

CHROM. 6927

## DOSAGE DE TRACES D'ACIDE DIBUTYLPHOSPHORIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

J. C. SAEY

*Division de Chimie, Centre d'Études Nucléaires, BP. 6, 92260 Fontenay-aux-Roses (France)*

(Reçu le 14 mars 1973; manuscrit modifié reçu le 3 juillet 1973)

---

### SUMMARY

#### *Trace determination of dibutyl phosphoric acid by gas chromatography*

The determination of traces of dibutyl phosphoric acid in mixtures of tributyl phosphate and technical grade dodecane was investigated by gas chromatography. A peak cutting technique involving the use of three columns and two different stationary phases for separation following methylation is presented.

The calculated uncertainties in the results of the chromatographic analysis for three determinations are approximately: 16% for concentrations of about  $10^{-4}$  mol/l; 9% for concentrations of about  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l; 1.5% for concentrations of about  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

---

### INTRODUCTION

Le phosphate de tributyle (TBP) est le solvant le plus couramment employé dans le traitement des combustibles nucléaires par extraction liquide-liquide. Soumis au cours des opérations à un contact prolongé avec de l'acide nitrique et à l'action des rayonnements émis par les actinides et les produits de fission, le TPB se dégrade notablement en formant de l'acide dibutylphosphorique (HDBP) et, en quantités moindres, les acides phosphorique et monobutylphosphorique. La présence du HDBP dans la phase organique pouvant être préjudiciable au bon fonctionnement des procédés à partir de très faibles concentrations ( $10^{-4}$  mol/l), un mode de dosage très sensible de ce composé est nécessaire<sup>1</sup>.

Diverses méthodes spectrophotométriques ont été proposées pour effectuer un tel dosage<sup>2-6</sup>; elles présentent comme inconvénients soit de nécessiter une séparation préalable du TBP, soit d'être peu sensibles.

La chromatographie en phase gazeuse est applicable à l'analyse du TBP<sup>7</sup> mais son utilisation pour le dosage du HDBP se trouve considérablement limitée par la mauvaise stabilité thermique de ce composé dans le domaine de température où il peut être élué. Hardy<sup>8</sup> a proposé de surmonter cette difficulté en effectuant une méthylation aboutissante à l'ester mixte de méthyle-dibutyle (MDBP); ce produit peut être élué normalement et séparé du TBP sur une phase stationnaire apolaire. Cette méthode a été reprise par Kibbey et Davis<sup>9,10</sup> ainsi que par Horton<sup>11</sup>, ce dernier préconisant l'emploi d'une phase stationnaire polaire. Boyden et Clift<sup>12</sup> ont obtenu des résultats également satisfaisants en remplaçant la méthylation par

une réaction préalable plus délicate de silanisation. L'application au dosage du HDBP dans le solvant utilisé pour le traitement des combustibles nucléaires présente cependant une difficulté car celui-ci est en fait une solution de TBP dans un diluant inerte. Dans les installations françaises, le diluant est le dodécane technique et ce produit est gênant car lors de la séparation chromatographique il est élué avant le MDBP et produit une traînée importante qui empêche la mesure précise du pic de ce dernier, surtout quand sa concentration est faible\*.

Nous décrivons ici l'étude d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse (CPG) basée sur l'écrêtement de pic qui permet d'effectuer le dosage de traces de HDBP en présence de TBP et de dodécane technique, après méthylation.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *Matériel*

Le chromatographe employé est un appareil Hewlett-Packard (Avondale, Pa., É.U.), Type 5750, équipé d'un double détecteur à ionisation de flamme. Une vanne à quatre voies Microvolume 2017 Carle (Fullerton, Calif., É.U.) est placée dans le four. Les colonnes sont préparées avec du tube d'acier inoxydable de 2.4 mm de diamètre intérieur; leurs longueurs sont de l'ordre de 1 à 2 m. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont fixées respectivement à 230 et 200° pour tous les essais.

### *Produits*

Le dodécane technique est un produit industriel de la Société Rhone Progil (Paris, France) constitué par un mélange d'alcane ramifiés dont l'intervalle de distillation se situe aux environs de 180–250°. Le TBP est un produit Eastman (Rochester, N.Y., É.U.) utilisé après distillation sous vide. Le HDBP est obtenu à partir d'un mélange commercial Schuchardt (Munich, R.F.A.) renfermant de l'acide monobutylphosphorique; la purification est effectuée selon une méthode voisine de celle décrite par Hardy et Scargill<sup>13</sup> et basée sur la distribution entre l'eau et le benzène.

### *Méthylations*

Le MDBP est obtenu à partir du HDBP purifié de la façon suivante: 5 ml d'une solution à environ 10% de HDBP dans l'hexane sont placés dans un petit récipient dans lequel on introduit du diazométhane à travers un capillaire, sous agitation. Le diazométhane est lui-même préparé par addition progressive d'une solution de potasse méthanolique sur du N-méthyl-N-nitroso *para*-toluène sulfonamide (Schuchardt). La réaction est suivie à l'aide de la CPG et elle est considérée comme terminée lorsque la surface du pic correspondant au MDBP atteint une valeur constante; l'hexane est ensuite éliminé sous vide. Les méthylations des solutions de HDBP dans le mélange dodécane-TBP sont effectuées de la même façon et, d'après les analyses de contrôle, la durée d'admission du diazométhane est fixée à 15 min, avec une marge de sécurité importante. L'agitation est ensuite poursuivie jusqu'à disparition de la coloration jaune due à l'excès d'agent méthyliant.

---

\* Résultats de travaux effectués dans le cadre d'un contrat CEA par M. J. Lahaye du Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, Mulhouse, France.

### *Préparation des solutions*

La solution de base est un mélange à 30% de TBP et 70% de dodécane, en volumes. Les échantillons analysés sont préparés à partir de MDBP ou de HDBP. Dans le premier cas, une solution à environ  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l est d'abord obtenue par addition de 1 ml de MDBP à 100 ml de la solution de base, puis des dilutions successives conduisent aux concentrations inférieures. Les échantillons de concentration définie en HDBP sont préparés par pesées de ce produit et de la solution de TBP.

### *Préparation des colonnes*

Trois phases stationnaires sont testées : l'huile silicone SE-30, le Carbowax 20 M (Hewlett-Packard) et le Dexsil 300 GC (Analabs, North Heaven, Conn., É.U.). Elles sont dissoutes, chacune dans un solvant convenable et les solutions ainsi obtenues sont versées sur le support (Chromosorb W, AW DMCS, 80-100 mesh, Hewlett-Packard). L'ensemble est doucement agité jusqu'à évaporation du solvant. Le tube, préalablement lavé, est obturé à une extrémité par un tampon de coton de verre et le support est introduit par l'autre extrémité; le tassement est obtenu par vibration et aspiration. Avant son utilisation, la colonne est conditionnée par chauffage à une température supérieure à celle de l'emploi, pendant une vingtaine d'heures et sous un faible débit de gaz vecteur.

### *Ecrêtement de pic*

L'écrêtement de pic est une technique chromatographique qui permet généralement de résoudre le problème de la séparation d'un pic mineur élué juste après le pic d'un constituant important. Il est réalisé en plaçant vers la mi-longueur de la colonne un système de dérivation offrant la possibilité de n'envoyer dans le tronçon aval qu'une partie du produit principal avec la totalité du constituant mineur. La séparation dans ce tronçon s'effectuant sur un mélange enrichi en composé à doser est alors réalisée avec une résolution supérieure à celle qui serait obtenue en l'absence de dérivation. La mise en oeuvre de ce principe pose des problèmes technologiques car le système de dérivation doit se trouver à la même température que la colonne et présenter un volume mort négligeable. Deux solutions peuvent être envisagées : l'installation d'une vanne multi-voies entre les deux tronçons de colonne ou l'utilisation du montage préconisé par Deans<sup>14</sup>. La première est appliquée ici en raison de sa plus grande simplicité et l'implantation du système dans le four du chromatographe est schématisée sur la Fig. 1.

Nous avons cherché, avec ce dispositif, à assurer au maximum la stabilité de la ligne de base. Ceci est obtenu d'abord par l'utilisation d'une vanne à quatre voies et deux positions (modes 1 et 2) et par une double alimentation en gaz vecteur qui permettent un balayage continu du détecteur. De plus, avec l'adjonction derrière la seconde entrée d'une troisième colonne, identique à la première, les deux trajets aboutissant à celui-ci sont identiques. Par le réglage des vannes A, B et C, il est possible d'obtenir en tous points des débits indépendants de la position de la vanne à quatre voies. Avec le montage ainsi équilibré, la commutation ne provoque pas de variation durable de débit ou de composition de la phase mobile au niveau du détecteur et la perturbation provoquée sur le chromatogramme par cette opération est suffisamment limitée pour ne pas gêner le dosage.

Pour effectuer l'injection, la vanne à quatre voies est placée sur le mode 2;

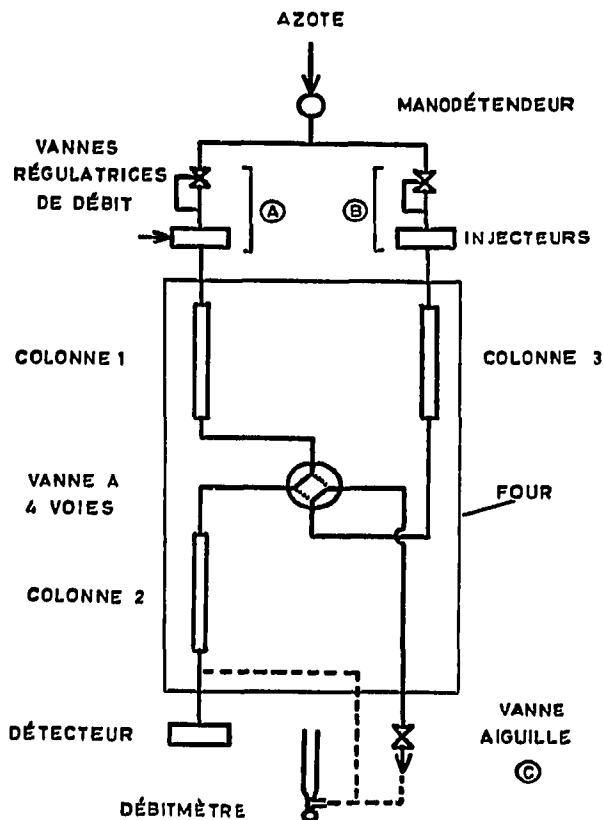


Fig. 1. Aménagement du chromatographe pour l'écrêtement de pic. Positions de la vanne à quatre voies: trait continu: mode 1, l'effluent de la première colonne est dirigé vers la seconde; trait discontinu: mode 2, l'effluent de la première colonne est éliminé.

la première colonne réalise la séparation primaire et la majeure partie du constituant principal est éliminée par l'intermédiaire de la vanne C. À l'instant opportun, la vanne à quatre voies est placée en mode 1 pour envoyer vers la seconde colonne la totalité du composé à doser. Enfin, un retour au mode 2 après un laps de temps convenable permet d'éliminer au maximum le constituant principal sans perturber la séparation fine qui se poursuit simultanément sur la colonne aval.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### *Mise au point de la méthode*

L'ordre de sortie des composés est le même sur les trois phases stationnaires: le dodécane est élué en premier, suivi par le MDBP, puis par le TBP. Dans tous les cas, la résolution MDBP-TBP est nettement supérieure à celle observée entre dodécane et MDBP. Pour chiffrer cette dernière, nous calculons le rapport de la hauteur au sommet du pic MDBP sur la hauteur de la traînée du dodécane au départ de ce pic; la formule classique de la résolution est en effet difficilement utilisable ici en raison de la nature complexe du pic dodécane. Sur la base des valeurs ainsi ob-

tenues, nous étudions l'influence des principaux paramètres chromatographiques, en injectant  $0.5 \mu\text{l}$  d'une solution à  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l en MDBP; les résultats sont résumés dans le Tableau I.

**TABLEAU I**  
**CHOIX DES CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES**

Longueur de la colonne (m)	Phase stationnaire	Taux de charge (%)	Débit du gaz vecteur (ml/min)	Température (°C)	Résolution MDBP/dodécane
1.8	SE-30	10	68	180	1.4
2.4	Dexsil 300	15	59	200	3.1
1.8	Carbowax 20M	10	56	200	23
2.4	Carbowax 20M	2	52	150	115
2.4	Carbowax 20M	2	52	170	67
2.4	Carbowax 20M	2	52	180	44
2.4	Carbowax 20M	2	52	190	31
2.4	Carbowax 20M	2	52	200	22
2.4	Carbowax 20M	4	38	180	44

Le Carbowax 20M apparaît nettement comme la phase stationnaire la plus intéressante mais, d'après les chromatogrammes obtenus (Fig. 2), la partie du dodécane qui se trouve superposée au MDBP ne provient pas uniquement d'un effet de traînée mais est également due à la présence, dans le diluant, d'hydrocarbures lourds dont les distances de rétention sont voisines de celle du dérivé méthylé. De ce fait, l'écrêtement classique avec deux colonnes de Carbowax est inefficace pour améliorer la séparation mais celle-ci peut être achevée en plaçant dans la colonne aval une phase stationnaire apolaire. Les colonnes utilisées pour effectuer le dosage sont donc les suivantes: colonnes 1 et 3, 4% Carbowax, longueur 1 m; colonne 2, 10% SE-30, longueur 1.8 m.

Les améliorations de séparation obtenues en diminuant la température ou le débit de gaz vecteur s'accompagnent d'augmentations importantes de la durée d'analyse et ceci nous conduit à retenir des valeurs moyennes:  $180^\circ$  et 24 ml/min.

Les temps séparant respectivement le passage en mode 1 et le retour en mode 2 de l'injection sont déterminés expérimentalement en mesurant les temps de rétention sur la première colonne lorsque celle-ci est directement reliée au détecteur. La période de prélèvement ainsi définie est située entre 100 et 130 sec, avec une certaine marge de sécurité.

Une correction de la ligne de base est utile, surtout pour l'analyse de solutions très diluées. Dans le cas du dosage de HDBP dans un échantillon inconnu, elle est facilement réalisable en effectuant une injection avant la méthylation, comme le montre la Fig. 3 qui représente les chromatogrammes obtenus avec une solution à  $10^{-4}$  mol/l en HDBP.

#### Précision de la méthode

Les surfaces des pics sont déterminées par triangulation, après correction de la ligne de base.

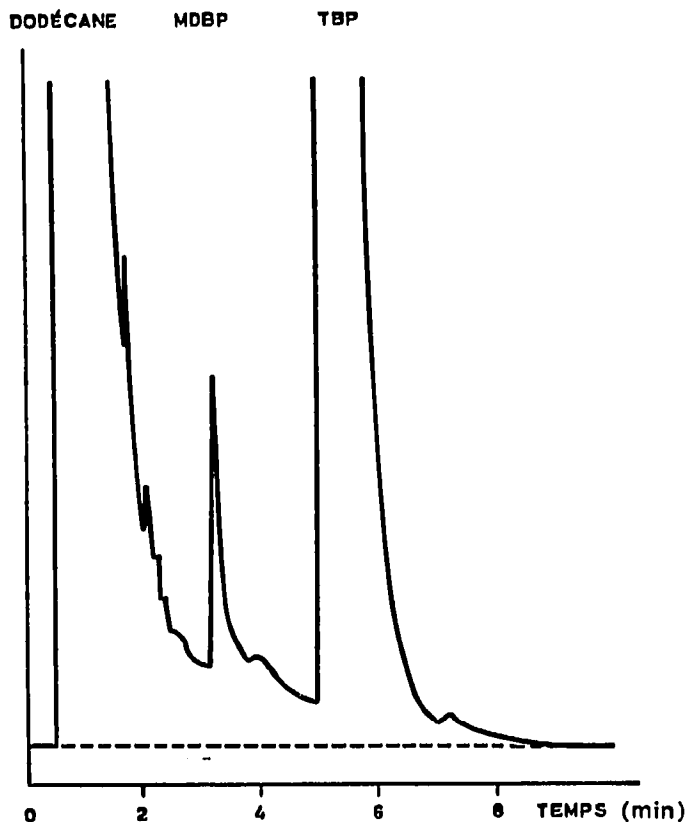


Fig. 2. Chromatogramme d'une solution à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l de MDBP. Colonne de 2.4 m à 4% de Carbowax 20M; température,  $180^\circ$ ; débit de gaz vecteur, 38 ml/min; injection de  $0.5 \mu\text{l}$ ; sensibilité,  $1 \cdot 10^3$ .

L'étude de la précision de la méthode chromatographique est effectuée sur des séries de dix analyses et pour trois solutions de concentrations différentes en MDBP. Sur chaque série, l'estimation de l'écart type  $\sigma$  est calculée par la formule

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2}}{n-1}$$

avec:  $x_i$  = résultat d'une analyse;

$n$  = nombre d'analyses;

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n}$$

L'intervalle de confiance  $P_N$  attribuable à la moyenne des résultats de  $N$  mesures avec la probabilité de 95% est égal à  $\pm 2.3 s/\sqrt{N}$ . En effectuant sur une solution inconnue trois dosages successifs, on obtient sur le résultat moyen un intervalle de confiance  $P_3 = 1.33 s$  et c'est cette valeur qui est calculée pour chiffrer la précision

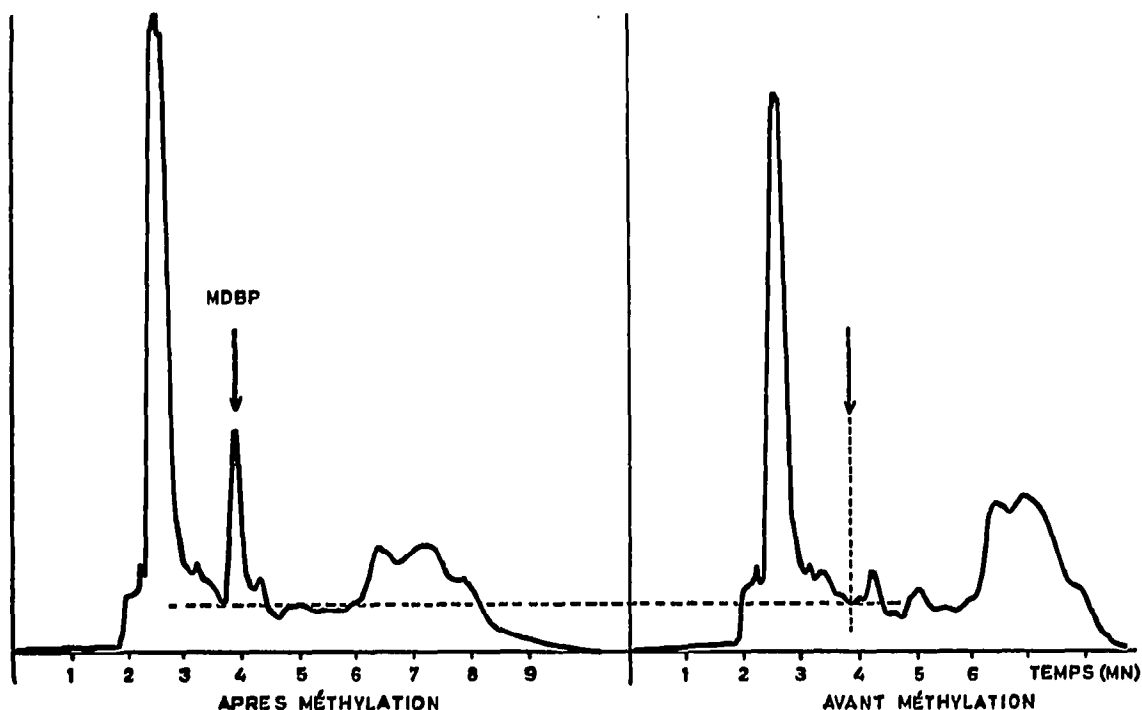


Fig. 3. Chromatogramme obtenu par écrêtement de pic sur une solution à  $10^{-4}$  mol/l de MDBP. Injection,  $2.5 \mu\text{l}$ ; sensibilité,  $1 \cdot 10^2$ . Le tracé discontinu représente la correction de ligne de base. Le premier pic représente la perturbation provoquée par le maniement de la vanne a quatre voies.

(Tableau II). Celle-ci est excellente pour le dosage d'un échantillon à  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l ( $10^0/00$  en masse) et elle reste satisfaisante pour la détermination de concentrations en MDBP aussi faibles que  $10^{-4}$  mol/l (20 ppm).

TABLEAU II

CALCUL DE LA PRÉCISION DE LA MÉTHODE CHROMATOGRAPHIQUE SUR DIX ANALYSES

<i>Cn. de la solution en MDBP (mol/l)</i>	<i>Sensibilité</i>	<i>Volume d'injection (<math>\mu\text{l}</math>)</i>	<i>Aires des pics, x (<math>\text{mm}^2</math>)</i>	<i>Moyenne des aires, <math>\bar{x}</math> (<math>\text{mm}^2</math>)</i>	<i>Écart type estimé, s</i>	<i>Précision sur trois analyses, <math>\text{Pa}/\bar{x}</math>(%)</i>
$\sim 10^{-4}$	$1 \cdot 10^2$	2.5	105, 93, 110, 108, 93, 90, 94, 80, 122, 104	100	12	$\pm 16$
$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^2$	0.5	133, 130, 123, 140, 137, 127, 116, 114, 129, 139	129	9	$\pm 9$
$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^3$	0.5	98, 98, 99, 99, 100, 99, 99, 101, 99, 101	99	1.1	$\pm 1.5$

Pour pouvoir doser le HDBP, il est nécessaire de procéder à un étalonnage préalable mettant en relation la quantité initiale de ce composé dans l'injection et la surface du pic du dérivé méthylé. Ceci est réalisé à l'aide de trois solutions de HDBP dans le mélange TBP 30%-dodécane technique 70%. Après méthylation, chacune d'elles fait l'objet de trois analyses successives et les surfaces des pics sont corrigées comme précédemment. Les résultats sont portés dans le Tableau III; ils permettent le tracé d'une droite d'étalonnage (Fig. 4) compatible avec les précisions chromatographiques.

TABLEAU III  
ÉTALONNAGE DE LA MÉTHODE DE DOSAGE

Concentrations en HDBP mol/l)	Masses de HDBP injecté sous forme méthylée (ng)	Aires moyennes des pics* (mm <sup>2</sup> )
$4.086 \cdot 10^{-3}$	428	1130
$0.413 \cdot 10^{-3}$	43	118
$0.083 \cdot 10^{-3}$	44	128

\* Valeurs correspondant à une sensibilité de  $1 \cdot 10^3$ .

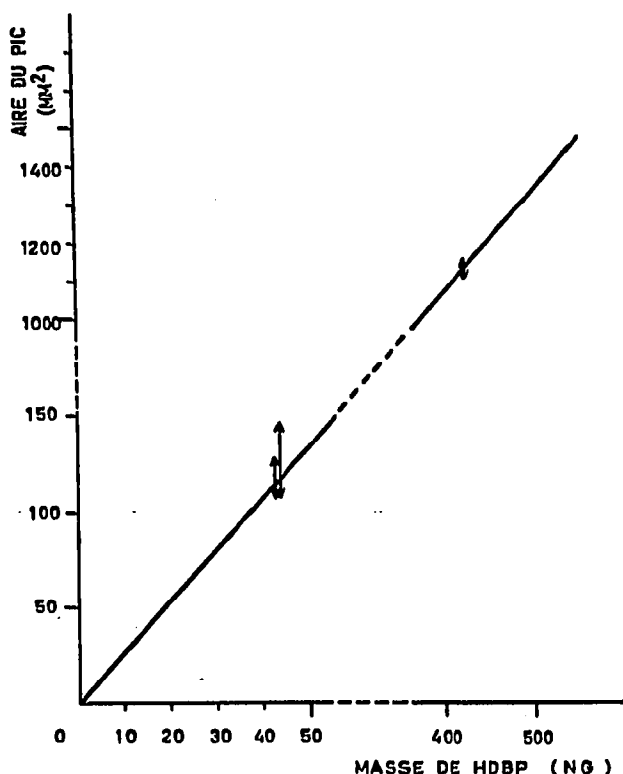


Fig. 4. Tracé d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du HDBP.



## CONCLUSION

La principale difficulté rencontrée pour la réalisation du dosage de traces de HDBP par CPG après méthylation est occasionnée par le diluant et, plus précisément, par ses constituants les plus lourds. L'écrêtement de pic sur deux phases stationnaires différentes permet de résoudre le problème mais il faut noter qu'avec un diluant sensiblement plus volatile l'emploi de cette technique particulière ne serait plus nécessaire. Les précisions atteintes sont satisfaisantes et elles peuvent encore être facilement améliorées, par exemple en augmentant convenablement les longueurs des différentes colonnes.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur A. Bathellier de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail et Madame L. Dallas pour sa collaboration technique efficace.

## RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'application de la chromatographie en phase gazeuse au dosage de traces d'acide dibutylphosphorique dans les mélanges phosphate de tributyle-dodécane technique. La méthode proposée consiste à doser le dérivé méthylé à l'aide d'une technique d'écrêtement de pic basée sur l'utilisation de trois colonnes et de deux phases stationnaires de polarités différentes.

Les précisions des analyses chromatographiques pour trois essais sont d'environ: 16% pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$  mol/l; 9% pour des concentrations de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l; 1.5% pour des concentrations de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Bathellier, *Bulletin d'Informations Scientifiques et Techniques du Commissariat à l'Energie Atomique*, 127 (1968) 35.
- 2 Anonyme, At. Energy Authority, Production Group (R.U.), Rep. No. PG 402 (W), (1962).
- 3 M. A. Wade et S. S. Yamamura, At. Energy Commission, Division of Technical Information Extension (É.U.), Rep. No. TID 7655, (1962) 181.
- 4 L. Stieglitz, W. Ochsenfeld et H. Shmieder, Euratom Fast Reactor Exchange Program (É.U.), Rep. No. EURFNR., 663 (1968).
- 5 R. C. Shank, Idaho Nuclear Corp. (É.U.), Rep. No. IN 1426, (1970).
- 6 R. Shanker et K. S. Venkateswarlu, Bhabha At. Res. Centre (Inde), Rep. No. BARC 544, (1971).
- 7 M. H. Campbell, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 237.
- 8 C. J. Hardy, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 372.
- 9 A. H. Kibbey et W. Davis, Jr., Oak Ridge Nat. Lab. (É.U.), Rep. No. ORNL-TM-2289, (1968).
- 10 W. Davis, Jr. et A. H. Kibbey, Oak Ridge Nat. Lab. (É.U.), Rep. No. ORNL-TM-3062, (1970).
- 11 A. D. Horton, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 125.
- 12 J. W. Boyden et M. Clift, *Z. Anal. Chem.*, 256 (1971) 351.
- 13 C. J. Hardy et D. Scargill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 323.
- 14 D. R. Deans, *J. Chromatogr.*, 18 (1965) 477.