

## 6. Experimentelle Ergebnisse zur Reaktivextraktion

Die im folgenden diskutierten Ergebnisse experimenteller Art befassen sich vornehmlich mit Untersuchungen zur Reaktivextraktion von Einzeltropfen, die flüssigszintillationsmeßtechnisch verfolgt wurde. Hierbei stand die Extraktion von Dichlorphenol aus Xyloltropfen in ein wässriges Kontinuum im Mittelpunkt des Interesses, da sich die Ergebnisse an diesem System besonders eindrucksvoll und übersichtlich darstellen. Vergleichende Untersuchungen wurden in einer Rührzelle und in einer Extraktionskolonne mit pulsierten Böden durchgeführt.

### 6.1. Reaktivextraktion an freischwebenden Einzeltropfen

Bei flüssigszintillationsmeßtechnischen Untersuchungen beobachtet man durch die ionisierende Wirkung der verwendeten Radiotracer bzw. der externen  $\gamma$ -Strahlungsquelle ein gewisses Ausmaß an Radiolyse. Hierdurch hervorgerufene Änderungen der Impulsrate müssen quantifiziert werden, da sonst mit einer Verfälschung der Meßergebnisse zu rechnen ist. Abb.6.1 demonstriert die radiolytische Wirkung von 100 mCi Am-241 gemessen anhand der relativen Impulsrate pro Zeiteinheit. Diese Messungen wurden mit 200  $\mu$ l Szintillatorlösung in einem Glasgefäß durchgeführt, so daß der Verlust von Szintillator durch Stoffübergang oder Tropfenauflösung auszuschließen war. Die Szintillatorkonzentration betrug hierbei 4 g/l PPO + 0,04 g/l POPOP.  $I_0$  ist die Anfangszählrate zu Beginn der Messung.

Der Abstand der Probelösung von der  $\gamma$ -Strahlungsquelle betrug 2-3 cm. Dies ist auch der normale Arbeitsabstand eines freischwebenden Tropfens vom externen Standard. Nur aufgrund der langen Messzeiten erkennt man ein deutliches Absinken der relativen Impulsrate um 2 % in 10 Stunden. Der anfängliche Verlust an Impulsrate beläuft sich auf 0,8 ppm/s. Diese geringen radiolytischen Effekte sind im Hinblick auf die Auswertung der szintillationstechnisch durchgeführten Reaktivextraktionsexperimente völlig zu vernachlässigen. Die Feststellung dieser Tatsache bildet jedoch die Basis für alle Konzentrationsmessungen über den Quencheffekt.

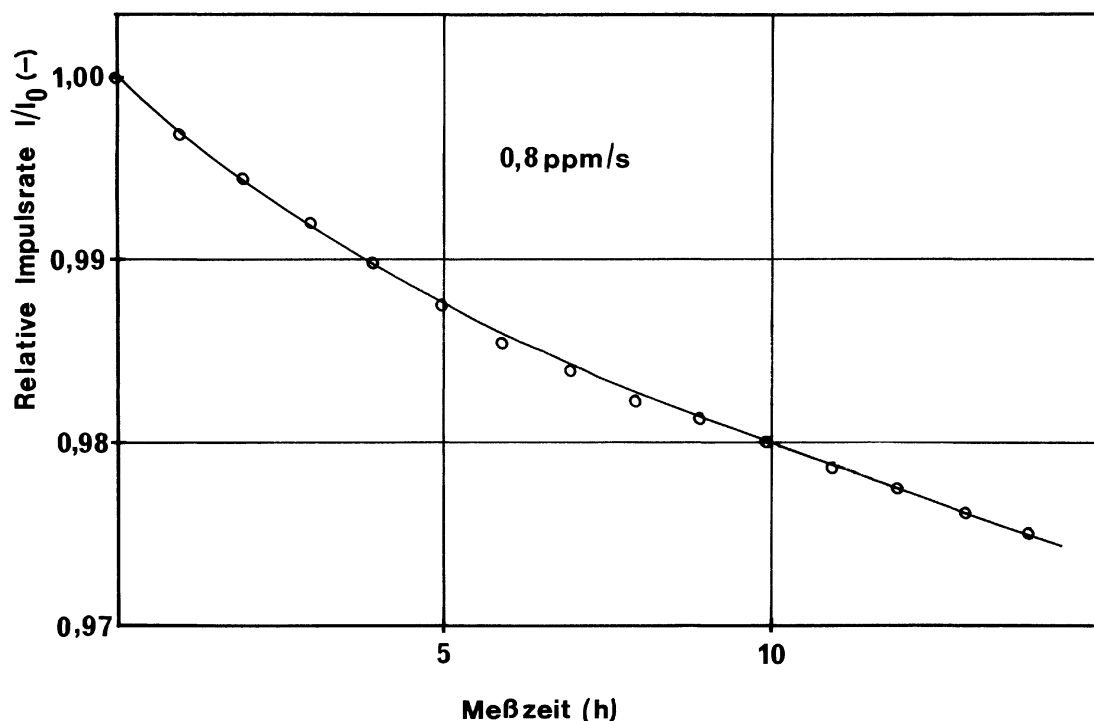


Abb. 6.1.: Szintillator-Radiolyse durch 60 keV  $\gamma$ -Strahlung (Am-241)

In Abb.6.2. ist die maximale Tropfenzählrate  $I_0$  (ohne Quencher) als Funktion der Tropfengröße doppellogarithmisch aufgetragen. Es resultiert eine strenge Proportionalität zwischen Impulsrate und Tropfengröße; die Steigung der Geraden ist 1. Die Meßempfindlichkeit beträgt 115 Impulse /( $\mu\text{l}\cdot\text{s}$ ) bei Verwendung von 100 mCi Am-241. Die Untergrundstrahlung ist unabhängig vom Tropfenvolumen und beträgt etwa 30 Impulse/s. Da flüssigszintillationstechnische Meßmethoden im Hinblick auf die erhaltene Impulsrate pro Zeiteinheit den Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls unterliegen, wird die Genauigkeit der in einem definierten Zeitintervall aufgelaufenen Impulse  $n$  gegeben durch den Ausdruck  $1/\sqrt{n}$ .

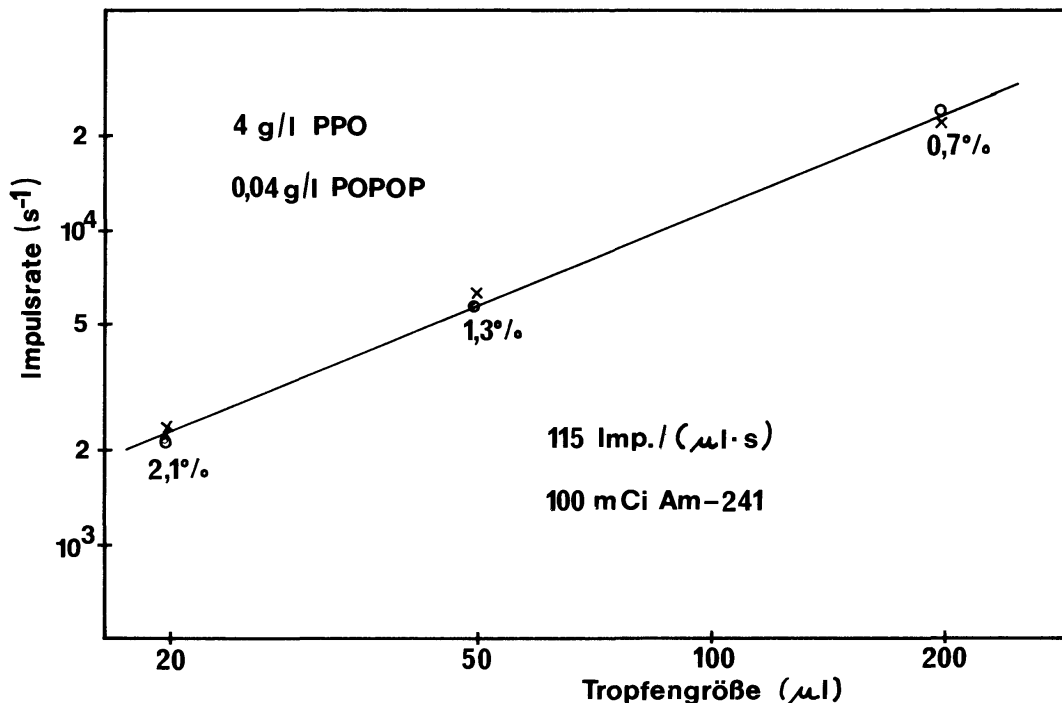


Abb.6.2.: Impulsrate  $I_0$  (ohne Quencher) als Funktion der Tropfengröße

Dies führt zu einer Abhängigkeit der Meßgenauigkeit von der Tropfengröße, dem gewählten Meßzeitintervall und der Quellstärke des  $\gamma$ -Strahlers. Da der instationäre Konzentrationsverlauf beim Stoffübergang aus Einzeltropfen über den Quencheffekt und damit über eine veränderliche Impulsrate gemessen wird, verändert sich die Meßgenauigkeit auch im Verlaufe einer Einzelmessung. Beim Stoffübergang aus dem Tropfen in das Kontinuum steigt sie zum Ende der Extraktion hin (Phenol-, Dichlorphenolssystem); bei der Reaktivextraktion aus dem Kontinuum in den Tropfen hinein ist sie dagegen zu Anfang der Extraktion am größten (Salicylsäure-LA2-System). Ist die zur Verfügung stehende Impulsrate bei einer vorgegebenen Tropfengröße nicht ausreichend, so muß entweder das Meßzeitintervall oder die Quellstärke des anregenden  $\gamma$ -Strahlers vergrößert werden. Die Meßgenauigkeit ist in Abb.6.2. Für 20, 50 und 200  $\mu\text{l}$ -Tropfen verzeichnet.

### 6.1.1. Auflösung von Xyloltropfen

Die Messungen für die nichtreaktive Auflösung eines Xyloltropfens in einem wässrigen Kontinuum sind insofern von Bedeutung, als ein Transportwiderstand nur im Kontinuum auftritt. Abb.6.3. zeigt die Impulsrate als Funktion der Zeit für einen schrumpfenden Xyloltropfen.

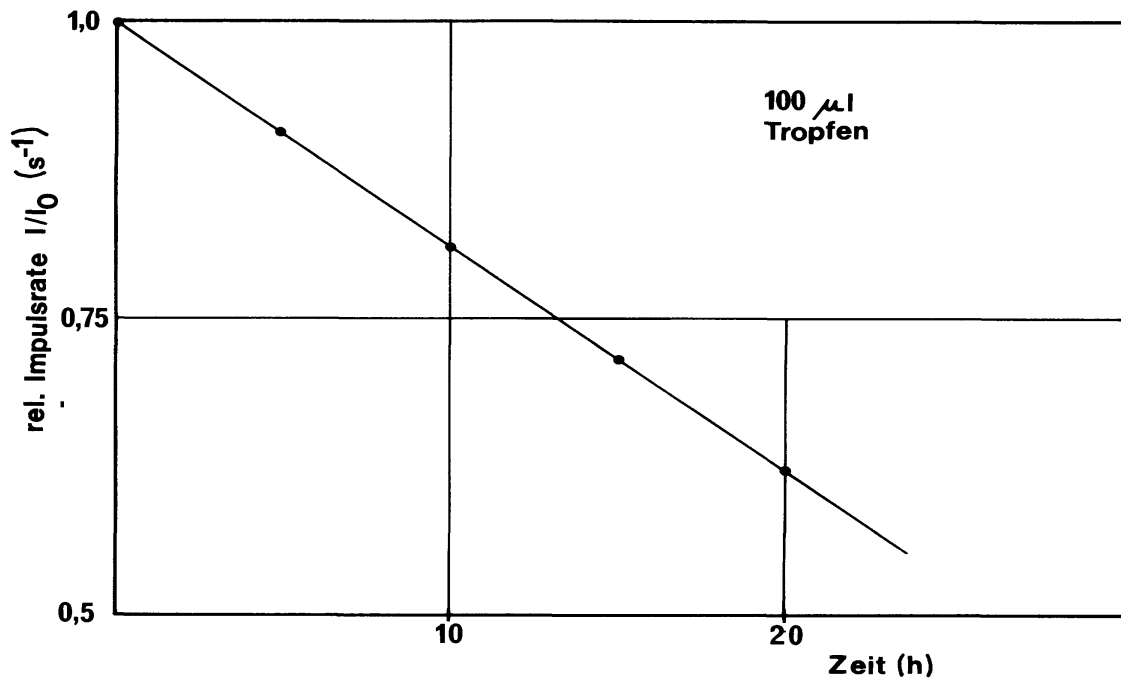


Abb .6.3. : Auflösung eines 100 µl-Xyloltropfens

Die nachfolgende Übersicht enthält Tropfendaten und die aus dem Kurvenverlauf Abb.6.3. ermittelte Molenstromdichte und den Stoffübergangskoeffizienten der kontinuierlichen Phase.

Tropfenvolumen	100 µl
Tropfenoberfläche	1,04 cm <sup>2</sup>
gemessen Verteilungskoeffizient	4420
Volumenabnahme	5,3 ppm/s
Molenstromdichte	$4,1 \cdot 10^{-9}$ mol/(cm <sup>2</sup> s)
$k_c$ (nur Anströmfläche wirksam)	$4,8 \cdot 10^{-3}$ cm/s
$k_c$	$2,4 \cdot 10^{-3}$ cm/s

Für  $k_c$  ist außer dem herkömmlichen errechneten noch ein Wert angegeben, der sich unter der Annahme ergibt, daß nur die angeströmte Fläche des Tropfens für den Stoffaustausch wirksam ist. Diese Annahme ist zwar eine grobe Näherung, jedoch zeigten Filmaufnahmen zum Stoffübergang von Phenolphthalein aus Xylol in eine verdünnte Natronlaugelösung, daß die Grenzschichtdicke auf der angeströmten Seite des Tropfens so dünn ist, daß keine Farbreaktion erkennbar wird. Im Gegensatz dazu zieht der Tropfen auf seiner Rückseite eine intensiv purpurrot gefärbte Schleppe hinter sich her. Die Konvektion des Kontinuums ist somit auf der Stirnseite des Tropfens wesentlich stärker wirksam als auf dessen Rückseite.

Aus Abb.6.3. ist zu ersehen, daß die Tropfenschrumpfung (im Bereich bis 50%) nicht nach einem exponentiellen Zeitgesetz, sondern quasilinear mit der Zeit erfolgt. Die Ursache hierfür ist in der Konstanz der Xylolkonzentration im Tropfen zu sehen. Es sei an dieser Stelle nochmal erwähnt, daß jede experimentell erhaltene Extraktionskurve sich aus 500-1000 Einzelwerten zusammensetzt, von denen jeweils nur einige wenige zur Verdeutlichung des experimentellen Charakters der Kurven in den entsprechenden Abbildungen eingezeichnet sind. Dies gilt für alle Reaktivextraktionskurven in Abschnitt 6.1.