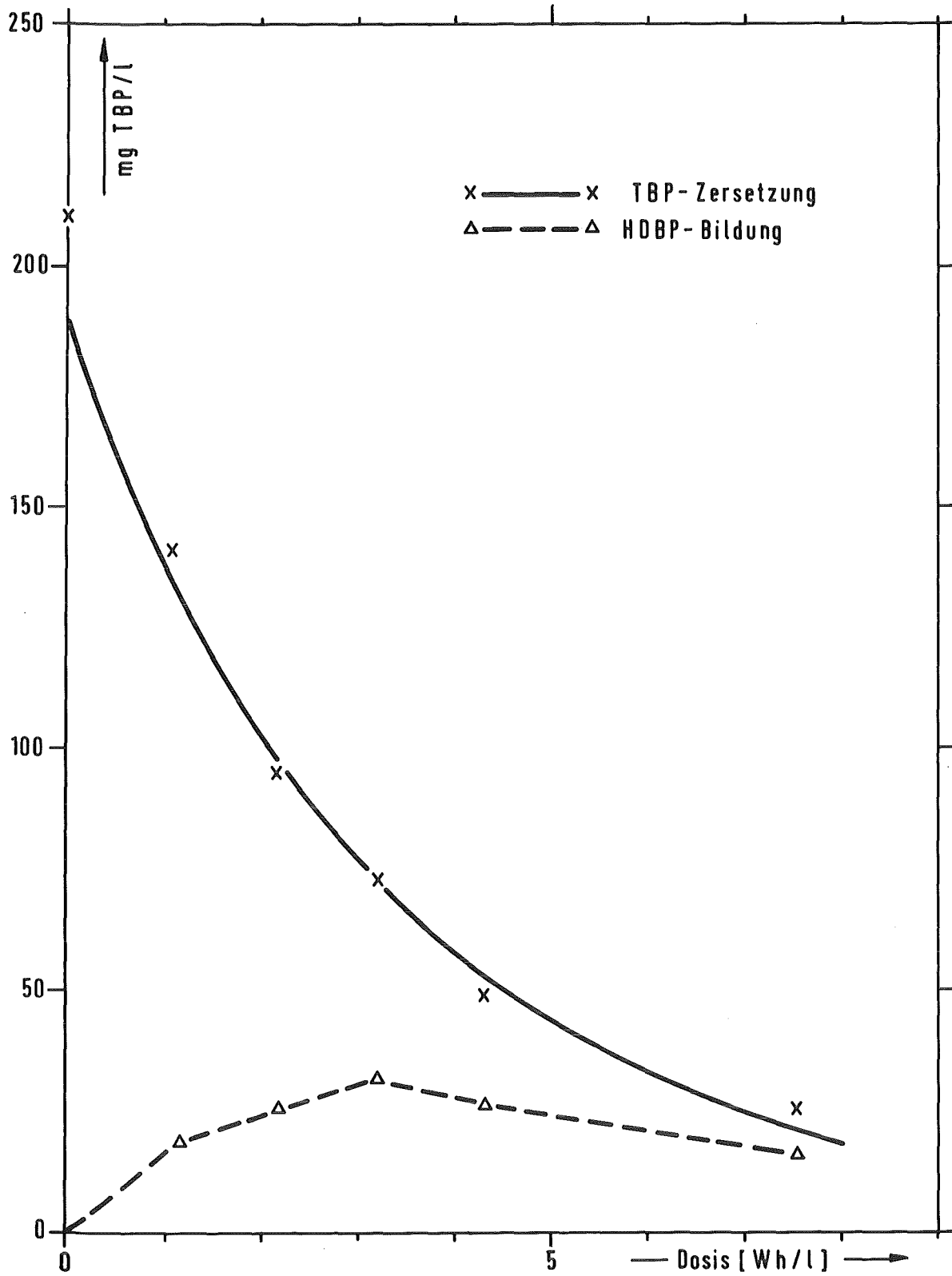


Abb.4: TBP-Zersetzung in wäßriger Phase
(Ausgangslösung: 3 M HNO₃, 210 mg TBP/l)

Die Hauptmenge des strahlenchemisch abgebauten TBP liegt danach nicht als Dibutylphosphat, sondern in Form anderer Abbauprodukte, wahrscheinlich H_2MBP und H_3PO_4 , vor.

Es ist bemerkenswert, daß der G_{TBP} -Wert in diesem System trotz des großen TBP-Konzentrationsunterschiedes ($\approx 1:10^3$) in etwa dem G_{HDBP} -Wert der Mischphase entspricht. Ein wesentlicher Teil der Dibutylphosphatbildung im Mischphasensystem müßte demnach in der wäßrigen Phase ablaufen. Die Größenordnung von wäßriger und organischer HDBP-Bildung läßt sich mit den vorhandenen Daten abschätzen und durch Vergleich mit den vorliegenden Ergebnissen für die Mischphasenbestrahlung überprüfen.

HDBP, das durch die TBP-Zersetzung in der wäßrigen Phase entsteht, wird im Mischphasensystem in die organische Phase extrahiert und zunächst nicht weiter abgebaut. Der G_{TBP} -Wert von 0,8 entspricht somit einem G_{HDBP} -Wert für die wäßrige Phase.

Für die Einphasenradiolyse von 20% TBP/n-Dodekan, das mit 3 M HNO_3 äquilibriert wurde, sind HDBP-Bildungsraten von 33 mg/Wh gemessen worden /9/. Die entsprechenden Werte für 30% TBP-Lösungen sind leider nicht bekannt, sie dürften jedoch etwas höher liegen.

Der Gewichtsanteil der organischen Phase im System 30% TBP/n-Dodekan-3 M HNO_3 beträgt 71%, derjenige der wäßrigen Phase 29%. Bei einer absorbierten Mischphasendosis von 1 Wh/l würden 23,4 mg HDBP (org.) und 18,3 mg HDBP (aq.) gebildet. Der Anteil der in der wäßrigen Phase gebildeten HDBP-Menge würde im vorliegenden System 44% der Gesamtkonzentration betragen. Könnte man Daten zur Einphasenradiolyse von 30% TBP einsetzen, dann dürfte dieser Anteil auf 35-40% zurückgehen.

Die HDBP-Menge von 41,8 mg entspricht einer organischen HDBP-Konzentration von 55,6 mg/l. Bezieht man dies, wie üblich, auf eine von der organischen Phase absorbierte Dosis von 1 Wh/l, so errechnet sich eine HDBP-Bildungsrate von 78,3 mg/Wh. Dieser Wert, der auf Grund des vorliegenden Datenmaterials etwas zu niedrig ausfallen mußte, entspricht hervorragend dem für das Mischphasensystem gemessenen von 84,8 mg/Wh und beweist die Konsistenz der unterschiedlichen Messungen.

3.3 Strahlenchemische Bildung von Monobutylphosphat und Phosphorsäure

Neben Dibutylphosphat entsteht als weiteres Folgeprodukt der TBP-Radiolyse Monobutylphosphat und als Endprodukt schließlich Phosphorsäure. Die Angaben über die strahlenchemische H₂MBP-Bildung weisen eine starke Streuung auf /1/. Es gilt als Anhaltswert aus den Bestrahlungsexperimenten von reinem TBP, daß die H₂MBP-Bildungsrate ungefähr 1/10 derjenigen für Dibutylphosphat beträgt /10/. Für Phosphorsäure gibt es nach unserem Wissen überhaupt keine derartigen Daten.

Die Proben, die wir untersucht haben, stammen bis auf eine Ausnahme aus Mischphasenbestrahlungen mit 3 M HNO₃/120g U/l als wäßriger Phase. Die abweichende Probe war in Anwesenheit von 0,5 m HNO₃/120 g U/l bestrahlt worden. Da bereits bei der HDBP-Bildung durch Bestrahlung in Gegenwart von Uran der Einfluß der Säurekonzentration auf die Produktbildungsrate verschwand, ist dies auch für die H₂MBP/H₃PO₄-Bildung wahrscheinlich. Die Meßergebnisse können aus Abbildung 5 und Tabelle 5 entnommen werden.

Die Strahlendosis ist dabei auf die Mischphase bezogen, da der Bildungsweg für H₂MBP und H₃PO₄ nicht eindeutig geklärt ist. Wenn, was wahrscheinlich ist, die Butylgruppenabspaltung als eine Reihe von Folgeaktionen betrachtet wird, dann dürfte für die H₂MBP-Bildung die Radiolyse in der organischen Phase, für die H₃PO₄-Bildung die H₂MBP-Zersetzung in der wäßrigen Phase wohl der entscheidende Schritt sein. Bevor dies eindeutig geklärt ist, können die G-Werte nur auf die von der Mischphase absorbierte Strahlendosis bezogen werden.

Tabelle 5: Radiolytische H₂MBP- und H₃PO₄-Bildung im Zweiphasensystem

Substanz	Bildungsrate [mg/Wh]	G-Wert
H ₂ MBP (org.)	0,99 mg/Wh *	1,72 x 10 ⁻²
H ₂ MBP (aq.)	0,59 mg/Wh (0,23 mg/Wh) *	1,03 x 10 ⁻²
H ₃ PO ₄	4,88 mg/Wh	0,133

[*) = gaschromatographische Bestimmung]

Die Bildung von H_2MBP und H_3PO_4 ist erst bei höheren Strahlendosen nachweisbar. Möglicherweise muß dafür zunächst eine hinreichend große Menge HDBP vorliegen. Dies würde für einen stufenweisen Abbau des TBP bei der Radiolyse sprechen. Unter diesen Umständen wäre auch die Angabe einer Bildungsrate und eines G-Wertes im Bereich niedriger Strahlendosen (≤ 5 Wh/l) nicht realistisch.

Die Bildungsrate von H_2MBP ist auffallend niedrig. Sie beträgt, bezogen auf eine absorbierte Strahlendosis von 1 Wh/l, nur 3,4% des Wertes, der für die HDBP-Bildung unter denselben Randbedingungen gefunden worden war. Offenbar wird Monobutylphosphat schnell zum Endprodukt H_3PO_4 weiter abgebaut.

Die Werte der gaschromatographischen H_2MBP -Bestimmung lagen konstant niedriger als die der Ionenchromatographie. Die Ursache dafür ist möglicherweise der Extraktionsschritt mit 2-Äthylhexanol, bei dem Monobutylphosphat nicht vollständig erfaßt wird.

Dibutylphosphat konnte in allen wäßrigen Proben bei einer Nachweisgrenze von 2 mg/l nicht nachgewiesen werden.

3.4 Die Bildung von gasförmigen Radiolyseprodukten

Bei der strahlenchemischen Zersetzung von TBP/n-Alkan-Gemischen entsteht auch eine Reihe von gasförmigen Radiolyseprodukten. Einige dieser Verbindungen, z.B. H_2 und C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffe, haben aus sicherheitstechnischen Überlegungen (\rightarrow Möglichkeit der Bildung zündfähiger Gemische) besondere Beachtung erlangt. Die Kenntnis ihrer Bildungsraten liegt im Interesse einer sicheren Prozeßführung.

Bis jetzt lagen auch hier lediglich Ergebnisse aus Einphasenbestrahlungen von reinen Verbindungen der Gemischen vor. In einigen Experimenten war die organische Phase vorher mit Salpetersäure, die teilweise auch Uran enthielt, äquilibriert werden.

Bei unseren Versuchen, die gemeinsam mit der Fa. KWU durchgeführt wurden, lag als wäßrige Phase eine durch Auflösen eines KWO-Brennstabs

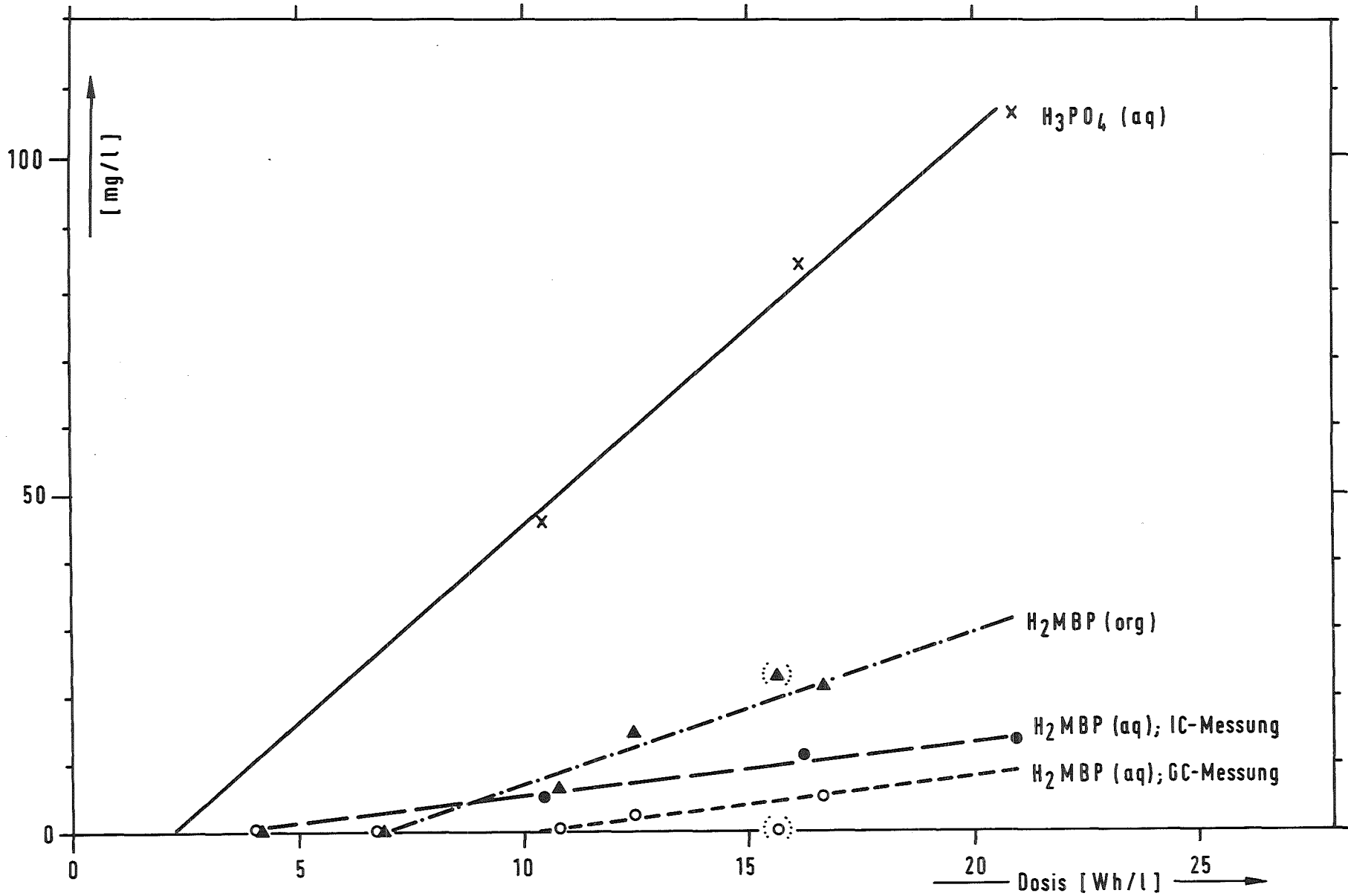


Abb.5: Strahlenchemische Bildung von H_2MBP und H_3PO_4
 System 30% TBP /n-Alkan/3 M HNO_3 (120 gU/l)
 /∅; = Bestrahlung mit 0,5 M HNO_3 /

(30.000 MWd/t Abbrand; 1594 Tage Kühlzeit) hergestellte Brennstofflösung vor. Sie besaß eine Endkonzentration von 3,1 Mol/l Salpetersäure und 1 Mol/l Uran. Ihre thermische Leistung, die unter Vernachlässigung der γ -Strahlung errechnet wurde, lag bei 0,33 W/l.

Diese wäßrige Lösung wurde mit der organischen Phase (30% TBP/n-Alkan) im Volumenverhältnis 1:2,2 (aq./org.) gemischt. Nach unterschiedlich langen Versuchszeiten sammelte man die entstandenen (gasförmigen Radiolyseprodukte in einem evakuierten Glaskolben. Wasserstoff und Methan wurden massenspektrometrisch, Äthan, Propan und Butan gaschromatographisch bestimmt. Als Butan ist dabei die Summe der C₄-Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt, da uns eine weitere Trennung dieser Komponenten nicht notwendig erschien.

Die auf diese Weise ermittelte Freisetzungsrates 'G_M' (= in die Gasphase freigesetzte Moleküle pro 100 eV in der Mischphase absorbierte Energie) stellt für die C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe jedoch nur einen Teil der eigentlichen Bildungsrate G dar. Auf Grund der relativ guten Löslichkeit dieser Gase in der organischen Phase bleibt ein Teil in der Lösung zurück. Wir haben daher die Löslichkeitskoeffizienten für das vorliegende System experimentell ermittelt und konnten damit die eigentlichen Bildungsrates berechnen. Für Wasserstoff und Methan war eine solche Korrektur nicht erforderlich.

Die vorliegenden Daten zur Radiolyse in wäßrigen Prozeßlösungen /11/ zeigen, daß neben der Bildung der organischen Gase unter den gegebenen Randbedingungen auch die Wasserstoffbildung nahezu ausschließlich in der organischen Phase stattfindet. Es läßt sich daher auch ein G-Wert definieren (=G_O), der die Radiolysegasbildung ausschließlich auf die Energieabsorption in der organischen Phase zurückführt /Tabelle 6/.

Tabelle 6: Freisetzungsrate, G-Wert, Verteilungs- und Löslichkeitskoeffizient von organischen Radiolysegasen des Purex-Systems

Verbindung	'G _M '	G _M	G _O	$D \left[\frac{\text{Gas}}{\text{flüssig}} \right]$	$\lambda \left[\frac{\text{Ncm}^3}{\text{g} \cdot \text{at}} \right]$
H ₂ *	0,75	0,75	1,22		
CH ₄ *	1,8x10 ⁻²	1,8x10 ⁻²	2,93x10 ⁻²	2,3	0,66
C ₂ H ₆	3,7x10 ⁻³	4,29x10 ⁻³	6,98x10 ⁻³	0,575	2,65
C ₃ H ₈	1,8x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³	4,39x10 ⁻³	0,184	8,27
C ₄ H ₁₀	1x10 ⁻³	2,32x10 ⁻³	3,77x10 ⁻³	0,0695	21,91

(* = R. Würtz, Fa. KWU, private Mitteilung)

Die G-Werte der Kohlenwasserstoffe liegen mit 10⁻²-10⁻³ verhältnismäßig niedrig. Sie stimmen, wie auch der G-Wert für H₂, in der Größenordnung relativ gut mit den Ergebnissen von Williams und Wilkinson überein /12/, die eine mit HNO₃ voräquilibrierte Lösung von 20% TBP/OK bestrahlten.

Vergleicht man sie mit den Ergebnissen aus den Bestrahlungsversuchen von reinen organischen Phasen, so stellt man auf Grund der Anwesenheit von NO₃-Ionen eine deutliche Erniedrigung der jeweiligen Freisetzungsraten fest. Diese Beobachtung hat man bereits bei der Bestrahlung von wäßrigen nitrathaltigen Systemen gemacht. Der Grund ist die Fähigkeit des Nitrat-anions, als effizienter Radikalfänger den strahlenchemischen Abbau von TBP und Verdünnungsmittel teilweise zu verhindern.

3.5 Nachbestrahlungseffekte

Bei der Untersuchung des Hydrolyseverhaltens von bestrahlen, Na₂CO₃-gewaschenem Solvent machte man die überraschende Feststellung, daß diese Proben eine erhebliche höhere HDBP-Bildungsrate aufwiesen als vergleichbare unbestrahlte Proben (Abb.6). Dabei trat auch eine gewisse Dosisabhängigkeit auf.

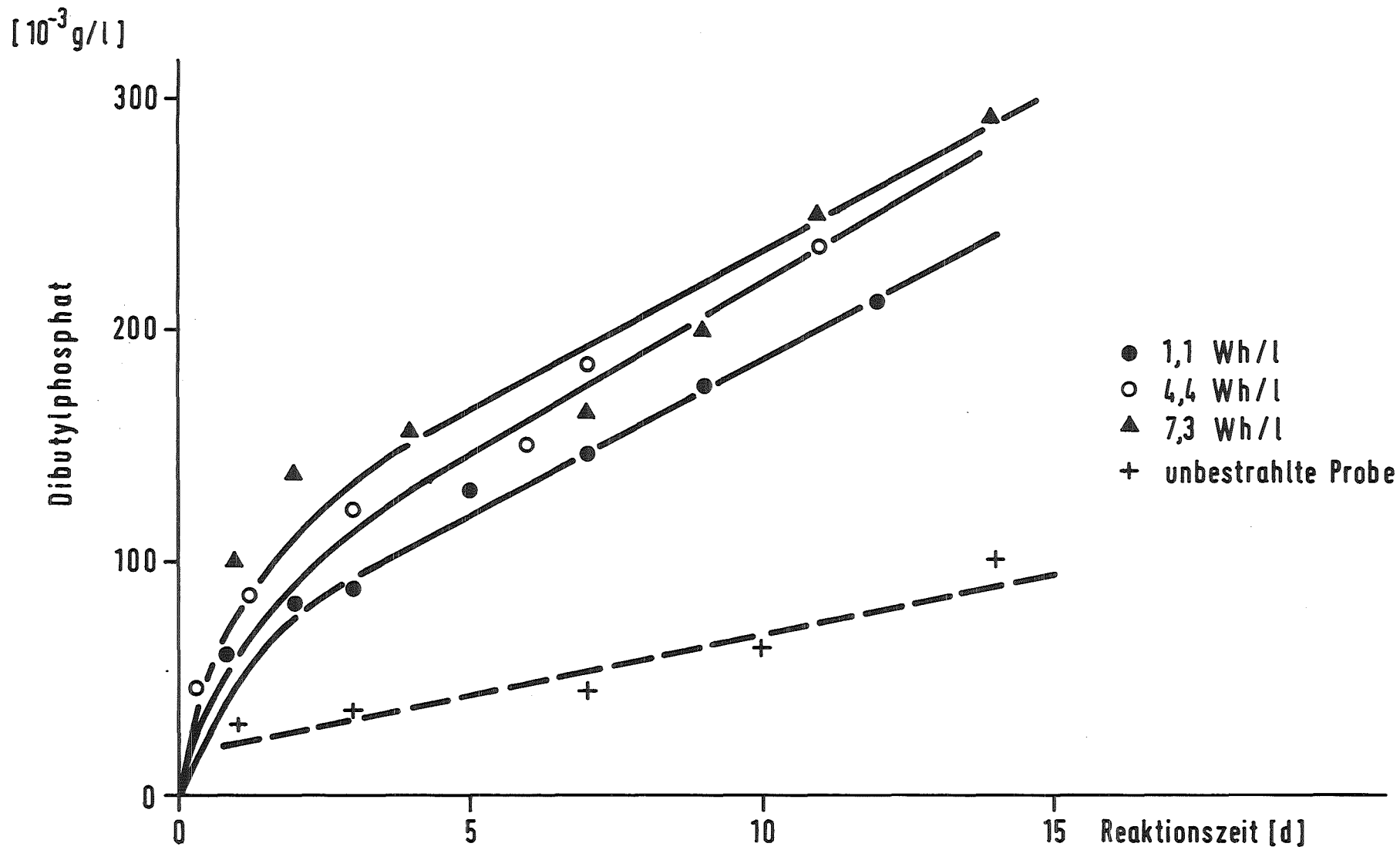


Abb.6: Nachbestrahlungseffekt bei der hydrolytischen HDBP-Bildung

Für dieses Verhalten sind zwei Erklärungen denkbar. Zum einen könnten durch strahlenchemische Substitution an der Butylgruppe des TBP neutrale Hydroxy- oder Oxverbindungen gebildet werden, die erheblich hydrolyseempfindlicher sind als TBP.

Daneben wären als Ursache auch Verunreinigungen des TBP denkbar. Es müßte sich bei ihnen ebenfalls um phosphororganische Verbindungen handeln, die auf strahlenchemischem Wege hydrolytisch labile Neutralester bilden könnten.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen neigen wir der zweiten Erklärung zu, da ein solcher Nachbestrahlungseffekt zwar regelmäßig auftritt, in seinem quantitativen Ausmaß jedoch sehr stark von der eingesetzten TBP-Charge abhängt. Unsere Bemühungen, dieses Phänomen entweder analytisch oder durch Bestrahlungsversuche mit geeigneten Modellsubstanzen zu klären, brachte bisher keine eindeutigen Ergebnisse.

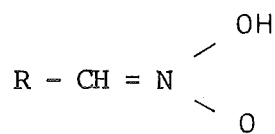
3.6 Untersuchung der Ursachen der irreversiblen Solventverschlechterung /13-15/

Neben den bisher besprochenen Zersetzungsprodukten treten im Solvent mit der Zeit Verbindungen auf, die -ähnlich wie Dibutylphosphat- den Prozeßverlauf störend beeinflussen können. Sie bilden mit Zirkon, Plutonium und Uran stabile, organisch gut lösliche Komplexe, die zu Produktverlusten sowie mitunter auch zu Niederschlägen an der Phasengrenzfläche führen können. Darüberhinaus beeinflussen sie durch Emulsionsbildung die Phasentrennung.

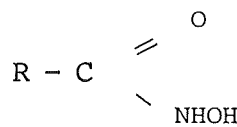
Besonders problematisch ist bei diesen Substanzen, daß sie durch die routinemäßige Lösungsmittelwäsche nur äußerst unvollständig aus dem Solvent entfernt werden. Bei einem rezyklierenden Betrieb reichern sie sich an und führen so zu einer bleibenden Verschlechterung des Extraktionsmittels.

Die Natur dieser Verbindungen, deren Untersuchung wegen ihrer geringen Konzentration und der Vielzahl der darüberhinaus vorhandenen Degradationsprodukte ein immenses analytisches Problem darstellt, war lange Zeit Gegenstand zahlreicher Spekulationen.

Nach Ansicht amerikanischer Publikationen /16/ handelte es sich um enolisierte Nitroalhane (a), während englische Untersuchungen /17/ Hydroxamsäuren (b) vermuteten.



(a)



(b)

Für keine dieser Hypothesen konnte jedoch ein eindeutiger experimenteller Beweis erbracht werden.

3.6.1 Bestrahlung und Anreicherung

Wegen der niedrigen Bildungsrate der Komplexbildner wurde für die Untersuchungen eine organische Probe (20 vol.% TBP/80 vol.% Dodekan) nach Äquilibrierung mit 0,5 M HNO₃ in einer Co-60-Quelle hoch bestrahlt. Die Dosisleistung der Quelle lag bei 0,6 W/l, die absorbierte Gesamtdosis bei 296 Wh/l.

Das bestrahlte Probavolumen betrug 1 l; die Äquilibrierung wurde während der Bestrahlungszeit mehrfach wiederholt.

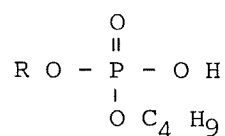
Nach Bestrahlungsende wurden durch eine alkalische Wäsche zunächst die sauren Zersetzungsprodukte entfernt. Bei einer anschließenden Molekulardestillation (T=90°C, p=10⁻³ Torr) konnten die Komplexbildner auf Grund ihrer äußerst geringen Flüchtigkeit im Destillationsrückstand angereichert werden, während der Rest der Probe (> 95%) als Destillat entfernt wurde.

3.6.2 Trennung und Identifizierung der Komplexbildner

3.6.2.1 Vorausgegangene Versuche /13/

Die Trennung und Identifizierung der gesuchten Verbindungen wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen versucht. Zunächst entwickelten wir ein extraktives Verfahren zu weiteren Anreicherung der Komplexbildner /Abb.7/. Damit fand tatsächlich in einer - mengenmäßig allerdings kleinen Fraktion - eine Akkumulation von Substanzen statt, die unter den Bedingungen der üblichen Lösungsmittelwäsche nicht aus dem Solvent entfernt worden wären.

Die Untersuchung dieser Fraktion mit einer Kombination Gaschromatograph/Massenspektrometer nach vorhergehender Diazomethierung von eventuell vorhandenen sauren Verbindungen führte zur Identifizierung zahlreicher Komponenten mit folgender Struktur



Es handelte sich um saure Phosphatester, bei denen eine Butylgruppe unverändert, die zweite durch Reaktion mit einem Alkylradikal des Verdünnungsmittels zu einer Alkylgruppe mit unterschiedlicher Kettenlänge ($n \geq 6$) substituiert worden war.

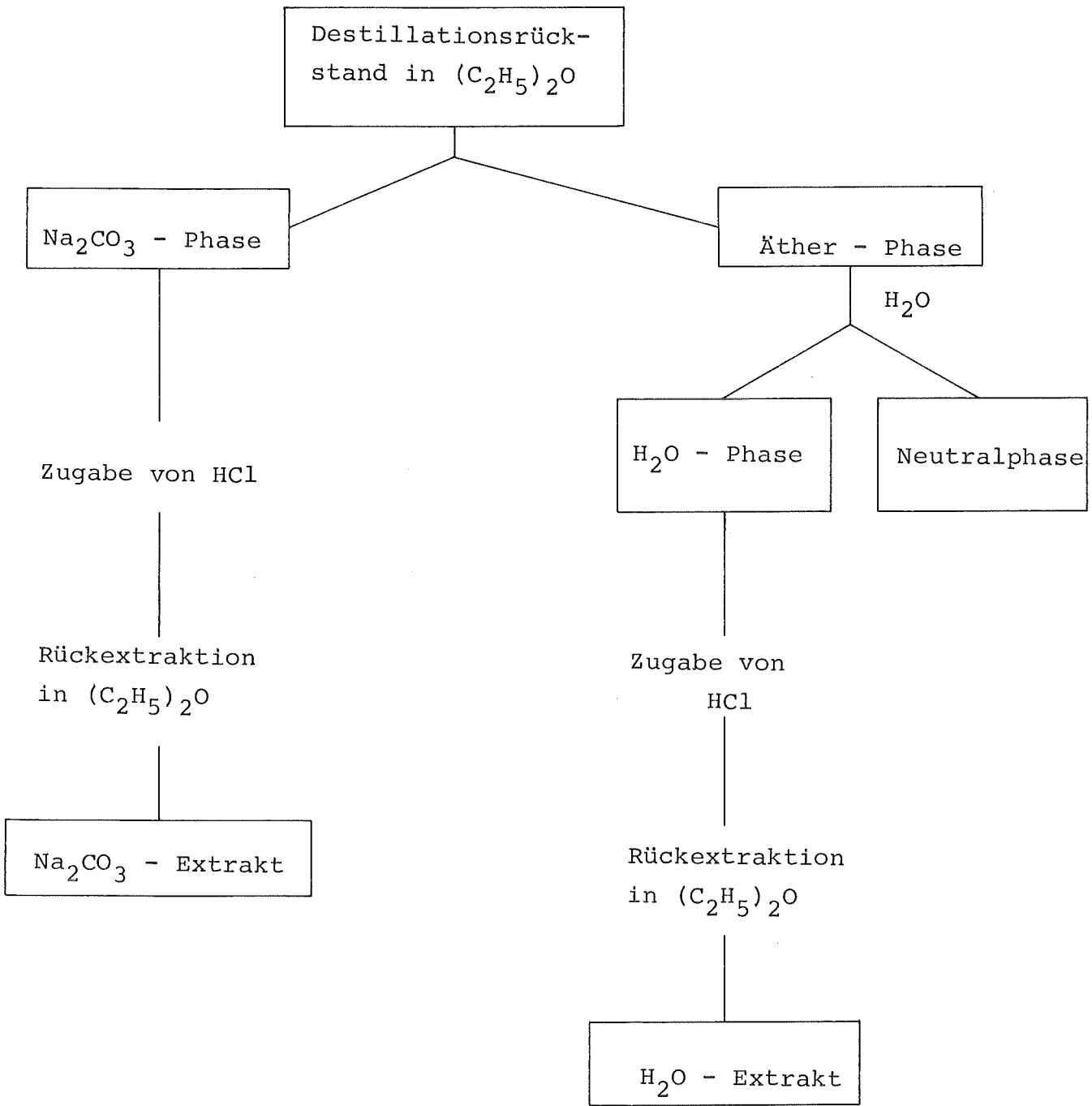


Abbildung 7: Schema der extraktiven Trennung des Destillationsrückstandes

3.6.2.2 Chromatographische Fraktionierung des Destillationsrückstandes

Die vollständige Identifizierung der im Destillationsrückstand vorliegenden Komplexbildner war erst nach Entwicklung eines geeigneten chromatographischen Fraktionierungsverfahrens möglich /15/.

Der Rückstand wurde auf eine Kieselgelsäule (Betthöhe 74 cm; Durchmesser 0,9 cm; Füllung Kieselgel Woelm, 32-63 μ) aufgegeben und mit 6 zunehmend polarer werdenden Lösungsmitteln ($\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) eluiert. Dabei wurden 9 unterschiedliche Fraktionen aufgefangen, deren Komplexbildungsvermögen nach Entfernung des Elutionsmittels durch Bestimmung des sog. "Hafnium-Verteilungskoeffizienten" gemessen wurde.

Für diese Messung wurden 10 μl der jeweiligen Fraktion in 2 ml 20% TBP/-80% Dodekan gelöst und nach alkalischer Wäsche mit der gleichen Menge 3 M Salpetersäure, die Hf 175/181-Aktivität in Tracermengen enthielt, 10 Minuten äquilibriert. Aus der Aktivität der organischen und wäßrigen Phase wurde der Verteilungskoeffizient gebildet /Tabelle 7/. In den unterteilten Fraktionen waren die Substanzen, die mit der Lösungsmittelfront als scharf getrennte Zone eluiert wurden, getrennt aufgefangen worden.

Tabelle 7: Hf-Verteilungskoeffizient und Gewichtsanteil der verschiedenen Chromatographiefraktionen

Fraktion	Hf-Verteilungskoeffizient $\left[\frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \right]$	Gew.-Anteil
CCl_4	0,03	34%
Benzol	0,12	5,7%
CH_2Cl_2 -I	0,06	5,3%
CH_2Cl_2 -II	0,24	9,6%
Essigester-I	0,05	16,4%
Essigester-II	0,16	8,1%
Aceton	0,38	2,3%
Methanol-I	6,16	14,8%
Methanol-II	4,8	3,8%
Zum Vergleich: TBP-Dodekan	0,05	

Die chromatographische Trennung hatte zu einer Anreicherung der Komplexbildner in den beiden polaren Methanolfractionen geführt /Abb.8/. Im Vergleich dazu waren die Verteilungskoeffizienten der übrigen Fraktionen so niedrig, daß sie mit hoher Wahrscheinlichkeit keine Verbindungen mit den gesuchten Eigenschaften enthalten haben dürften.

3.6.2.3 Identifizierung der Einzelkomponenten

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen konnte mit Hilfe einer Kombination Gaschromatograph/Massenspektrometer aufgeklärt werden.

Zunächst wurden die Proben nach vorhergegangener Methylierung gaschromatographisch unter folgenden Randbedingungen getrennt:

Gerät: Varian Aerograph 1700

Säulen: gepackte Glassäulen, 2 m lang

stationäre Phase: 3% OV-101 auf Chromasorb W bzw.

3% OV-225 auf Gaschrom G

Trägergas: Helium

Fluß: 30 ml/min

Temperaturprogramm: 12 min isotherm 80°C; Aufheizen auf 275°C mit 4°C/min.

Von einem Teil der Einzelkomponenten wurden anschließend mit einem Varian CH5 Massenspektrometer Spektren aufgenommen und über ein SS-100 Datensystem derselben Firma ausgewertet.

Ergänzend haben wir von den verschiedenen Fraktionen mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer IR-Spektren aufgenommen, die die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigen konnten.

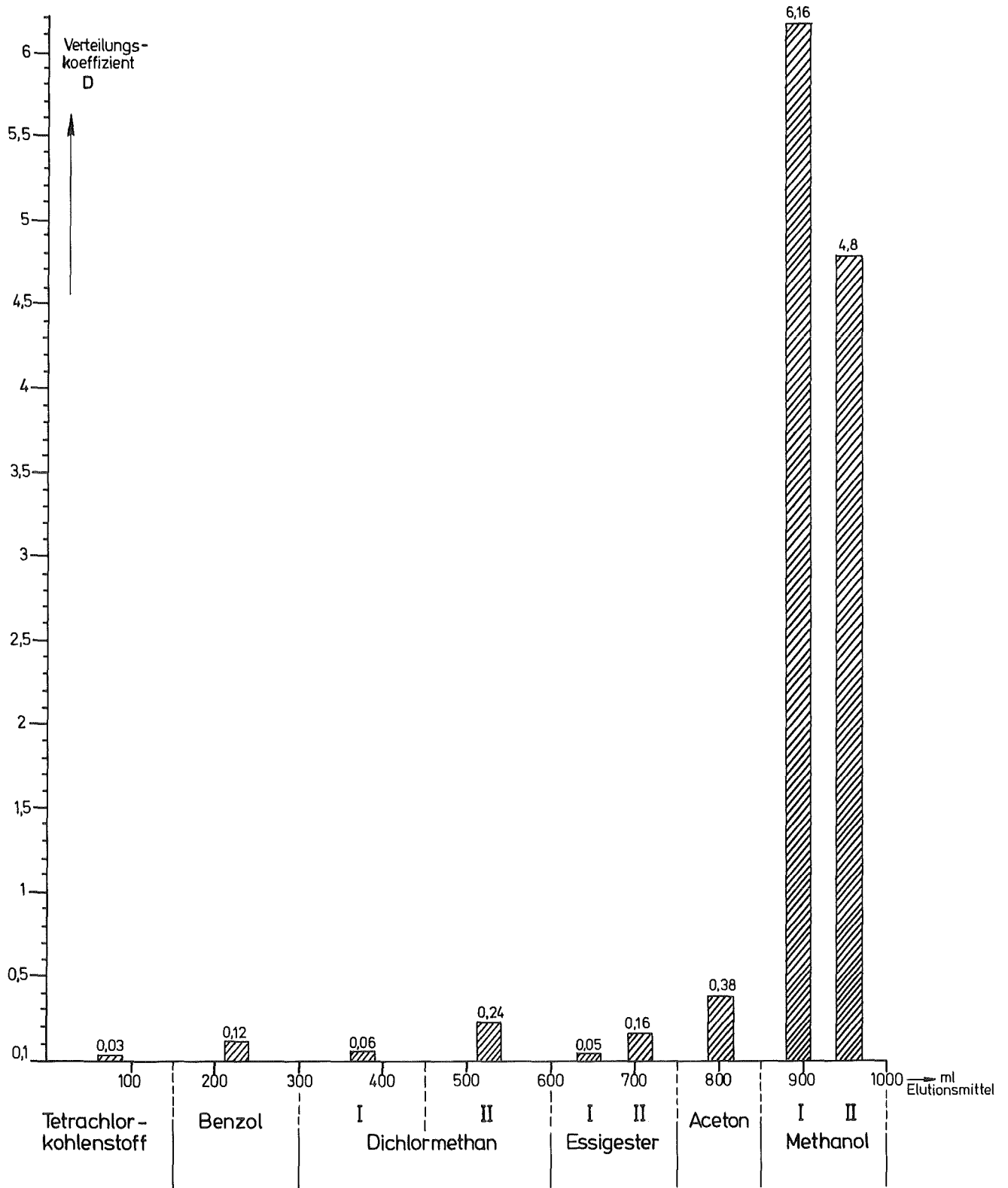


Abbildung 8: Verteilungskoeffizient der einzelnen Fraktionen

3.6.2.4 Chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen (Abb.9)

Die Chromatogramme der beiden Methanolfractionen, die die gesuchten Komplexbildner enthielten, wurden vollständig ausgewertet. Von den übrigen haben wir in der Regel nur die Hauptkomponenten massenspektrometrisch untersucht.

a) CCl₄-Fraktion

Neben Spuren von TBP und Dodekan enthielt diese Fraktion ausschließlich langkettige, verzweigte Alkane bzw. Alkene. Einige dieser Substanzen können in den Seitenketten noch Alkohol- oder Äthergruppen besitzen.

b) Benzol-Fraktion

Diese Fraktion ähnelt in ihrer Zusammensetzung weitgehend der vorangegangenen. Zusätzlich konnten wir einige Ketone, z.B. Dodekanon, und Spuren von Phthalsäureestern, die als Weichmacher verwendet werden, identifizieren.

c) CH₂Cl₂-Fraktion I

Das Produktspektrum, das hier gefunden wurde, war äußerst einfach. Neben zwei Isomeren von Dodekan lagen in Spuren nur noch Tributylphosphat und Dibutylphosphat vor.

d) CH₂Cl₂-Fraktion II

Den Hauptbestandteil dieser Fraktion bilden längerkettige neutrale Phosphatester mit der Struktur $(C_4H_9O)_2P(O)OR$. Der Alkylrest R ist zumeist verzweigt und durch Addition eines Bruchstücks aus dem Verdünnungsmittel an die dritte Butylgruppe entstanden.

e) Essigester-Fraktion I

Diese Fraktion entspricht in ihrer Zusammensetzung aus neutralen Phosphatestern weitgehend der vorangegangenen. Erstmals treten hier jedoch neben den bereits erwähnten monomeren Spezies verschiedene Isomere des sog. "dimeren TBP" auf. Diese Substanz ist durch Addition von 2 TBP-Radikalen entstanden und besitzt im Molekül zwei Phosphatestergruppen, die über eine C₈-Kette verbrückt sind. Bei der strahlenchemischen Zersetzung des Extraktionsmittels findet somit nicht nur ein Abbau von Substanzen, sondern auch der Aufbau größerer Struktureinheiten statt.

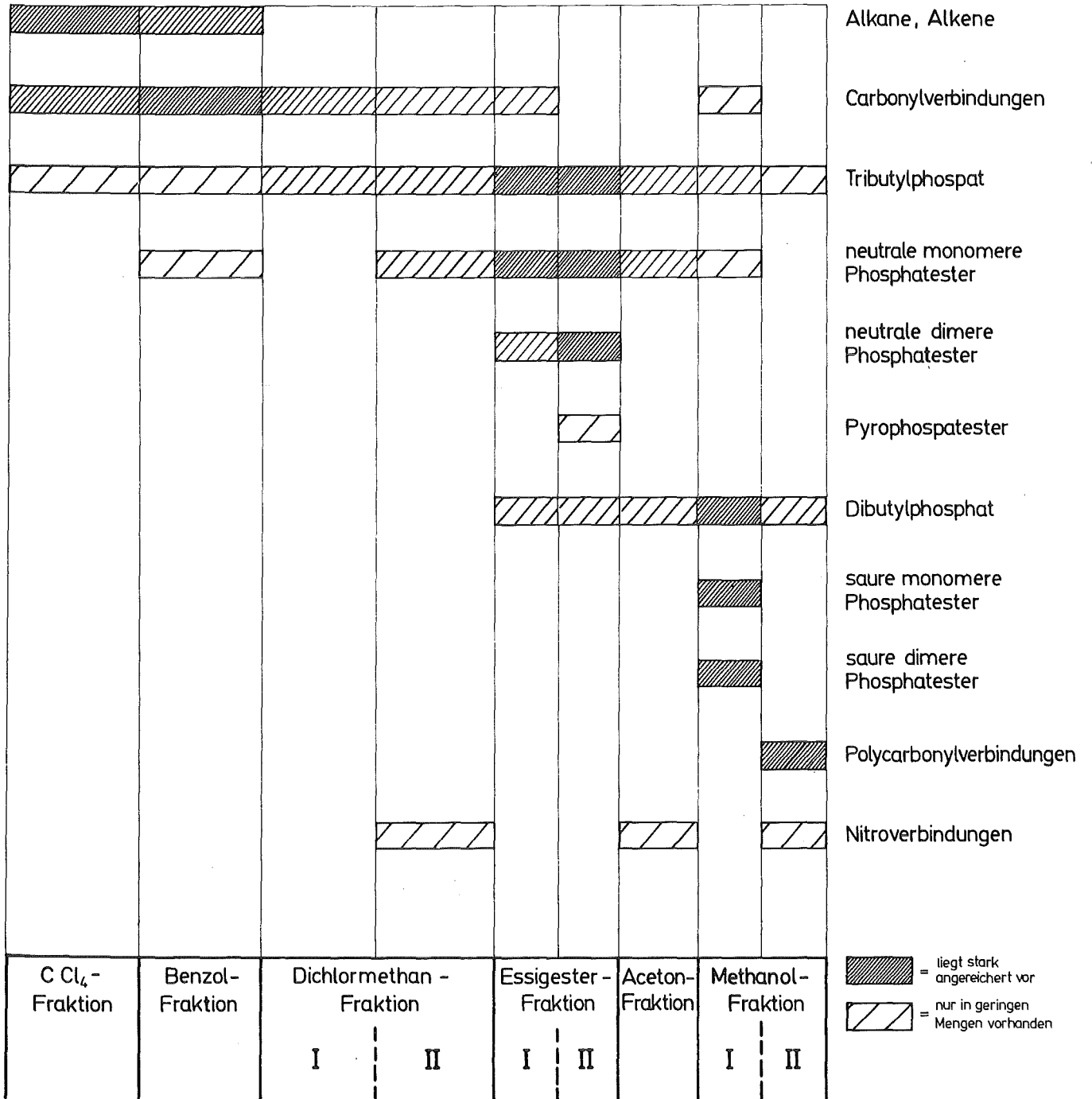


Abbildung 9: Verteilung der verschiedenen Radiolyseprodukte in den einzelnen Fraktionen

f) Essigester-Fraktion II

Die chemische Zusammensetzung dieser Fraktion ist nahezu identisch mit der der vorangegangenen. Erwähnenswert ist hier lediglich noch das Auftreten geringer Mengen von Pyrophosphaten. Pyrophosphate sind bekanntlich relativ instabil, zerfallen unter Bildung von sauren Phosphaten und könnten möglicherweise den Anstieg der Zirkon-Retentionszahl von bestrahlten Lösungen nach dem Ende der Bestrahlung erklären (→ Nachbarstrahlungseffekt).

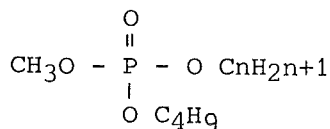
g) Aceton-Fraktion

Diese Fraktion setzt sich, ebenso wie die beiden vorherigen, aus neutralen Phosphatestern zusammen und weist keine zusätzlichen Komponenten auf.

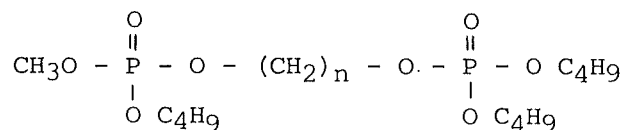
h) Methanol-Fraktion I

Die Hauptmenge der gesuchten Komplexbildner mußte nach den Ergebnissen der Voruntersuchungen in dieser Fraktion vorliegen. Daher haben wir eine Identifizierung sämtlicher Komponenten, soweit sie gaschromatographisch erfaßbar waren, versucht.

Die Zusammensetzung der Fraktion war sehr einheitlich. Als Hauptbestandteil konnten wir 18 einbasige saure Phosphatester mit verhältnismäßig langkettigen Alkylgruppen ($C \geq 8$) nachweisen. Sie lassen sich in zwei Gruppen mit unterschiedlicher Struktur einteilen. Die erste besaß nur eine Phosphatestergruppierung. Neben der Hydroxylgruppe und einer unveränderten Butylgruppe wies das Molekül noch eine längeren Alkylrest auf, der durch radikalische Substitution an der zweiten Butylgruppe entstanden sein dürfte (Struktur A). Das Molekül der zweiten Gruppe setzte sich aus einer sauren und einer neutralen Phosphortestereinheit zusammen. In der Regel waren diese durch einen unterschiedlich langen Alkylrest verbrückt. Diese Substanzen ähnelten als höhermolekulare Einheiten dem "dimeren TBP" (Struktur B).



(A)



(B)

In Spuren wurden neben diesen Hauptbestandteilen noch Dodekan sowie TBP und zwei weitere neutrale Phosphatester nachgewiesen.

Mit der Identifizierung dieser Komplexbildner kann das Phänomen der langfristigen Solventverschlechterung ohne Schwierigkeiten erklärt werden. Wegen ihrer langen Seitenketten werden diese Verbindungen bei der routinemäßigen Solventwäsche nicht mehr aus dem Lösungsmittel entfernt, so daß mit zunehmendem Rezyklierungsgrad eine Akkumulierung stattfindet. Als saure Phosphatester können sie - ähnlich dem Dibutylphosphat - mit Schwermetallen wie Uran, Plutonium und Zirkon stabile, in der organischen Phase gut lösliche Komplexe bilden. Dies ist die Ursache für Produktverluste und niedrigere Dekontaminationsfaktoren bei einer Prozeßführung mit intensiver Rezyklierung des Extraktionsmittels. Als grenzflächenaktive Substanzen neigen sie außerdem - besonders unter den Bedingungen der Solventwäsche - zur Bildung stabiler Emulsionen. Die Summe dieser nachteiligen Eigenschaften kann eine periodische Erneuerung des Solvent erforderlich machen.

i) Methanol-Fraktion II

Ein weiterer, mengenmäßig allerdings erheblich kleinerer Anteil der Komplexbildner wurde bei der chromatographischen Trennung in dieser Fraktion angereichert. Die massenspektrometrische Untersuchung brachte ein etwas überraschendes Ergebnis. Außer TBP und HDBP, die allerdings nur in Spuren vorhanden waren, enthielt diese Fraktion keine weiteren Phosphatester. Die Spektren der übrigen 11 Verbindungen, die erfaßt wurden, wiesen eine große Zahl von teilweise sehr intensiven geradzah- ligen Bruchstücken auf /58, 72, 86, 100/, wie sie für Umlagerungsreaktionen bei der Fragmentierung von Carbonylverbindungen charakteristisch sind. Obwohl eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Komponenten nicht möglich ist, da Vergleichsspektren von entsprechenden Modellsu- stanzen fehlen, müßte es sich vermutlich um Polycarbonylverbindungen handeln. Die Carbonylgruppen sind wahrscheinlich β -ständig und dürften weitgehend enolisiert vorliegen. Dies wäre eine Erklärung für das gute Komplexbildungsvermögen dieser Komponenten. Außerdem könnte die relativ intensive IR-Bande bei 1645 cm^{-1} - 1655 cm^{-1} auf das Vorliegen enolisier- ter Carbonylverbindungen zurückgeführt werden.

Wir hätten mit diesen Verbindungen eine Gruppe von Komplexbildnern iden- tifizieren können, deren Entstehung ausschließlich auf die strahlenche- mische Zersetzung des Verdünnungsmittels zurückzuführen wäre.

3.6.2.5 Untersuchung der nichtflüchtigen Bestandteile der Komplexbildnerfraktionen

Der nichtflüchtige Anteil der Komplexbildnerfraktionen, d.h. der Anteil, der wohl auch gaschromatographisch nicht erfaßt werden konnte, wurde thermogravimetrisch ermittelt. Er lag bei 31,7% (Fraktion I), bzw. 19.9% (Fraktion II). Der Destillationsrückstand der Ausgangsprobe wies im Vergleich dazu nur einen Anteil von 14% an kaum flüchtigen Komponenten auf.

Die Methanolfraktion I, die den mit Abstand größten Anteil an solchen Verbindungen aufwies, wurde noch einmal gelchromatographisch, d.h. nach Molekülgröße, getrennt. Über eine entsprechende Eichkurve konnte zudem das mittlere Molekulargewicht der einzelnen Fraktionen abgeschätzt werden.

Bei der Trennung fanden wir zwei höhermolekulare Fraktionen mit einem Molekulargewicht von 800 und 1005. Dies entspricht oligomeren Bestandteilen, die aus drei bzw. vier TBP-Einheiten aufgebaut wurden und bestätigt die bei dem "dimeren TBP" bereits gemachte Beobachtung eines strahlenchemischen Aufbaus höhermolekularer Einheiten.

3.6.2.6 Zusammenfassender Überblick über die Untersuchungen zur Identifizierung der Komplexbildner

Die Untersuchungen über die Ursachen der langfristigen Solventverschlechterung führten zu folgenden Beobachtungen:

- Die Komplexbildner, die für Prozeßstörungen bei der Anwendung von rezyklierten Solvent in erster Linie verantwortlich sind, besitzen eine äußerst geringe Flüchtigkeit und konnten deswegen in einem Destillationsrückstand angereichert werden.
- Dieser Rückstand wurde flüssigchromatographisch in 9 Fraktionen getrennt. Dadurch konnten die gesuchten Verbindungen in zwei polaren Fraktionen konzentriert werden.
- Auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die 9 Fraktionen in 3 Gruppen einteilen:

a) die unpolaren Bestandteile (Fraktion 1-3), die als Alkane, Alkene und Carbonylverbindungen Zersetzungsprodukte des Verdünnungsmittels darstellen. Sie machen mit ≈ 45 Gew.% knapp die Hälfte der Ausgangsprobe aus.

b) die neutralen Phosphatester, die in Fraktion 4-7 vorliegen und $\approx 35\%$ der Ausgangsprobe darstellen. Neben monomeren und "dimeren" Verbindungen, d.h. Verbindungen, die im Molekül zwei Phosphaterstergruppen besitzen, konnten auch einige Pyrophosphate in geringer Konzentration nachgewiesen werden.

c) die Komplexbildner, die in zwei chemisch unterschiedliche Fraktionen zerfallen und deren Gewichtsanteil zusammen etwa 20% beträgt. Der eigentliche Anteil dieser Verbindungen an der Ausgangsprobe dürfte jedoch bei $\approx 10\%$ liegen, daß die Fraktionen noch beachtliche Mengen HDBP und TBP enthielten. In der Hauptsache handelte es sich bei den Komplexbildnern um langkettige saure monomere oder dimere Phosphatester (Fraktion I). Daneben dürften Polycarbonylverbindungen vorliegen (Fraktion II), die in der Enolform stabile Chelatkomplexe bilden können. Ihre Konzentration ist erheblich niedriger als die der Phosphatester. Sie dürften daher zur bleibenden Solventverschlechterung nur in untergeordnetem Maße beitragen.

- Thermogravimetrische Messungen zeigten, daß mit dem angewendeten Analysenverfahren (GC/MS) die meisten Komponenten der Komplexbildnerfraktionen analytisch erfaßt worden waren.
- Die höhermolekularen nichtflüchtigen Bestandteile der komplexierenden Phosphatesterfraktion wurden gelchromatographisch getrennt und als oligomere Phosphatester identifiziert.

3.7 Zersetzung des Verdünnungsmittels

Neben dem Extraktionsmittel wird bei der Wiederaufarbeitung auch das Verdünnungsmittel strahlenchemisch zersetzt. Dies führt unter den gegebenen Bedingungen (Anwesenheit von HNO_3 , O_2 , usw.) zu einer Vielzahl unterschiedlicher Folgeprodukte wie Nitrat- und Nitritestern, Nitroalkanen, Karbonsäuren und Ketonen /Abb.10/.

Der Aufbau solcher Verbindungen hat zunächst keine Prozeßstörungen zur Folge, kann aber langfristig Probleme im Hinblick auf das Phasentrennverhalten und Emulsionsbildungen mit sich bringen. Die routinemäßige Lösungsmittelwäsche entfernt diese Komponenten nur unvollständig aus dem Solvent.

Die mengenmäßige Ausbeute der jeweiligen Verbindungsklassen ist stark von der Natur des verwendeten Verdünnungsmittles abhängig. Wegen der Vielzahl der einzelnen Substanzen sind Einzelkomponentenbestimmungen wenig sinnvoll. Dagegen wären schnelle, einfache, mit aktiven Lösungen ausführbare halbquantitative Verfahren zur Bestimmung prozeßtechnisch relevanter Verbindungen äußerst nützlich, da sie

- ein Maß für die Strahlenbelastung und den Rezyklierungsgrad des Solvent liefern könnten und
- die Verschlechterung des Solvent durch den strahlenchemischen Aufbau komplexierender oder emulsionsbildender Degradationsprodukte rechtzeitig anzeigen würden.

Die Entwicklung und Anwendung solcher Methoden stellte somit einen Schwerpunkt der Arbeiten über die Radiolyse des Verdünnungsmittels dar.

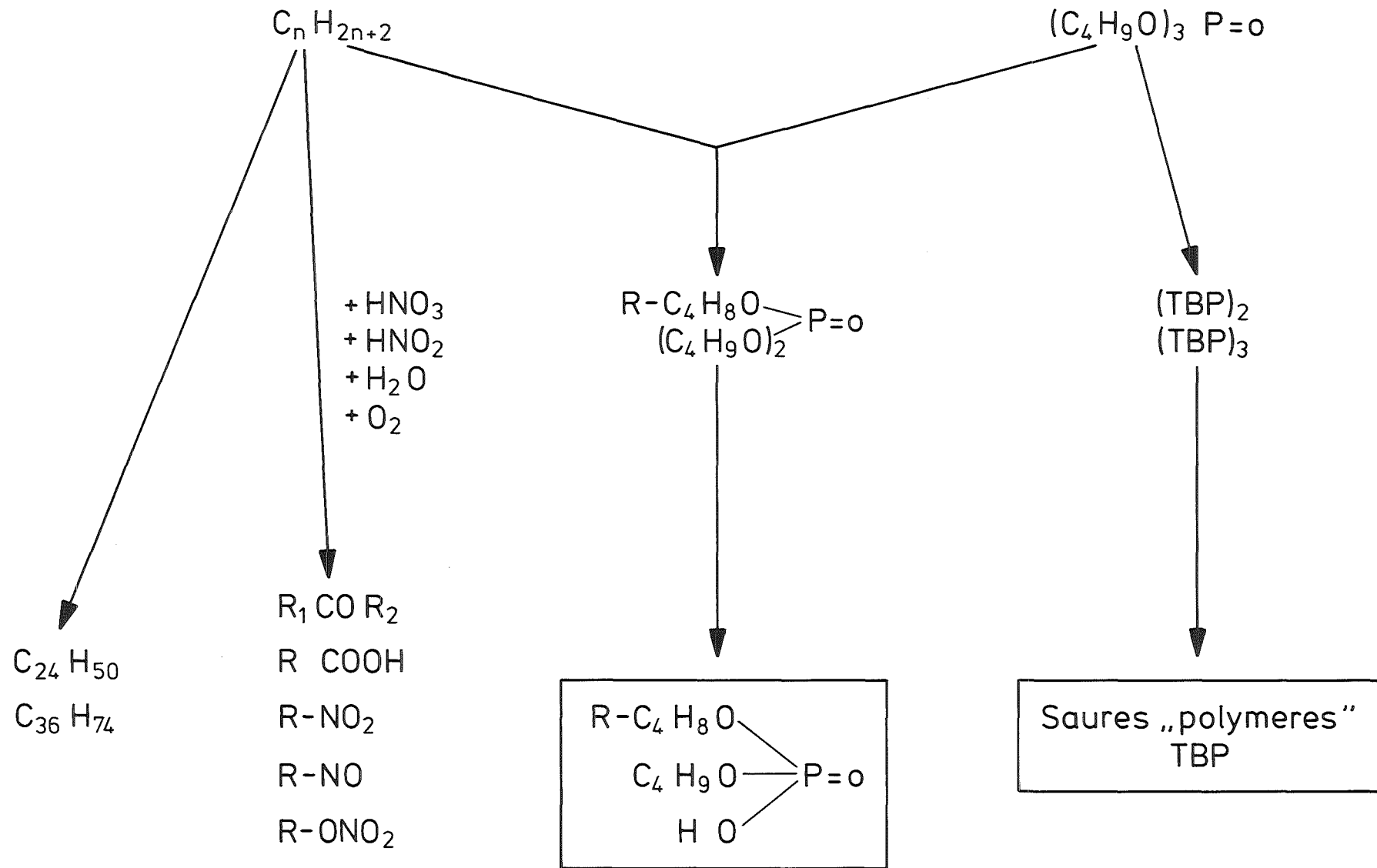


Abb.10: Radiolytische und chemische Zersetzungsprodukte von Extraktions- und Verdünnungsmittel

3.7.1 Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit

Der Entwicklung dieses Meßverfahrens lag folgende Überlegung zu Grunde: Die langfristige Solventverschlechterung ist primär auf anionische Degradationsprodukte - langkettige saure Phosphatester und Karbonsäuren - zurückzuführen. Als freie Säuren sind diese Verbindungen undissoziiert; werden sie jedoch durch eine alkalische Wäsche in ihre Salze überführt, so können sie in einer polaren organischen Phase durch Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit erfaßt werden.

Eine annähernd quantitative Bestimmung von unterschiedlichen Substanzen ist mit diesem Verfahren einfach durchzuführen. Wählt man zur alkalischen Wäsche Lösungen mit zunehmender Basisität - z.B. 0,5 M NaHCO_3 ; 0,5 M Na_2CO_3 ; 0,5 M NaOH - dann werden auf Grund ihres unterschiedlichen pks-Wertes die vorliegenden aciden Verbindungen sukzessiv in ihre Natriumsalze überführt. NaHCO_3 reagiert auf diese Weise nur mit sauren Phosphatestern, durch Na_2CO_3 werden zusätzlich Karbonsäuren in das Na-Salz überführt. Nach einer NaOH -Wäsche wird eine weitere Verbindungs-klasse erfaßt, die wir - unter Berücksichtigung aller Substanzen, deren Bildung strahlenchemisch möglich ist - für enolisierte Dikarbonylverbindungen halten. Die Messung von Modellsubstanzen konnte diese Annahmen weitgehend bestätigen.

3.7.1.1 Messung von Modellsubstanzen

Die Leitfähigkeit bestrahlter Solventproben ist ein Summenparameter, der sich aus den Einzelanteilen unterschiedlicher Verbindungen zusammensetzt. Zur quantitativen Auswertung solcher Messungen wurden folgende Modellsubstanzen als 10^{-3} - 10^{-5} molare Lösungen in 30 vol.% TBP/n-Dodekan nach entsprechender Vorbehandlung untersucht:

Säuren:	Di-laurylphosphat	$(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O})_2 \text{POOH}$
	Laurinsäure	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$
Ketone:	Octyl-methyl-ke-ton:	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CO CH}_3$
	2,2,6,6-Tetramethyl	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_2\text{COC}_4\text{H}_9$
	3,5-heptandion	
Nitroalkane:	Nitrododekan	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$
Alkohole:	1-Dekanol	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$

Octylmethylketon, Nitrododekan und 1-Dekanol führten im untersuchten Konzentrationsbereich zu keiner Leitfähigkeitsänderung der TBP-Alkan-Äthanol-Lösung. Die Ergebnisse der übrigen Verbindungen sind in den Tabellen 8, 9 und 10 zusammengefaßt.

Tabelle 8: Leitfähigkeitsmessung von Di-laurylphosphat in 30% TBP/n-Alkan-Äthanol /1:1/

Konzentration [M/l]	Leitfähigkeit / μ S/cm/ nach Wäsche mit		
	0,5 M Na HCO ₃	0,5 M Na ₂ CO ₃	0,5 M NaOH
	0,09	0,085	0,08
1x10 ⁻⁵	0,205 0,21 ^{*)}	0,23	0,24
2,5x10 ⁻⁵	0,36 0,39 ^{*)}	0,39	0,42
5x10 ⁻⁵	0,56 0,6 ^{*)}	0,61	0,58
7,5x10 ⁻⁵	0,79 0,82 ^{*)}	0,79	0,8
1x10 ⁻⁴	0,96 1,02 ^{*)}	0,97	1,07

[*) = 1 x mit 0,5 M Na₂CO₃, 2 x mit 0,5 m NaHCO₃ gewaschen]

Tabelle 9: Leitfähigkeitsmessung von Laurinsäure in 30% TBP/n-Alkan-Äthanol /1:1

Konzentration [M/l]	Leitfähigkeit / μ S/cm/ nach Wäsche mit		
	0,5 M NaHCO ₃	0,5 M Na ₂ CO ₃	0,5 M NaOH
	0,09	0,085	0,08
1x10 ⁻⁵	0,15	0,2	0,19
5x10 ⁻⁵	0,15	0,39	0,41
1x10 ⁻⁴	0,15	0,73	0,70
5x10 ⁻⁴	0,17	2,31	2,35

Tabelle 10: Leitfähigkeitsmessung von 2,2,6,6-Tetramethyl, 3,5-heptadion in 30% TBP/n-Alkan-Äthanol /1:1/

Konzentration [M/l]	Leitfähigkeitsmessung / $\mu\text{S}/\text{cm}$ / 0,5 M Na_2CO_3	nach Wäsche mit 0,5 M NaOH
1×10^{-5}	0,16	0,19
5×10^{-5}	0,18	0,26
1×10^{-4}	0,17	0,34
$2,5 \times 10^{-4}$	0,16	0,57
5×10^{-4}	0,17	0,91
1×10^{-3}	0,19	1,54

Die Messung größerer Konzentrationen von Di-laurylphosphat bzw. Laurinsäure war nicht möglich, da sich Niederschläge an der Phasengrenze ausbildeten. Alle Verbindungen zeigen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit /Abb.11/.

Wird mit einer der alkalischen Lösungen eine Salzbildung erreicht, dann erfolgt diese offenbar bereits quantitativ. Die Wäsche mit stärker basischen Lösungen führt zu keinem weiteren Anstieg der Leitfähigkeit. Diese Beobachtung, die eine einfache quantitative Answertung bei diesem Verfahren ermöglicht, konnte auch durch direkte Messung der Natriumsalze der einzelnen Substanzen bestätigt werden. Die Werte wiesen eine gute Übereinstimmung mit den oben gefundenen auf. Setzte man dagegen lediglich die freien Säuren ein, so konnte keine Leitfähigkeitsänderung festgestellt werden.

Zwischen Konzentration und Leitfähigkeit besteht bei den untersuchten Verbindungen folgender Zusammenhang

$$\begin{aligned}
 K_{\text{DPL}} &= 0,15 + 8595 \times C & [\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}] & \quad r^2 = 0,98 \\
 K_{\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}} &= 0,18 + 4335 \times C & [\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}] & \quad r^2 = 0,995 \\
 K_{\text{Diketon}} &= 0,2 + 1358 \times C & [\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}] & \quad r^2 = 0,998
 \end{aligned}$$

[C = Konzentration (M/l)]

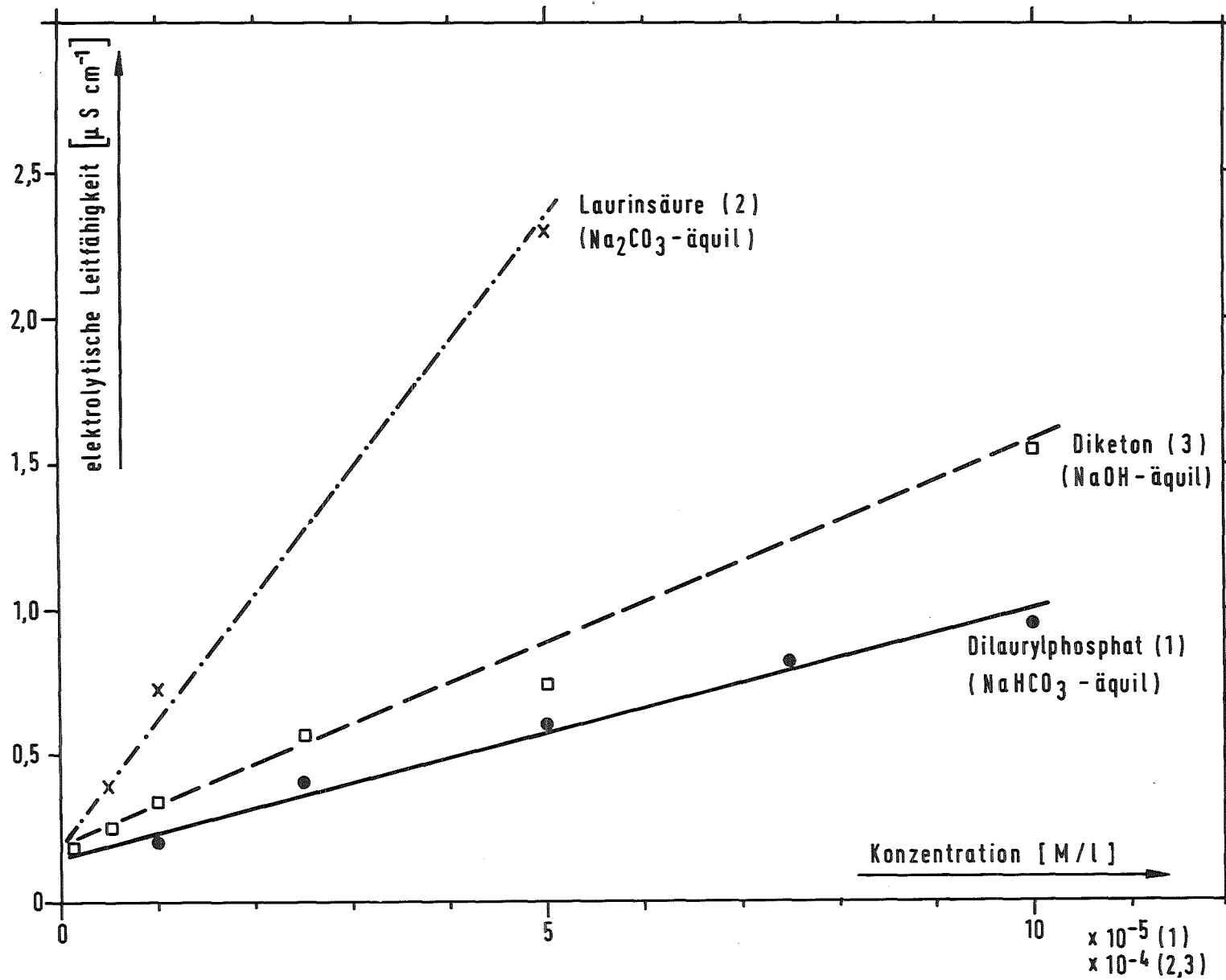


Abb.11: Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit von verschiedenen Modellsubstanzen

Zur Berechnung wurden für die Karbonsäure die Ergebnisse der Karbonat- und Natronlaugenwäsche, bei Di-laurylphosphat zusätzlich noch die der Hydrogenkarbonatwäsche zusammengefaßt.

Der Leitfähigkeitsanstieg pro Konzentrationseinheit fällt vom Phosphatester zum Diketon hin stark ab. Das Verhältnis beträgt etwa 6:3:1.

Der Ordinatenabschnitt von 0,15 - 0,2 bei den drei Geraden stimmt gut mit dem Blindwert der TBP-Alkan-Äthanol-Lösung überein.

3.7.1.2 Anwendung des Verfahrens auf bestrahlte Proben

Anhand von einigen Bestrahlungsexperimenten wurde überprüft, ob das vorliegende Verfahren "realistische", das heißt im Einklang mit den bisher vorliegenden Daten stehende Meßergebnisse liefert. Da es jedoch nur sehr wenige quantitative Angaben zur Bildung von aciden Degradationsprodukten bei der Radiolyse des Verdünnungsmittels gibt, können diese lediglich als Anhaltspunkt dienen.

Bestrahlt wurde das System 30% TBP-n-Alkan/3 M HNO₃-120 g U/l (3:1). Nach der Bestrahlung wurde das Solvent zur Entfernung von Uran und Salpetersäure zunächst 1 x mit 0,5 M NaHCO₃-Lösung gewaschen. Dann folgte entweder eine zweimalige Wäsche mit 0,5 M NaHCO₃ oder eine weitere Soda- bzw. NaOH-Wäsche. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Versuche.

Die Bildung von sauren Phosphatestern, die primär für die irreversible Spaltproduktretention in rezykliertem Solvent verantwortlich sind, zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis

$$C_{\text{Phosphat}} = 1,5 \times 10^{-6} + 3,25 \cdot 10^{-6} \times D \quad r^2 = 0,965$$

[D = Dosis (Wh/l)]

Tabelle 11: Bestimmung von aciden Radiolyseprodukten durch Leitfähigkeitsmessung

Dosis [Wh/l]	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]			Konzentration [M/l]		
	NaHCO ₃ äquil.	Na ₂ CO ₃ äquil.	NaOH äquil.	Phosphat- ester	Karbon- säuren	eno- lisierte Dikarbone
0	0,12	0,12	0,12	-	-	-
3,4	0,26	0,43	0,96	$1,28 \times 10^{-5}$	$3,23 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-4}$
3,55	0,29	0,48	0,83	$1,63 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-4}$
9,9	0,42	-	2,6	3×10^{-5}		
9,9	0,4	0,86	2,28	$2,9 \times 10^{-5}$	$9,91 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-3}$
15,3	0,64	1,64	4,9	$5,7 \times 10^{-5}$	$2,23 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-3}$
19,8	0,71	2,6	5,6	$6,5 \times 10^{-5}$	$4,29 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-3}$

Die Bildungsrate pro Doseinheit liegt bei $3,6 \times 10^{-6}$ M/l. Huggard und Warner /17/ finden unter ähnlichen Bedingungen in einer 20% TBP/Kersoin-Lösung nach Bestrahlung mit einer Dosis von 7,5 Wh/l eine Komplexbildnerkonzentration von $1,7 \times 10^{-5}$ M/l. Sie ermittelten diesen Wert über die Zirkonretention unter Annahme eines 1:1 Komplexes. Dies entspricht einer Bildungsrate von $2,26 \times 10^{-6}$ M/Wh. Nimmt man bei dem Zirkon-Phosphat-Komplex sinnvollerweise ein Metall-Ligandverhältnis von 1:2, läge die Bildungsrate mit $4,5 \times 10^{-6}$ M/Wh in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen.

Die Dosisabhängigkeit der Karbonsäurebildung läßt sich am besten durch eine Exponentialfunktion beschreiben:

$$C_{\text{Säure}} [\text{M/l}] = 2,04 \times 10^{-5} \times e^{0,155 D} \quad r^2 = 0,998$$

[D = Strahlendosis (Wh/l)]

Die Bildungsrate liegt im untersuchten Dosisbereich zwischen 1×10^{-5} M/Wh und $2,16 \times 10^{-5}$ M/Wh. Eine exponentielle Dosisabhängigkeit ist hier plausibel, da es sich bei den Karbonsäuren um Sekundärprodukte handelt,

die wahrscheinlich aus primär gebildeten Ketonen entstanden sind.

Bei der dritten Gruppe acider Radiolyseprodukte, die wir für enolisierte Dikarbonylverbindungen halten, ist bei der relativ geringen Anzahl der Meßwerte die Dosisabhängigkeit nicht ganz eindeutig. Unter Vernachlässigung des Meßwertes bei einer Dosis von 15,6 Wh/l würde mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit eine lineare Abhängigkeit vorliegen.

$$C_{\text{Diketon}} \text{ [M/l]} = -1 \times 10^{-4} + 1,14 \cdot 10^{-4} \times D \quad r^2 = 0,997$$

[D = Strahlendosis (Wh/l)]

Berücksichtigt man dagegen den Meßwert bei 19,8 Wh/l nicht, könnte man auch eine exponentielle Dosisabhängigkeit formulieren

$$C_{\text{Diketon}} \text{ M/l} = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot e^{0,1726 D} \quad r^2 = 0,966$$

[D = Strahlendosis (Wh/l)]

Die lineare Abhängigkeit hat mit den verbleibenden Meßergebnissen den höheren Korrelationskoeffizienten. Eine exponentielle Abhängigkeit wäre vom chemischen Standpunkt aus einleuchtender, da es sich bei den Dikarbonylverbindungen ebenfalls um Sekundärprodukte handeln dürfte.

Die Konzentration der Diketone liegt nach diesen Messungen bei etwa 10% der Gesamtkarbonsäurekonzentration, die IR-spektroskopisch bestimmt wurde.

Die Untersuchung bestrahlter Proben zeigt, daß mit dem neu entwickelten Verfahren schnell und einfach quantifizierbare Ergebnisse über Verbindungen gewonnen werden können, die

- entscheidend zur bleibenden Solventverschlechterung beitragen und
- mit anderen Verfahren, wenn überhaupt, nur unter erheblich größerem Aufwand gemessen werden könnten.

3.7.2 Polarographische Untersuchungen

Die polarographische Messung bestrahlter Solventproben wurde bereits vor längerer Zeit von Probst /3/ als Ersatz für die Zirkon-Retentionszahl vorgeschlagen, die durch irreversible Komplexbildung dieses Metalls ein pauschales Maß über die Solventzersetzung abgibt. Bei der Polarographie werden Degradationsprodukte, die bei einem Potential von -1,1 V reduziert werden, erfaßt. Nach der Untersuchung von möglichen Modellsubstanzen kommen dafür in erste Linie Nitrat- und Nitritester, Nitroalkane und Carbonylverbindungen in Frage. Das polarographische Meßsignal wurde jedoch als Summenparameter betrachtet, der keine Aussagen über die Bildung spezieller Degradationsprodukte ermöglichte.

Die Messung der bestrahlten Solventproben konnte die lineare Abhängigkeit des polarographischen Diffusionsstroms bei einem Halbstufenpotential von -1,08 V von der absorbierten Strahlendosis bestätigen. Für das im Hinblick auf den Wiederaufarbeitungsprozeß interessierende System 30% TBP/n-Alkan-3M HNO₃ (120 g U/l) gilt zum Beispiel die Beziehung

$$I \text{ [A} \times 10^{-9}] = -43,51 + 161,6 \times D \quad r^2 = 0,951$$

[I = Stromstärke (A); D = Strahlendosis (Wh/l)]

die aus 10 Messungen ermittelt wurde.

Allerdings wiesen diese Polarogramme zwei Maxima auf. Neben dem gut ausgebildeten bei -1,08 V war noch ein wesentlich verbreitetes bei -1,45 V festzustellen.

Zur quantitativen Auswertung haben wir noch einmal die in Frage kommenden polarographisch aktiven Degradationsprodukte untersucht. Das breite Maximum bei -1,45 V ist danach eindeutig auf die Reduktion von Butylnitrat bzw. Nitratestern zurückzuführen. Das Maximum bei -1,08 V entspricht genau dem Reduktionspotential von Nitrododekan. Es ist unserer Meinung nach sehr wahrscheinlich, daß in den Polarogrammen bestrahlter Proben bei dieser Stufe ausschließlich Nitrododekan bzw. Nitroalkane erfaßt werden.

Dafür spricht auch, daß die polarographisch ermittelten Nitroalkan-Werte in diesen Proben größenordnungsmäßig gut mit den zur Kontrolle durchgeführten IR-Messungen übereinstimmen.

Die Carbonylverbindungen, die Propst ebenfalls noch vermutete, waren in seinen Untersuchungen nur zu einem geringen Teil polarographisch aktiv. Ihr Halbsutfenpotential lag lediglich bei einigen dieser Verbindungen im Bereich von -1,1 V. Dabei traten Diffusionsströme auf, die etwa 4 Größenordnungen niedriger als bei dem vergleichbaren Nitroalkan waren. Dies würde Carbonylkonzentrationen von 0,1 - 1 M/l erfordern, um gut erfaßbare Meßwerte zu erhalten.

Die polarographische Messung kann somit als ein einfaches Verfahren zur halbquantitativen Erfassung von Nitroalkanen und Alkylnitraten in bestrahlten Solventproben betrachtet werden. Die entsprechenden Eichkurven sind in Abbildung 12, die dazugehörigen Meßwerte in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Ergebnis der Eichmessungen zur polarographischen Bestimmung von Nitroalkanen und Alkylnitraten

Konzentration [M/l]	Diffusionsstrom [A x 10 ⁻⁹]	
	C ₁₂ H ₂₅ NO ₂	C ₄ H ₉ ONO ₂
1 x 10 ⁻⁴	176	-
2 x 10 ⁻⁴	-	167
1 x 10 ⁻³	1700	352
2 x 10 ⁻³	-	720
1 x 10 ⁻²	18540	3425
2 x 10 ⁻²	37000	7800; 7500

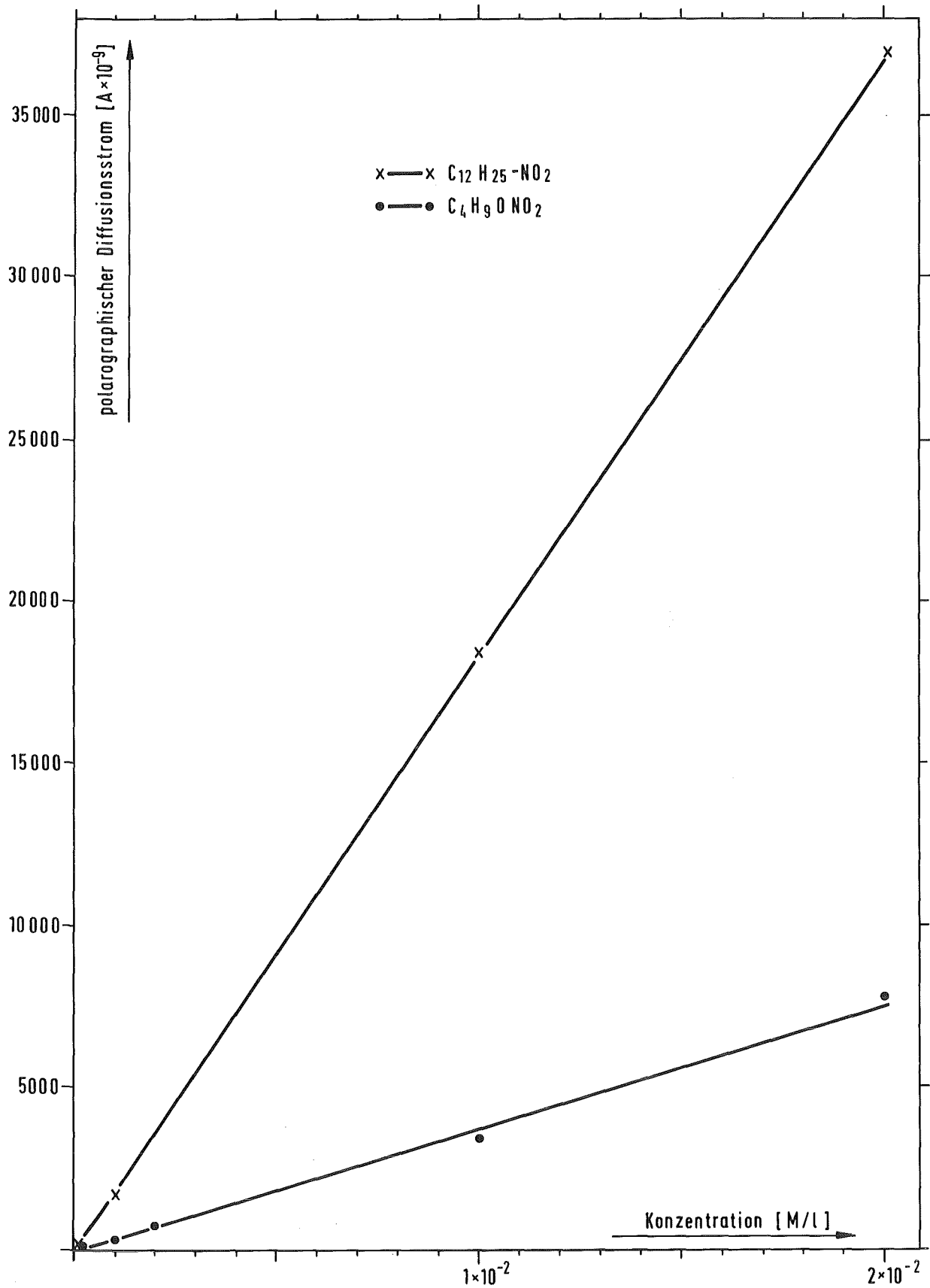


Abb. 12: Eichkurve zur polarographischen Bestimmung von Nitrododekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$) und Butylnitrat ($\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$)

Das polarographische Meßsignal zeigte für beide Verbindungen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit:

$$I \left[A \times 10^{-9} \right] = -81,4 + 1853758 \times C \quad r^2 = 0,9999$$

(C₁₂H₂₅NO₂)

$$I \left[A \times 10^{-9} \right] = -49,9 + 380901 \times C \quad r^2 = 0,997$$

(C₄H₉ONO₂)

$$[C = \text{Konzentration (M/l)}]$$

Eine Anwendung auf bestrahlte Proben /30% TBP/n-Alkna - 3 M HNO₃ (120 g U/l) ergab Bildungsrate von 8,9 x 10⁵ M/Wh [R - NO₂] und 2,76 x 10⁻⁴ M/Wh [R - ONO₂].

Abbildung 13 zeigt abschließend zum Vergleich das Polarogramm von einer bestrahlten Solventprobe und einem Nitrododekan /Butylnitratgemisch. Da die Bestrahlungsprobe mit einer erheblich größeren Empfindlichkeit gemessen wurde als die synthetische Probe, ist dort der polarographische Peak etwas verbreitert und das Maximum zu einem geringfügig niedrigeren Potential verschoben. Ansonsten sind die beiden Kurven identisch.

Tabelle 13 faßt noch einmal die Bildungsrate der wichtigsten Degradationsprodukte, die wir inzwischen in bestrahlten Solventproben messen können, zusammen. Soweit vorhanden, sind darin auch die entsprechenden Ergebnisse, die wir durch IR-spektroskopische Untersuchungen erhielten, aufgeführt.

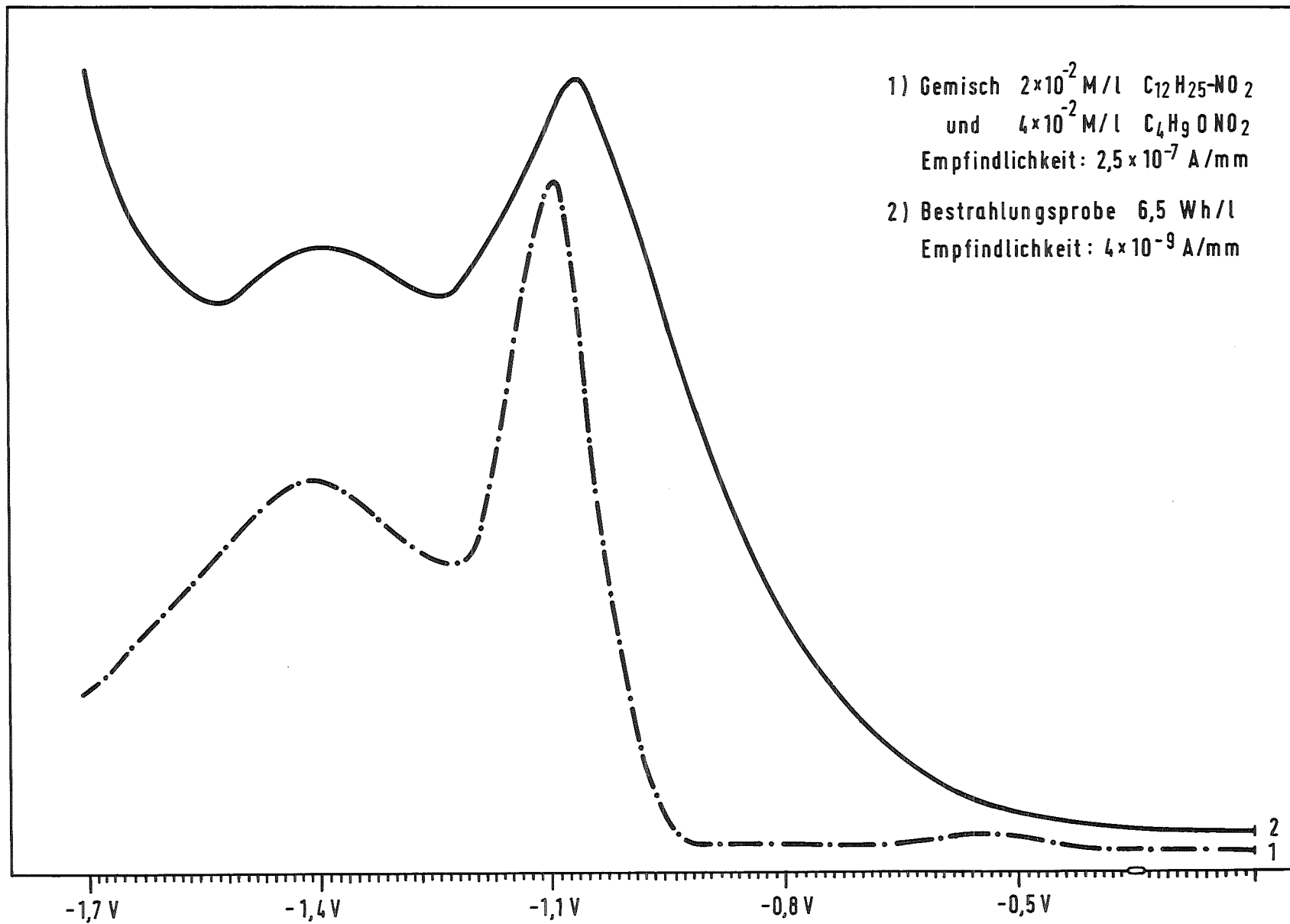


Abb.13: Vergleich der Polarogramme einer Bestrahlungsprobe (2) und einer Eichmischung (1)

Tabelle 13: Strahlenchemische Bildungsraten der wichtigsten Zersetzungsprodukte im Extraktionssystem /30% TBP/n-Alkan - 3 M HNO₃ (120 g Uran/l, org./aq. = 3:1

Verbindungsklasse	Bildungsrate [M/Wh]	Meßverfahren
Karbonylverbindungen (gesamt)	$1,1 \times 10^{-3}$	IR
Karbonsäuren R-CO(OH)	$1 \times 10^{-5} - 2,2 \times 10^{-5}$	el. Leitfähigkeit
Enole	$1,1 \times 10^{-4}$	el. Leitfähigkeit
langkettige saure Phosphatester	$3,6 \times 10^{-6}$	el. Leitfähigkeit
Nitroalkane R-NO ₂	$8,9 \times 10^{-5}$ 3×10^{-5}	Polarographie IR
Alkylnitrate R-O NO ₂	$2,76 \times 10^{-4}$ $2,1 \times 10^{-4}$	Polarographie IR

Die IR-Messungen von Nitroalkanen sind nur wenig belastbar, da sich das Verfahren selbst bei höher bestrahlten Proben (≥ 15 Wh/l) im Bereich der Nachweisgrenze befand.

Wir haben mit Polarographie und Leitfähigkeitsmessung zwei Verfahren zur Hand, die es uns ermöglichen, auf einfache Weise die wesentlichen Degradationsprodukte in aktiven Solventproben größenordnungsmäßig zu erfassen.

Literatur

- / 1/ W. Davis Jr.
Vol.I, Chapter 7 in
W.W. Schulz, J. Navratil
"Science and Technology of Tributyl Phosphate"
CRS Press, Inc. (in Druck)

- / 2/ L. Stieglitz, R. Becker, H. Bautz, A. Wünschel
KfK - 2613 (1978)

- / 3/ R.C. Propst
DP - 573 (1961)

- / 4/ R.M. Wagner, R. Farrand
TID - 5635 (1960)

- / 5/ S. Specht, in
KfK - 2940 (1980), S.196

- / 6/ R. Becker, L. Stieglitz, H. Bautz
Unveröffentlichte Ergebnisse

- / 7/ P.G. Clay; M. Witort
Radiochem. Radioanal. Lett. 19 (1974), 101 - 107

- / 8/ K.D. Haase
Dissertation Universität Karlsruhe 1968

- / 9/ L. Stieglitz, W. Ochsenfeld, H. Schmieder
KfK - 691 (1968)

- /10/ T. Rigg, W. Wild in
Progr. in Nucl. Energ. Serr.III, Vol.2, 320-331
- /11/ R. Becker, H.G. Burkhardt, K.H. Neeb, R. Würtz
IAEA - SM - 245/13 (1980)
- /12/ T.F. Williams, R.W. Wilkinson
AERE C/R 2179 (1957)
- /13/ R. Becker, L. Stieglitz
KfK - 1373 (1973)
- /14/ R. Becker, F. Baumgärtner, L. Stieglitz
KfK - 2304 1976)
- /15/ R. Becker
Dissertation Universität Heidelberg (1976)
- /16/ C.A. Blake, Jr., W. Davis Jr., J.M. Schmitt
Nucl. Sci. Eng. 17 (1963), 626 - 637
- /17/ A.J. Huggard, B.F. Warner
Nucl. Sci. Eng. 17 (1963), 638 - 650