

4.4. Konzentrationsmessung über den Quencheffekt

In diesem Abschnitt werden quantitative Zusammenhänge aufgezeigt, die bei der flüssigszintillationsmeßtechnischen Konzentrationsbestimmung von gelösten Stoffen von enormer Wichtigkeit sind. Hierdurch werden die bislang voll empirischen Beziehungen zwischen Quench und Konzentration auf eine fundierte Grundlage gestellt, die die Beziehung zwischen der Konzentration eines gelösten Stoffes und seiner Wirkung als Fluoreszenzlöcher sehr anschaulich darstellt. Die abgeleiteten Beziehungen sind neu und reduzieren die Zahl der nötigen Eichmessungen ganz beträchtlich.

Die Voraussetzung für die Übereinstimmung der hier gegebenen Ableitung mit der experimentell verifizierbaren Praxis ist das Vorliegen einer e-funktionellen Impulshöhendichteverteilung der Szintillationsereignisse. Abb.4.3. zeigt die Impulshöhendichteverteilungen in der Flüssigszintillationstechnik häufig benutzter β -Strahler und von Americium 241.

Impulshöhendichteverteilungen β -angeregter Flüssigszintillation weisen charakteristische Maxima auf, da beim β -Zerfall ein Teil der Energie von Antineutrinos abgeführt wird, die flüssigszintillationsmeßtechnisch nicht nachweisbar sind. Charakteristisch für β -Strahler ist die Zerfallsenergie (obere Grenze der Impulshöhendichteverteilung). Die nach elektronischer Signalaufbereitung gemessene Impulshöhe h ist proportional zur ursprünglich eingestrahnten Energie der Partikel in Elektronenvolt.

Im krassen Gegensatz zur Impulshöhendichteverteilung von β -Strahlern resultiert aus der externen Anregung mit Americium-241 eine e-funktionelle Impulshöhendichteverteilung. Am-241 wird u.a. als niederenergetische γ -Quelle mit einer Photonenenergie von 60 keV verwendet.

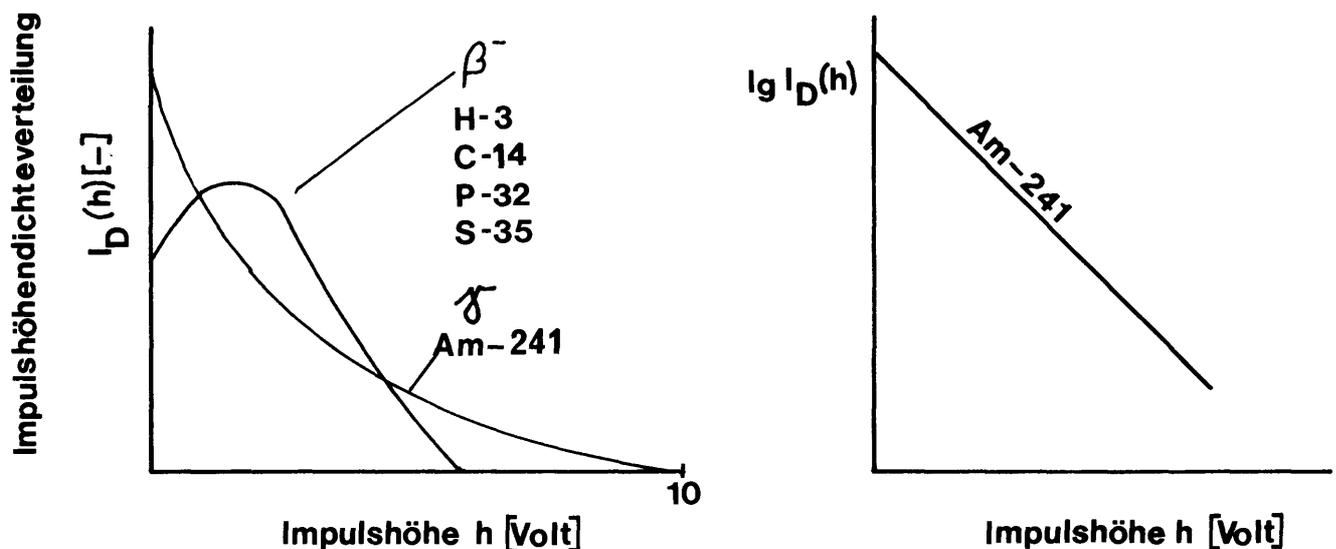


Abb.4.3. : Impulshöhendichteverteilung radionuklidangeregter Flüssigszintillationen

Emittierte α -Partikel werden in der Abschirmung des in gekapselter Form in den Handel kommenden Americiums absorbiert. Eine zusätzlich auftretende sehr geringe Neutronenemission stört flüssigszintillationsmeßtechnische Untersuchungen nicht. Die Darstellung der Impulshöhendichteverteilung von Am-241 in einem Vielkanalanalysator in logarithmischer Form liefert die charakteristische Gerade, dargestellt im rechten Teil von Abb. 4.3. Bei Vorliegen von chemischen Quenchern erfolgt eine Linksverschiebung der gesamten Impulshöhendichteverteilung $I_D(h)$ um

einen definierten (konstanten) Betrag. Durch Verändern der elektronischen Verstärkung bei der Impulsaufbereitung kommt es zu einer Streckung der Abszissenwerte um den Faktor V. Diese Zusammenhänge sind in Abb.4.4. Dargestellt. Die allgemeine Form der hier vorliegenden Impulshöhendichteverteilung für die Am-241-angeregte Flüssigszintillation lautet:

$$I_D(h) = I_{00} \cdot \exp\left(-\frac{a_1}{V} \cdot h\right) \quad (4.1.)$$

mit

- a_1 = charakteristischer Impulshöhendichteverteilungsparameter
- V = Verstärkung
- h = Impulshöhe
- I = Impulsdichte
- h = charakteristischer Quenchparameter

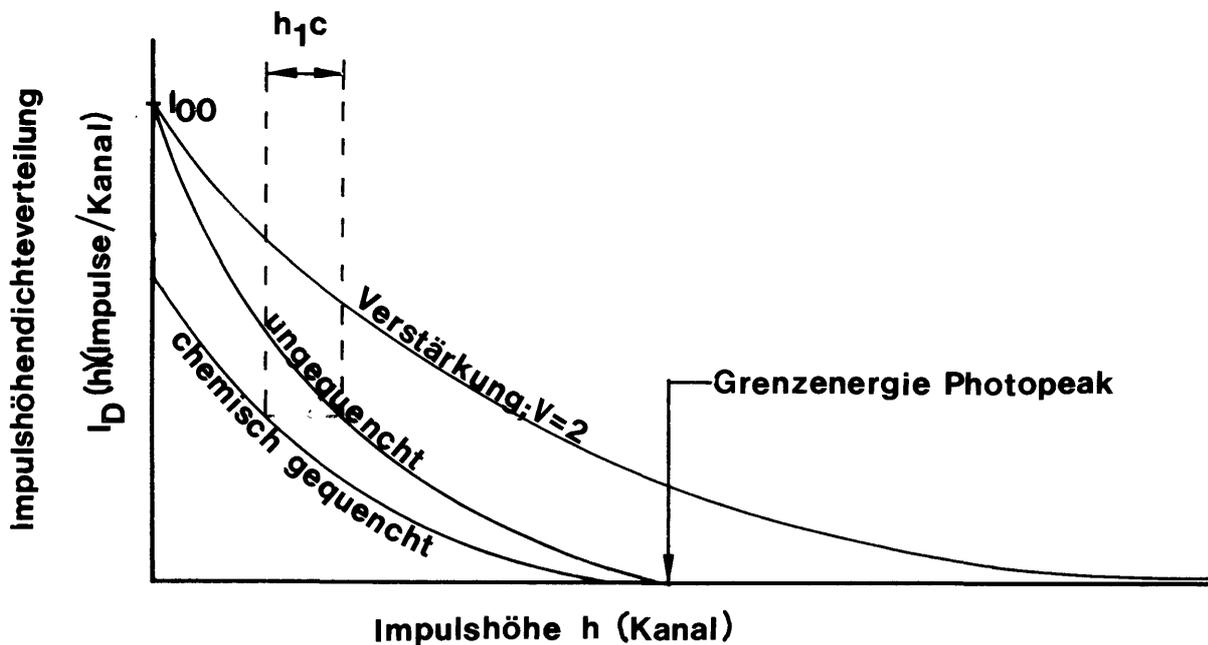


Abb. 4.4.: Einfluß von chemischem Quench und elektronischer Impulsverstärkung auf die Impulshöhendichteverteilung von Am-241

Die Gesamtzahl aller Impulse I im ungequenchten Zustand ergibt dann pro Zeiteinheit:

$$I_0 = \int_{S_u}^{\infty} I_D(h) dh = \int_{S_u}^{\infty} I_{00} \cdot \exp\left(-\frac{a_1}{V} h\right) dh \quad (4.2.)$$

mit S_u als unterer Diskriminatorschwelle, die zur Rauschbegrenzung eingesetzt wird. Die Lösung des Integrals lautet:

$$I_0 = I_{00} \left[-\frac{V}{a_1} \exp\left(-\frac{a_1}{V} h\right) \right] \Bigg|_{S_u}^{\infty} = \frac{I_{00} \cdot V}{a_1} \exp\left(-\frac{a_1}{V} S_u\right) \quad (4.3.)$$

Bei Vorliegen von chemischem Quench im System äußert sich dies gemäß Abb.4.4. als Parallelverschiebung der Impulshöhendichteverteilung zu kleineren Impulshöhen hin:

$$I(h, c)_{S_u} = \int_{S_u}^{\infty} I_{00} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V} \cdot (h+h_1 c)\right] dh \quad (4.4.)$$

h_1 soll hier als charakteristischer chemischer Quenchkoeffizient bezeichnet werden.

$$I(h, c)_{S_u} = I_{00} \cdot \frac{V}{a_1} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V}(h+h_1 c)\right] \Bigg|_{\infty}^{S_u} \quad (4.5.)$$

$$= \frac{I_{00} \cdot V}{a_1} \cdot \exp\left[-\frac{a_1}{V}(S_u+h_1 c)\right] \quad (4.6.)$$

Für das Zählratenverhältnis I_0/I (ohne/mit Quench) gilt folglich:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{I(S_u, c=0)}{I(S_u, c)} = \frac{\exp\left[-\frac{a_1}{V} S_u\right]}{\exp\left[-\frac{a_1}{V}(S_u+h_1 c)\right]} \quad (4.7.)$$

Aus Gl. 4.7. folgt nach Umformung:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \frac{a_1 h_1}{V} \cdot c \quad (4.8.)$$

Mit den Koeffizienten $b_0 \dots b_n$ und $A = a_1 h_1 c/V$ ist bei nichtidealer Gültigkeit der Voraussetzungen dieser Ableitung die Konzentration als Funktion der Zählratenverminderung durch chemischen Quench auch als Potenzansatz darstellbar:

$$c = b_0 + b_1 A + b_2 A^2 \dots + b_n A^n \quad (4.9.)$$

Von großer anschaulicher Bedeutung ist die Vergleichbarkeit der Größe A mit der Extinktion in der Photometrie (dort wird auch ein relativer Intensitätsverlust betrachtet und als Konzentrationsmaß behandelt).

c wurde hier als Potenzreihe in A (und nicht umgekehrt) entwickelt, weil I_0/I die Meßgröße darstellt, aus der c erst berechnet werden muß. Bei den meisten Eichungen war in der vorliegenden Arbeit nur der Koeffizient $b_1 = a_1 h_1/V$ erforderlich. Die Korrelation, ausgedrückt in Gl.4.8., scheint bei geringen Konzentrationen Allgemeingültigkeit zu besitzen.

Aus der hier präsentierten Ableitung zur Einwirkung eines chemischen Quenchers auf die Impulsrate (Nutzrate) bei der Flüssigszintillation in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers sollten folgende Eichkurven, skizziert in Abb.4.5., resultieren, die c in einer linearen Abhängigkeit von $A = \log I_0/I$ zeigen.

Dieser Sachverhalt ist experimentell verifiziert (siehe hierzu auch Eichkurven im Anhang 11.2.).

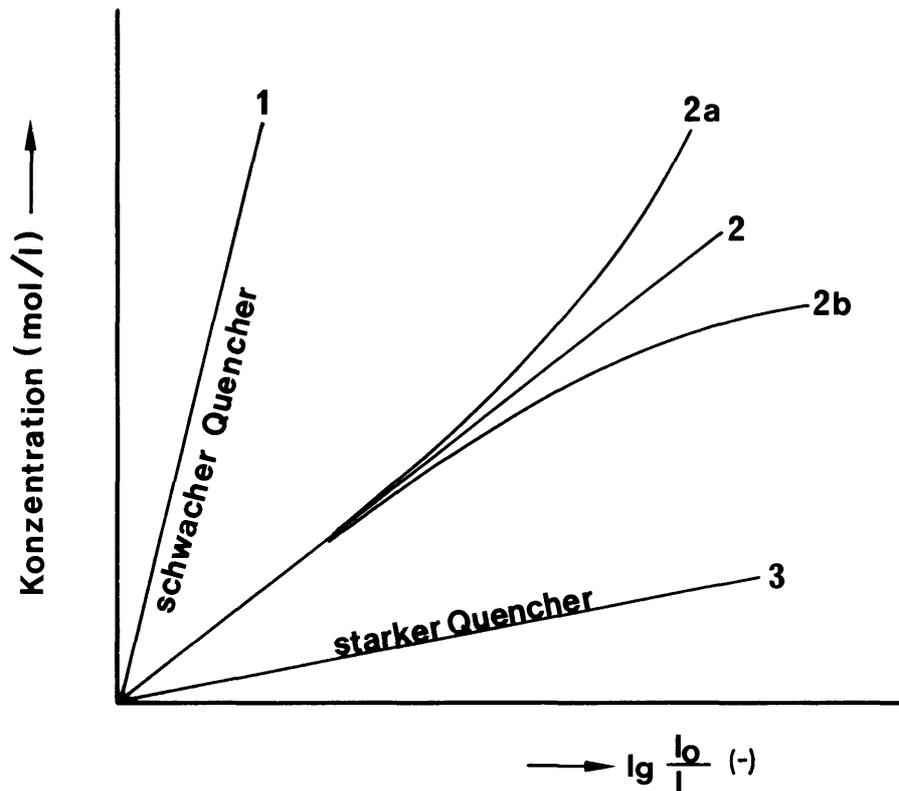


Abb.4.5.: Zusammenhang zwischen der Konzentration eines gelösten Stoffes und chemischem (bzw. optischem) Quencher.

Die unterschiedlichen Geraden bzw. Kurven in Abb.4.5. beziehen sich auf die Quenchempfindlichkeit der Szintillationsprozesse gegenüber einer gelösten Substanz:

- 1 schwacher Quencher
- 2 mittelstarker Quencher
- 2a chemischer Quencher bei hohen Konzentrationen; γ -Anregung
- 2b chemischer Quencher bei hohen Konzentrationen; β -Anregung
- 3 starker Quencher

So besitzt der Verlauf der Geraden 1, 2 und 3 in Abb.4.5. beispielsweise Gültigkeit für die Substanzen Essigsäure, Phenol und Dichlorphenol. Bei hohen Konzentrationen chemischer Quencher (Kurve 2a) kommt es wie bereits erörtert zu Abweichungen vom Idealverhalten (Kurve 2).

Interessant ist die Tatsache, daß die lineare Quenchfunktion (Gl. 4.8.) offenbar auch für die β -angeregte Flüssigszintillation gilt, obwohl in diesem Fall die Voraussetzungen für die Ableitung der Beziehung nicht ideal erfüllt sind. Der Quencher bei der β -angeregten Flüssigszintillation zeigt sich durch eine charakteristische negative Abweichung (Kurve 2b in Abb. 4.5.) vom Idealverhalten.

Dieses überraschende Ergebnis wird auch durch Resultate verdeutlicht, die in Abb.4.6. Aufgetragen sind. Diese Darstellung zeigt die Variation der Quenchempfindlichkeit des Flüssigszintillatorsystems gegenüber einer gelösten Substanz durch unterschiedliche Szintillatorkonzentrationen. Hierdurch wird eine optimale Anpassung der Quenchempfindlichkeit an den interessierenden Konzentrationsmeßbereich der gelösten Substanz ermöglicht. Aus prinzipiellen Gründen lassen

sich die genauesten Ergebnisse im Bereich zwischen etwa 10 und 90 % Fluoreszenzlöschung erzielen. Zu geringe Zählraten, gleichbedeutend mit Werten von $\log I_0/I \gg 1$ führen ebenso zu ungenauen Konzentrationsangaben wie hohe Zählraten, bei denen der Quencheffekt geringer als 5 % ist, da dann die Differenz zur maximalen Zählrate I_0 zu gering wird.

Die Quenchfunktionen zeigen die bereits erwähnte charakteristische negative Abweichung vom Idealverhalten der Flüssigszintillation. Entsprechende Kurven mit leichter positiver Abweichung zu hohen Konzentrationen hin würden sich bei γ -Anregung durch Am-241 ergeben. In Abb.4.6. sind die Quenchfunktionen für zwei Szintillatorkonzentrationen angegeben (PPO = 2,5-Diphenyloxazol).

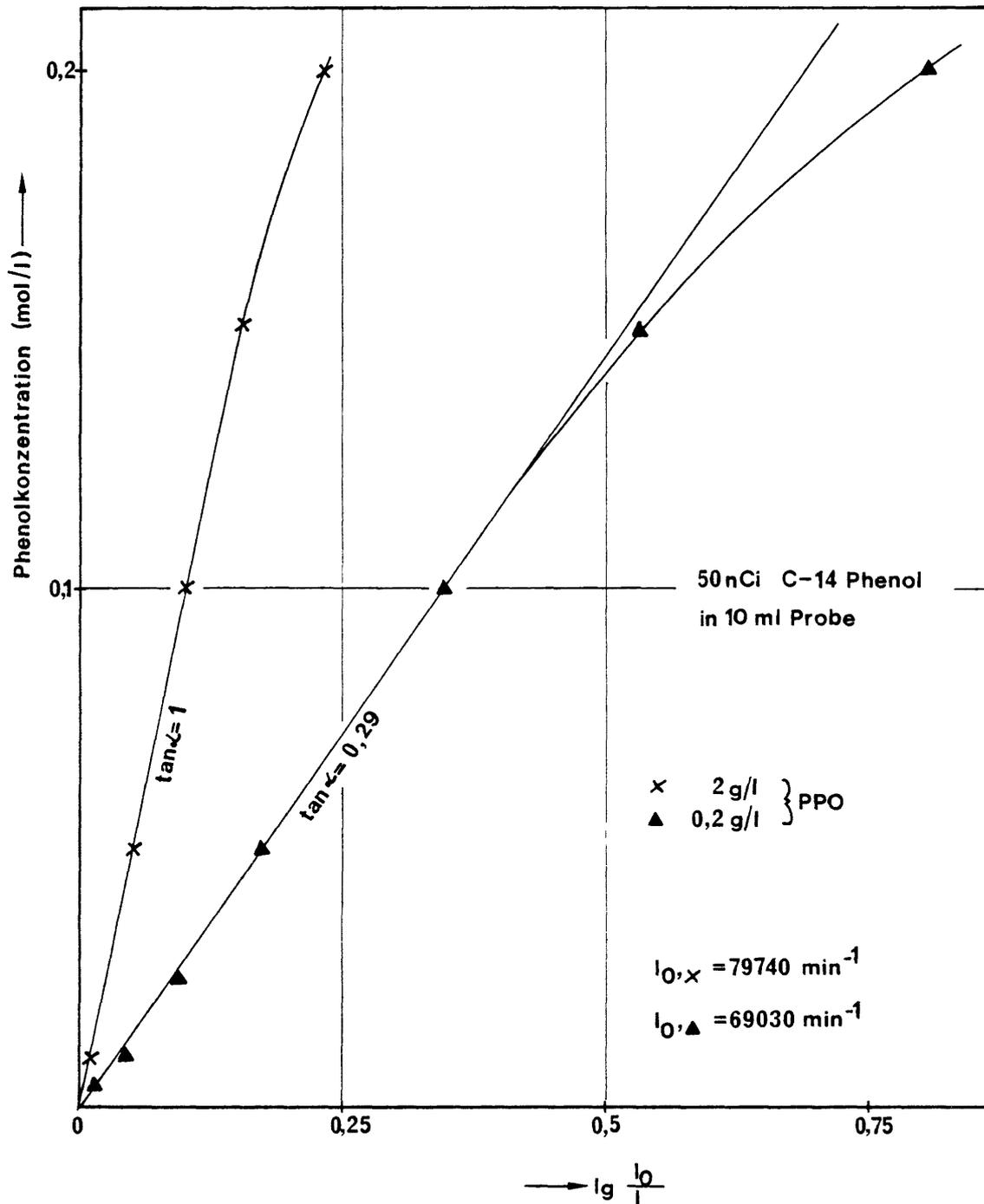


Abb.4.6.: Variation der Quench-Empfindlichkeit durch unterschiedliche Szintillatorkonzentrationen

Abb. 4.7. verdeutlicht beispielhaft die erhaltene Impulsraten/Zeit-Funktion bei der Extraktion eines 50 µl Tropfens (0,1 mol/l Dichlorphenol in Xylol) mit 10^{-3} mol/l NaOH. Die Kurve setzt sich aus 900 Einzeldaten zusammen. Niedrige Zählrate ist gleichbedeutend mit hoher Konzentration und umgekehrt.

Da die Steigung der Geraden in Abb.4.6. gemäß Gl.4.8. gegeben ist durch

$$\tan \alpha = \frac{V}{a_1 h_1} ; c \left(\ln \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.10.)$$

geht die Szintillatorkonzentration in den Quenchparameter h_1 ein. Die in Abb.4.6. dargestellten Ergebnisse wurden mit 50 nCi C-14-Phenol in 10 ml Probe erhalten.

Literatur

1. Mensing, W.; Schügerl, K.: Chem.Ing.Techn., 42 (12), 837 (1970)
2. Streicher, R.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sei., 32, 23 (1977)
3. Zimmermann, V.: Dissertation, UNI Hannover (1979)
4. Voigtländer, R.; Blaschke, H.G.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Chem.Eng.Sei., 35, 1211 (1980)
5. Kallmann, H.; Fürst, H.: Nucleonics, 8 (3), 32 (1951)
6. Oft, D.G.: Liquid Szintillation Counting, ed. C.G.Bell and F.W.Hayes, Pergamon Press, London (1958)
7. Birks, J.B.: The Theory and Practice of Scintillation Counting, Pergamon Press (1964)
8. Streicher, R.: Dissertation, UNI Hannover (1975)

Symbole

A	dimensionsloser relativer Zählratenverlust durch Fluoreszenzlöschung in Gegenwart von Quenchern (-)
h	Impulshöhe V
h_1	Quenchparameter (-)
$I_D(h)$	Impulshöhendichteverteilung
I_{00}	Anzahl der Impulse mit der geringsten Höhe

Abb.4.7.: Rohdaten einer Einzeltropfenreaktivextraktion von 2,4-Dichlorphenol mit NaOH

