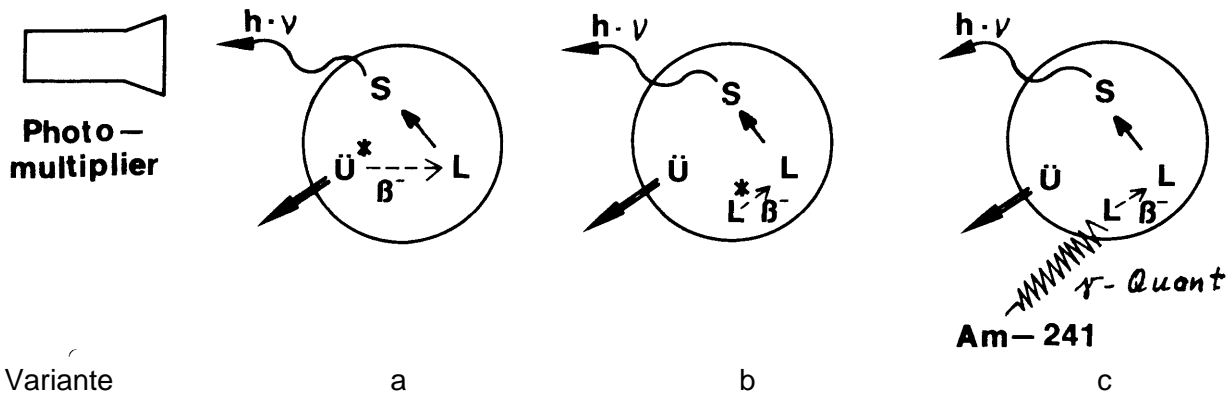


### 4.3. Konzentrationsbestimmung durch Flüssigszintillationsmeßtechnik

Es existieren drei verschiedene Meßmethoden zur Konzentrationsbestimmung eines gelösten Stoffes, der in Extraktionsexperimenten die Übergangskomponente darstellt. Eine schematische Skizze hierzu zeigt Abb.4.2.



Variante a b c  
Abb.4.2.: Varianten der Flüssigszintillationsmeßtechnik

$\ddot{U}$  = Übergangskomponente: Aceton, Essigsäure, Phenole u.a.  
L = Lösungsmittel (disperse Phase): Toluol, Butylacetat, Tributylphosphat u.a.  
S = Szintillator: z.B. PPO (2,5-Diphenyloxazol)

Werden Radionuklide als Tracer zur Konzentrationsbestimmung eingesetzt, verwendet man im allgemeinen niederenergetische  $\beta$ -Strahler, da deren Reichweite sehr gering und somit der Ort, an dem die Szintillation erfolgt ist, genau zugeordnet werden kann. Die Methoden im einzelnen:

- Die **Übergangskomponente** selbst ist radioaktiv markiert (im allgemeinen  $\beta^-$ ) und regt durch Lösungsmittelenergieübertragung den Szintillator zur Immission von Photonen im Bereich von 300-400 nm an. Diese werden mit Photomultipliern registriert, wie in Abb.4.2. angedeutet. Die Zahl der registrierten Impulse ist der momentan noch in der Szintillatortrophase vorhandenen Moleküle an Übergangskomponente direkt proportional. Somit wird im konkreten Fall einer Einzeltropfen-reaktivextraktion die augenblickliche mittlere Konzentration der Übergangskomponenten im Tropfen als Funktion der Zeit gemessen.
- Das **Lösungsmittel** ist markiert (im allgemeinen  $C^{14}$  oder  $H^3$ ). Enthält die Übergangskomponente funktionelle Gruppen, die zur Absorption von Photonen im UV-Bereich bzw. zur Fluoreszenzlöschung führen können, so ist auch hier eine Korrelation zwischen der momentanen Konzentration der Übergangskomponenten in der Szintillatortrophase und der Zahl der registrierten Impulse über den Quencheffekt möglich. Hierbei weisen Impulsrate und Konzentration einen gegenläufigen Gang auf.
- Verwendung eines sog. **externen Standards**. Diese Methode wurde hier verwandt. Durch Einstrahlung von  $\gamma$ -Quanten in die Szintillatorlösung werden Compton-Elektronen und im untergeordneten Ausmaß Photoelektronen erzeugt, die die Funktion des markierten Lösungsmittels aus Variante B übernehmen. Die Konzentrationsmessung erfolgt auch hier über den Quencheffekt. Der große Vorteil dieser Variante gegenüber den anderen beiden besteht darin, daß im Meßsystem keine offene Radioaktivität verwendet wird und somit auch keine Kontaminationsgefahr besteht. Die  $\gamma$ - bzw. Röntgenquelle wird für die Zeit der Messung in die Nähe der zu untersuchenden Proben (im vorliegenden Fall Einzeltropfen) gebracht.

Als Anregungsquelle für die externe Standardisierung wird wie in dieser Arbeit am besten Am-241 verwendet. Die Anregungsenergie liegt mit 60 keV weit unterhalb der sog. Cerenkov-Schwelle, die etwa 150 keV beträgt. Werden  $\gamma$ -Energien oberhalb dieser Grenze verwendet, so entstehen durch Cerenkov-Effekt im gesamten Volumen der Probe Photonen, die nicht mehr örtlich zugeordnet werden können, also nicht allein im bestrahlten Einzeltropfen lokalisiert sind. Die Folge ist ein stark erhöhter Untergrund mit einem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis. Die Messung geringer Konzentrationen an Fluoreszenzlöschern ist dann nicht mehr möglich.

Bei allen drei flüssigszintillationsmeßtechnischen Varianten zur Bestimmung von Konzentrationen gelöster Stoffe wird normalerweise die Zählrate als eigentliche Meßgröße mit der Konzentration über eine entsprechende Eichfunktion korreliert. Nach Variante a ist die Zählrate sogar direkt proportional zur Konzentration der Übergangskomponenten, sofern kein Konzentrationsquench erfolgt, andernfalls sind in jedem Fall Eichmessungen erforderlich.

In Anlehnung an Variante a sind auch Konzentrationsbestimmungen nach der sog. Kanalverhältnismethode möglich. Hierbei bestimmt man die Konzentration der Übergangskomponenten aus der Verschiebung des Energiespektrums verursacht durch den Quench-Einfluß. Es werden dann nicht mehr alle registrierten Impulse unabhängig von ihrer Größe behandelt, sondern das in Wahrheit vorliegende Impulshöhenverteilungsspektrum wird in zwei Bereiche eingeteilt: einen niederenergetischen und einen höherenergetischen Bereich. Aus dem Verhältnis der Impulsraten beider Bereiche kann dann - wiederum nach vorhergehender Eichung - die Konzentration des Quenchers ermittelt werden. Die Methode ist allerdings in der elektronischen Impulsverarbeitung sowie auch in der nachgeschalteten Datenverarbeitung sehr zeitaufwendig und somit nicht zur Registrierung schnell ablaufender Vorgänge geeignet (8).

Die Zählratenmethode nach Variante a zur berührungslosen Messung der Konzentration einer Übergangskomponenten beim Stoffaustausch an Einzeltropfen wurde zuerst von Mensing und Schügerl (1) angewandt.