

CHROM. 9808

## ÜBER DEN EINFLUSS DER GEOMETRISCHEN VERHÄLTNISSE DER TRÄGERMATERIALIEN AUF DIE LEISTUNGSFÄHIGKEIT EINES EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHEN SYSTEMS

### III. DIE BEEINFLUSSUNG DER BODENHÖHE EINER TRENNSÄULE DURCH DIE AUSTAUSCHKINETIK UND DIE STRÖMUNGSINHOMOGENITÄTEN

S. SPECHT, R. F. NOLTE und H.-J. BORN

*Institut für Radiochemie der Technischen Universität München, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen am 12. Oktober 1976; geänderte Fassung eingegangen am 8. November 1976)

---

#### SUMMARY

*Influence of the geometry of support materials on the capacity of an extraction chromatographic system. III. Influence of the exchange kinetics and the flow inhomogeneities on the height equivalent to a theoretical plate*

The height equivalent to a theoretical plate in the di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-HCl-Eu<sup>3+</sup> and tri-*n*-butyl phosphate-HNO<sub>3</sub>-Sc<sup>3+</sup> systems was studied as a function of the pore size of the support materials (matrices), silica gel particles of exactly spherical shape with various pore sizes, but with identical average diameter (56 μm). The coating of the material was always 10% (w/w).

First, in dynamic experiments with support materials of different pore sizes, the plate height was studied as a function of the flow-rate. Based on further investigation of distribution coefficient and band width changes, the influence of the exchange kinetics on the plate height is discussed separately from the influence of the flow pattern (flow inhomogeneities). The consequences of the chemical differences between the di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and the tri-*n*-butyl phosphate systems (*e.g.* the great difference between the rates of exchange) are also discussed in detail.

The results are compatible with current theoretical models, but additional influences on plate height, which were not yet considered in these theories, can be demonstrated.

---

#### EINLEITUNG

Die grosse Variabilität bezüglich des Extraktionsmittels und ihre hohe Trennschärfe machen extraktionschromatographische Systeme in zunehmendem Masse auch für Separationsprobleme im kerntechnischen Bereich interessant. Einer breiten Verwendung stehen als Nachteile neben dem teilweisen Austrag des Extraktionsmittels

(“Schwitzen” der Säulen) die im Vergleich zu anderen Festbettsystemen (Ionenaustauscher) geringere Kapazität und die sich besonders in der stationären Phase auswirkende Radiolyse entgegen. Gegenwärtig wird versucht, durch die Erprobung von Einschlussharzen, in denen das Extraktionsmittel in relativ stark quervernetzten Polystyrolkugeln eingebettet vorliegt<sup>1</sup>, die ersten beiden der genannten Nachteile zu überwinden.

Die wirksamste Verminderung der Radiolyseschäden lässt sich dagegen nur durch eine Beschleunigung der Trennprozesse erreichen. Dies erfordert eine Optimierung der Austauschkinetik und der Strömungsverhältnisse in der Säule, was wiederum eine genaue Kenntnis des Einflusses der geometrischen Verhältnisse der verwendeten Trägermaterialien (Matrizen), gleichbedeutend mit denen der Phasengrenzfläche, auf die Verteilungsvorgänge voraussetzt.

Untersuchungen dieser Art folgen damit dem gegenwärtig allgemeinen Trend in der Gas- und Ionenaustauschchromatographie nach möglichst kurzen Trennzeiten bei optimaler Trennschärfe.

#### PROBLEMSTELLUNG

Im ersten Teil unserer Arbeit<sup>2</sup> haben wir bereits neben der ausführlichen Darstellung der experimentellen Bedingungen Aussagen über die Änderung der statisch ermittelten Verteilungskoeffizienten und Kapazitäten in Abhängigkeit von den geometrischen Kenndaten der Trägermaterialien (speziell dem mittleren Porendurchmesser) gemacht. Im zweiten Teil<sup>3</sup> folgten dann Untersuchungen an Trennsäulen, bzw. in einer speziellen Rührzelle, über die Beeinflussung der Austauschkinetik. Diese Versuche zeigten, dass es sich beim Eu-Austausch im Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP)-System um eine heterogene transportlimitierte Reaktion handelt (mit dem Übergang des HDEHP in die wässrige Phase als geschwindigkeitsbestimmender Schritt) und dass die Austauschgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit vom Porendurchmesser zeigt. So steigt die Transferrate des Eu mit wachsendem Porendurchmesser in der Weise, dass erst ab 20,000 Å eine mit der Flüssig-flüssig-Extraktion identische Austauschkinetik auftritt. Darunter wird sie in zunehmendem Masse behindert, bis bei Durchmessern < 90 Å überhaupt keine Komplexbildung mehr auftritt.

Im hier vorliegenden dritten Teil sollen an Hand entsprechender dynamisch ermittelter Daten die Austauschigenschaften der Extraktionsmittelfilme beschrieben werden. Unter Berücksichtigung der nunmehr bekannten Geometrie der Matrizen<sup>2</sup> und der ebenfalls bekannten Art der Austauschkinetik<sup>3</sup> sollen die zu ermittelnden chromatographischen Kenngrößen im Hinblick auf die sie bestimmenden Einflussgrößen Austauschkinetik, Longitudinaldiffusion und Strömungsverhältnisse in der Säule (“flow pattern”) diskutiert werden.

Der Einfluss der Art des Extraktionsmittels soll durch die Verwendung von zwei häufig angewendeten, in ihrem Komplexierungsmechanismus verschiedenen Substanzen Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP) und HDEHP gezeigt werden. Wichtigste Kenngröße zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit eines Chromatographiesystems ist die Bodenhöhe, der sog. HETP-Wert (“height equivalent to a theoretical plate”). Da dieser über die bekannte Beziehung:

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} = \text{Konst.} \cdot \frac{B^2}{V_R^2} \quad (\text{mm}) \quad (1)$$

wo:

- $L$  = Länge des Bettes (mm)  
 $N$  = Zahl der theoretischen Böden  
 $B$  = Bandenbreite bei  $C_{\max.}/e$   
 $V_R$  = Retentionsvolumen  
 $C_{\max.}$  = Bandenmaximum

direkt mit der Bandenbreite  $B$  und dem Retentionsvolumen  $V_R$  verknüpft ist (wobei  $V_R$  wiederum direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten  $K_D$  ist; vgl. *Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_D$  vom Porendurchmesser*), bildeten diese Größen den Ausgangspunkt der Untersuchungen. Die Ergebnisse sollten dann mit den Aussagen der bisher umfassendsten theoretischen Beschreibung der Chromatographie, wie sie von Giddings<sup>4</sup> vorgelegt worden ist, verglichen werden.

## EXPERIMENTELLES

Als Trennsysteme dienten in allen Fällen HDEHP-SiO<sub>2</sub>-HCl-Eu<sup>3+</sup> und TBP-SiO<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>-Sc<sup>3+</sup> (Lit. 2 und 3). Trägermaterialien waren wiederum die gleichen exakt runden Kieselgelkörper, über deren Vermessung ebenso berichtet worden ist<sup>2</sup>, wie über die Herstellung, Haftfestigkeit und Dicke des auf die Trägermaterialien aufgebrauchten Extraktionsmittelfilmes.

Die dynamischen Versuche wurden in kleinen Glassäulen (Bettlänge 100 mm, Durchmesser 3.4 mm) durchgeführt, deren Höhe:Durchmesser-Verhältnis von *ca.* 30, bzw. Säulendurchmesser:Korndurchmesser-Verhältnis von *ca.* 60 üblichen Chromatographiesystemen entspricht, wie sie in der Mehrzahl der bislang veröffentlichten Arbeiten Verwendung fanden.

Die Metallkonzentrationen lagen bei einheitlich  $2 \cdot 10^{-5} M$ , markiert jeweils mit Tracermengen <sup>152</sup>Eu ( $T_{\frac{1}{2}} = 12.4$  a), bzw. <sup>46</sup>Sc ( $T_{\frac{1}{2}} = 84$  d). Die untersuchten Kieselgelmatrizen (mittlerer Korndurchmesser 56  $\mu m$ , Streubereich 36–75  $\mu m$ ) wurden nach einer Silanisierung mit einheitlich 10 Gew.-% HDEHP (TBP) belegt. Im unbelegten Zustand lagen die gemessenen Oberflächen der einzelnen Substanzen zwischen 1 und 295 m<sup>2</sup>/g, die mittleren Porenvolumina zwischen 1.1 und 0.36 cm<sup>3</sup>/g und die häufigsten Porendurchmesser zwischen 117 und 5500 Å.

Die wichtigsten Kenndaten nach der Belegung sind in den Tabellen I und II

TABELLE I

GEOMETRISCHE KENNDATEN DER MATRIZEN DES TBP-KIESELGEL-SYSTEMS<sup>2</sup>

Matrize (Handelsname)	Anzahl Molekülschichten	Freier Porendurchmesser (Å)	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	TBP-Moleküle pro 100 Å <sup>2</sup> Oberfläche
Porasil A	0.72	110	278	0.53
Porasil B	1.63	147	157	1.21
Porasil C	4.06	218	60.5	3.04
Porasil D	8.70	504	25.0	6.45
Porasil E	20.0	984	14.9	14.86
Porasil F	76.2	3483	6.10	56.4

TABELLE II

GEOMETRISCHE KENNDATEN DER MATRIZEN DES HDEHP-KIESELGEL-SYSTEMS<sup>2</sup>

Matrize (Handelsname)	Anzahl Molekülschichten	Freier Porendurchmesser (Å)	Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	HDEHP-Moleküle pro 100 Å <sup>2</sup> Oberfläche
Porasil A	0.68	110	278	0.44
Porasil B	1.55	147	157	1.0
Porasil C	3.86	217	60.2	2.49
Porasil D	8.28	501	24.8	5.49
Porasil E	19.3	978	14.8	12.44
Porasil F	72.4	3483	6.10	46.7

zusammengestellt. Bedingt durch die unterschiedlich grosse Oberfläche der Matrizen reicht die Dicke des HDEHP-Films bei einem berechneten Flächenbedarf des HDEHP-Moleküls von 155 Å<sup>2</sup> (Lit. 2) von 0.68 bis 72.4 Molekülschichten. Die entsprechenden Werte für die TBP-Belegung liegen bei einem Flächenbedarf von 135 Å<sup>2</sup> (Lit. 2) bei 0.72 bis 76.2 Molekülschichten. Die Verringerung des Porendurchmessers der Matrizen durch die Belegung mit dem Extraktionsmittel wurde rechnerisch berücksichtigt. Die Änderung der Geometrie durch die Silanisierung ist nach unseren Messungen vernachlässigbar.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Abhängigkeit der Bodenhöhe von der Fliessgeschwindigkeit*

Zunächst wurde die im Sinne der Zielsetzung (schnellere Trennungen) grundlegende Abhängigkeit der Bodenhöhe HETP von der Fliessgeschwindigkeit  $v$  untersucht. Grundsätzlich wird der HETP-Wert durch drei verschiedene Transportprozesse im Chromatographiebett bestimmt, die additiv zur Bodenhöhe beitragen<sup>4</sup>: (1) Die Transferrate des Stoffaustausches zwischen stationärer und mobiler Phase. (2) Die Strömungsverhältnisse unter denen das Elutionsmittel durch die Trennsäule strömt ("flow pattern"). (3) Die Longitudinaldiffusion, die eine Bandenverbreiterung durch Diffusion in und entgegen der Elutionsmittelströmung bewirkt.

Bei der experimentellen Bestimmung kann nur die Summe der drei Einflüsse gemeinsam ermittelt werden. Rein qualitativ kann aber festgestellt werden, dass der Einfluss der Longitudinaldiffusion sich reziprok mit der Fliessgeschwindigkeit ändert, während die beiden anderen proportional mit  $v$  zunehmen. Dies hat zur Folge, dass bei den gebräuchlichen Fliessgeschwindigkeiten die Longitudinaldiffusion vernachlässigbar klein ist und dass wegen der linearen Abhängigkeit der Transferrate und der Strömungsverhältnisse von der Fliessgeschwindigkeit sich im Diagramm HETP =  $f(v)$  Geraden mit positiver Steigung ergeben sollten. In den Fig. 1 und 2 sind die ermittelten Ergebnisse für das TBP- und HDEHP-System, jeweils getrennt für die einzelnen Matrizen, wiedergegeben. Die Fliessgeschwindigkeit ist darin in ml/h angegeben, wobei 1 ml/h etwa 0.18 ml/cm<sup>2</sup> min entspricht, bzw., bezogen auf die durch das Zwischenkornvolumen bedingte freie Querschnittsfläche, 0.7 ml/cm<sup>2</sup>·min.

Wie man sieht, zeigen alle Kurven die geforderte lineare Abhängigkeit und —bis auf die beiden engporigen Matrizen im HDEHP-System— auch die verlangte positive Steigung. Dies bestätigt den vernachlässigbaren Einfluss der Longitudinal-

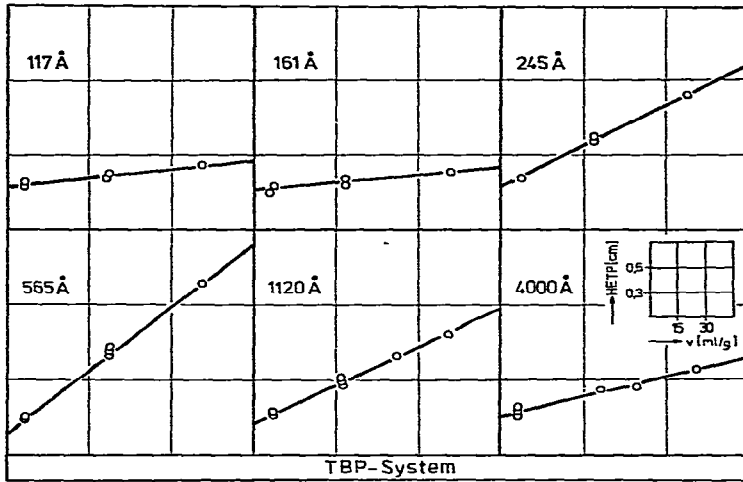


Fig. 1. Änderung der Bodenhöhe im TBP-HNO<sub>3</sub>-System mit der Fließgeschwindigkeit unter Variation des mittleren Porendurchmessers der Matrizen.

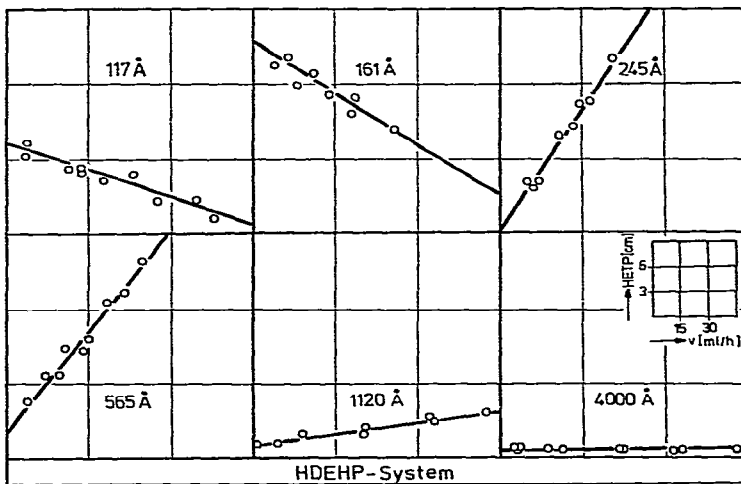


Fig. 2. Änderung der Bodenhöhe im HDEHP-HCl-System mit der Fließgeschwindigkeit unter Variation des mittleren Porendurchmessers der Matrizen.

diffusion, der sich andererseits auch durch ihre Berechnung unter Verwendung der bekannten Diffusionskoeffizienten für den Eu-Transport in der organischen ( $D = 2.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )<sup>5</sup> bzw. in der wässrigen Phase ( $D = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )<sup>5</sup> aufzeigen lässt.

Weniger verständlich war dagegen die Tatsache unterschiedlicher Steigungen. Diese zu erklären erforderte, wie noch gezeigt werden wird, weitergehende Untersuchungen über den Einfluss der Matrizengeometrie auf das System, mit dem Ziel, ihre Auswirkungen auf die Austauschkinetik einerseits und die Strömungsverhältnisse andererseits getrennt zu diskutieren.

### Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_D$ vom Porendurchmesser

In der Fig. 3 ist die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten (proportional dem Retentionsvolumen  $V_R$ ) vom mittleren Porendurchmesser aufgezeichnet; und zwar für beide Systeme. Die Bestimmung des  $K_D$ -Wertes erfolgte gemäss der Gleichung

$$K_D = \frac{V_R}{V_S} = \frac{V_{\max.} - V_0}{V_S} \quad (2)$$

mit:

- $V_R$  = Retentionsvolumen
- $V_{\max.}$  = Elutionsmittelvolumen bis zum Bandenmaximum
- $V_S$  = Volumen der adsorbierten organischen Phase
- $V_0$  = Totvolumen

Wie man sieht, steigt sowohl im TBP- als auch im HDEHP-System der Verteilungskoeffizient mit Zunahme des Porendurchmessers an, um sich asymptotisch einen Grenzwert zu nähern. Diese Grenzwerte entsprechen den Verteilungskoeffizienten, die in den analogen Flüssig-flüssig-Systemen gefunden worden sind und stimmen ebenso mit denjenigen Gleichgewichtswerten überein, die unter der Voraussetzung, dass keine geometrische Behinderung der Komplexbildung auftritt (Porendurchmesser  $> 300 \text{ \AA}$ ), statisch ermittelt worden sind<sup>2,3</sup>. Damit bestätigt sich zumindest für diese Grenzbedingungen die vollständige Analogie zum reinen Extraktionssystem. Festzustellen ist weiterhin, dass der Gleichgewichtswert im TBP-System aber bei wesentlich kleineren Porendurchmessern (etwa bei  $600 \text{ \AA}$ ) erreicht wird, wogegen das HDEHP-System z.B. bei  $600 \text{ \AA}$  erst 28% des Gleichgewichtswertes erreicht hat.

Die bereits vorher festgestellte grössere Austauschgeschwindigkeit des TBP-Systems gegenüber dem HDEHP-System lässt sich unter Zugrundelegung des gleichen Transfermechanismus mit der etwa zehnfach höheren Löslichkeit des TBP in der wässrigen Phase erklären. Die Änderung des Verteilungskoeffizienten (bzw. des

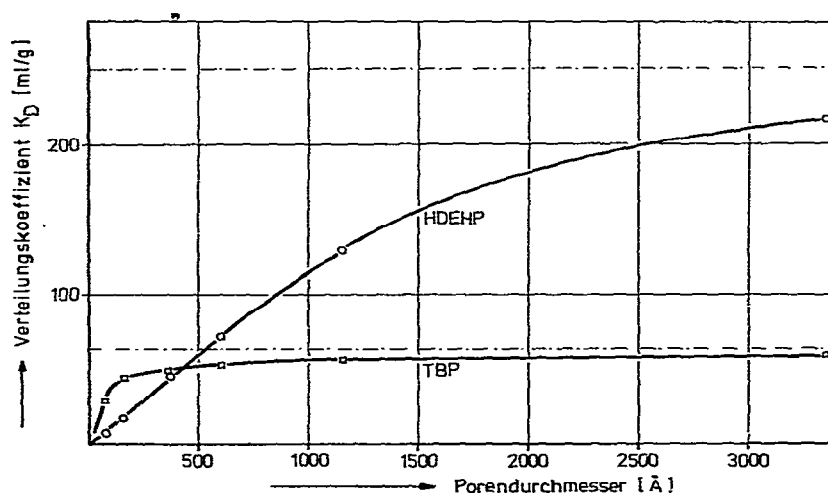


Fig. 3. Änderung des Verteilungskoeffizienten  $K_D$  mit dem Porendurchmesser.

Retentionsvolumens) mit der Matrixgeometrie hat bei gegebener Fließgeschwindigkeit ihre Ursache in der im jeweiligen System tatsächlich erreichbaren Austauschgeschwindigkeit. (Dass sich die erreichbaren Austauschgeschwindigkeiten mit variiert Matrixgeometrie ändern, war bereits gezeigt worden<sup>3</sup>.) Dies erklärt sich daraus, dass die Grösse des Retentionsvolumens (aus der der  $K_D$ -Wert bei dynamischen Versuchen ermittelt wird) bestimmt wird durch das Verhältnis aus der Zeit bis zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration in der organischen und wässrigen Phase einerseits ( $t_1$ ) und der durch die Fließgeschwindigkeit gegebenen Aufenthaltsdauer der sich verteilenden Ionen in der Säule andererseits ( $t_2$ ). Hierbei ist dann im wesentlichen zwischen zwei Fällen zu unterscheiden:

(a)  $t_2 > t_1$ : D.h., die Aufenthaltsdauer ist grösser als die Zeit, die bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigt wird. Dies hat zur Folge, dass der  $K_D$ -Wert dem Verteilungskoeffizienten  $D$  des reinen Extraktionssystems entspricht. (Dieser Zustand ist nach Fig. 3 im Falle des TBP-Systems ab Porendurchmessern von 600 Å gegeben.)

(b)  $t_2 < t_1$ : D.h., die gegebene Aufenthaltszeit reicht nicht zur Gleichgewichtseinstellung aus, was zur Folge hat, dass der  $K_D$ -Wert mit zunehmendem Missverhältnis der Zeiten abnimmt. Die Konzentration der sich verteilenden Ionen in der wässrigen Phase ist unter Nichtgleichgewichtsbedingungen immer grösser, als dies unter Gleichgewichtsbedingungen der Fall wäre, so dass das Konzentrationsmaximum schneller durch die Trennsäule wandert. (Dies ist nach Fig. 3 im gesamten untersuchten Bereich des HDEHP-Systems der Fall.)

Zur weiteren Verdeutlichung dieses Sachverhaltes zeigt Fig. 4 für das HDEHP-System vier Elutionsbanden des Eu, aus denen die laufende Verringerung des Retentionsvolumens beim Übergang zu kleineren Porendurchmessern ersichtlich ist. Zusätzlich zeigt sich aber auch noch eine verstärkte Schwanzbildung ("tailing") der Elutionsbanden. Ein Vergleich derartiger Kurven mit solchen des bzgl. der Austauschgeschwindigkeit wesentlich schnelleren TBP-Systems zeigt, dass derartige Erscheinun-

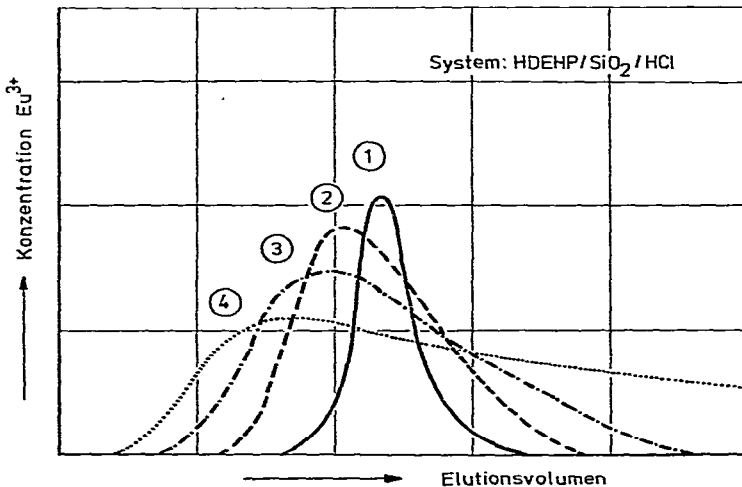


Fig. 4. Eu-Elutionsbanden des HDEHP-HCl-Systems unter Variation des Porendurchmessers bei sonst gleicher Packung und Fließgeschwindigkeit. Porendurchmesser: 1 = 4000 Å, 2 = 1120 Å, 3 = 565 Å, 4 = 245 Å.

gen dort nicht auftreten, wenn Matrizen mit Porendurchmessern grösser als 600 Å verwendet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bandenverbreiterung der Chromatogramme zusätzlich zu den noch näher zu beschreibenden Strömungsinhomogenitäten auch noch durch die Abweichungen vom Gleichgewichtswert mitbestimmt werden können. Ein Umstand, der von den gegenwärtigen Modellvorstellungen nicht berücksichtigt wird.

#### *Abhängigkeit der Bandenbreite vom Porendurchmesser*

Die Bandenbreite, als zweite zur Bodenhöhe beitragende Grösse, wird von zwei Prozessen bestimmt: (a) Durch die jeweils herrschende Gleichgewichtslage (charakterisiert durch den  $K_D$ -Wert) und die Geschwindigkeit ihrer Einstellung. (b) Durch die Strömungsinhomogenitäten, die in der Trennsäule auftreten, von der Art und der Packung der Matrizenpartikel abhängen und zu einer zusätzlichen Bandenverbreiterung führen.

Ein Ion, das sich in einem Strömungsfaden der Geschwindigkeit  $v$  befindet, kann<sup>4</sup>, fixiert in seinem Strömungsfaden, in einen Bereich anderer Geschwindigkeit transportiert werden (Eddy-Diffusion), oder durch laterale Diffusion in einen benachbarten Strömungsfaden abweichender Geschwindigkeit gelangen.

Für die Behinderung der Strömung werden bei Giddings<sup>4</sup> fünf Faktoren unterschieden, von denen bei konstanten Säulendimensionen, Korngrössen und Packungsfaktoren nur der sog. "Trans-Particle-Effect" verbleibt. Er besagt, dass Teile der mobilen Phase durch die Porenquerschnittsfläche hindurch in die Poren der Matrixpartikel eindringen und so vorübergehend fixiert bleiben. Die Wahrscheinlichkeit dazu sollte proportional dem Verhältnis aus Porenquerschnittsfläche zur Kugeloberfläche sein, aber auch dem Verhältnis Porenvolumen zu Zwischenkornvolumen. Dies experimentell zu überprüfen, haben wir in Fig. 5 für die von uns verwendeten Matrizen die Porenquerschnittsanteile ( $Q_1$ ) als Funktion des Porendurchmessers dargestellt (ausgezogene Kurve). Die gestrichelte Kurve entsteht, wenn man zusätzlich das Verhältnis aus Poren- und Zwischenkornvolumen in Rechnung stellt ( $Q_2$ ). Festzuhalten gilt, dass durch die Eigenart der von uns verwandten Matrizen die Wahrscheinlichkeit der erwähnten teilweisen Fixierung der mobilen Phase mit wachsendem Porendurchmesser zunächst ansteigen sollte, bei 600 Å ein Maximum erreichen und ab ca. 1500 Å nur noch wenig Änderung zeigen sollte.

In Fig. 6 ist als Mass der Bandenbreite das Elutionsvolumen für 99% des adsorbierten Elementes gegen den Porendurchmesser aufgetragen wobei die TBP-Kurve aus Gründen der einfacheren Darstellung zehnfach überhöht wurde. (Das Elutionsvolumen wurde an Hand der Summenhäufigkeitskurven der Chromatogramme bestimmt, die bis zu 99% der Elution exakte Geraden ergaben.)

Hierbei zeigt sich der gleiche typische Verlauf der Kurve wie in Fig. 5. Dies bedeutet, dass den dominierenden Einfluss auf die Bandenbreite tatsächlich der "Trans-Particle-Effect" hat. Es bestätigt ausserdem, dass unsere Annahme einer weitgehenden Konstanz der Säulen- und Packungsparameter während der Versuche berechtigt war. Und noch eine weitere Aussage lässt sich machen: Wie aus der Fig. 3 zu ersehen war, tritt im TBP-System bei Porendurchmessern  $> 600$  Å keine Abweichung vom Gleichgewichtswert mehr auf. Wenn trotzdem, wie aus Fig. 6 zu ersehen ist, Bandenverbreiterungen bei geänderten Porendurchmessern auftreten, so können diese nur den erwähnten Strömungsinhomogenitäten —und hier wiederum wie gesehen dem "Trans-



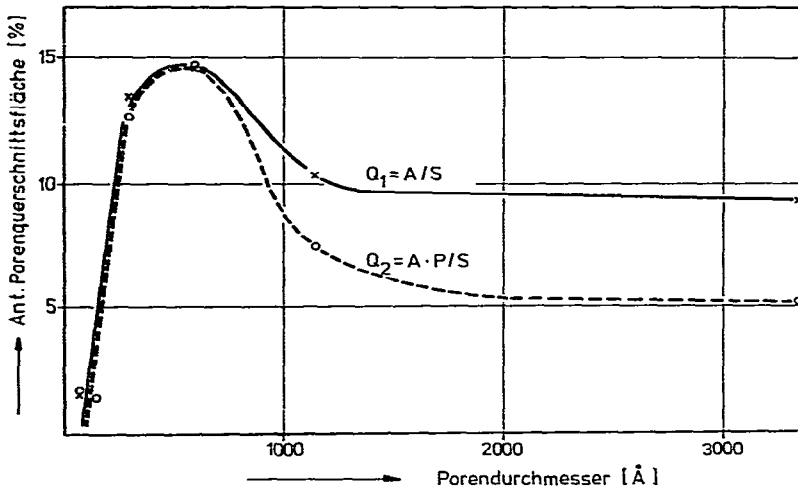


Fig. 5. Änderung der anteiligen Porenquerschnittsfläche  $Q_1$  der verwendeten Matrizen mit deren mittlerem Porendurchmesser ( $Q_1 = \text{Porenquerschnittsfläche } A/\text{Kugeloberfläche } S$ ;  $P = \text{Poren- zu Zwischenkornvolumenverhältnis}$ ).

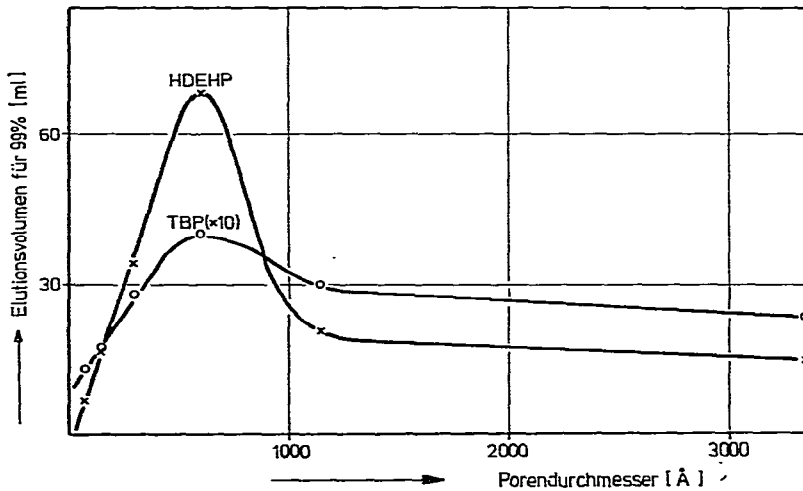


Fig. 6. Änderung der Bandenbreite (Elutionsvolumen für 99% des adsorbierten Ions) mit dem Porendurchmesser.

Particle-Effect" — zugeordnet werden. Das bedeutet weiter, dass der Unterschied zu den viel größeren Bandenbreiten im HDEHP-System im Gegensatz dazu den ebenfalls in Fig. 3 sichtbaren Abweichungen vom Gleichgewichtswert zugeschrieben werden muss. Wie schon erwähnt, liefern also neben den Strömungsinhomogenitäten auch die Abweichungen vom Gleichgewichtswert einen Beitrag zur Bandenbreite.

Für die spätere Diskussion bleibt abschliessend noch festzustellen, dass die Bandenbreiten in beiden Systemen nach kleinen Porendurchmessern hin abfallen.

Zudem lässt sich noch eine weitere Folgerung ziehen: Die Gültigkeit der hier diskutierten Modellvorstellung sollte erwarten lassen, dass eine Zunahme der anteiligen Porenquerschnittsfläche bei kleinen Porendurchmessern einen stärkeren Einfluss auf die entstehenden Strömungsinhomogenitäten und damit auf die Beiträge zur Bandenbreite hat, als bei grösseren. Ein Volumenelement in einer engen Kapillare wird weniger an den Transportvorgängen beteiligt sein, als ein solches in einer weiten Kapillare gleicher Länge.

In Fig. 7 ist für je zwei Matrizen des HDEHP-Systems mit einem mittleren Porendurchmesser von 2560 Å bzw. 405 Å wiederum das 99%-Elutionsvolumen gegen die anteilige Porenquerschnittsfläche aufgetragen. Es zeigt sich erwartungsgemäss, dass bei einem kleinem Porendurchmesser die Änderung der Bandenbreite in Abhängigkeit von der Porenquerschnittsfläche weit grösser ist als bei grossem Porendurchmesser.

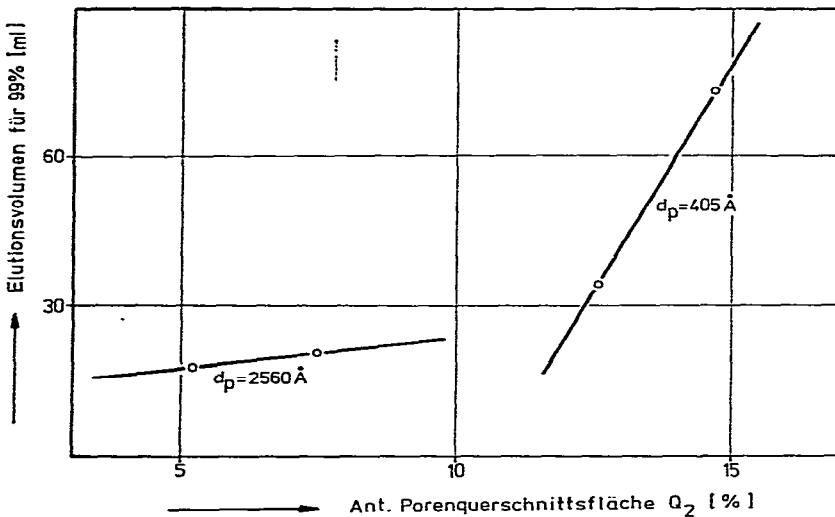


Fig. 7. Darstellung der unterschiedlichen Bandenbreitenänderungen als Funktion der anteiligen Porenquerschnittsflächen bei Verwendung von je zwei Matrizen gleichen Porendurchmessers ( $Q_2 = A P/S$ , vgl. Fig. 5).

Insgesamt zeigen die bisher beschriebenen Versuche den entscheidenden Anteil der Strömungsinhomogenitäten im Chromatographiebett an der Bandenbreite und damit an der chromatographischen Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems. Im Einklang mit den Modellvorstellungen werden sie bei Säulen gleicher Packung und Grösse durch den Aufenthalt der mobilen Phase im Porenvolumen hervorgerufen und sind der anteiligen Porenquerschnittsfläche und dem Verhältnis aus Poren- und Zwischenkornvolumen proportional.

#### *Abhängigkeit der Bodenhöhe von der Geometrie der Matrizen*

In den Fig. 1 und 2 waren die Änderungen der Bodenhöhe HETP mit der Fliessgeschwindigkeit  $v$  für die verschiedenen Matrizen und für die beiden verwendeten Systeme wiedergegeben worden. Die Steigungen der Geraden entsprechen

der Summe der Einflüsse von Austauschreaktion und Strömungsinhomogenitäten auf die Bodenhöhe. Im folgenden soll nun an Hand der bisherigen Aussagen der Beitrag dieser beiden Faktoren zum HETP-Wert diskutiert und eine Erklärung der unterschiedlichen Steigungen der erstgenannten Geraden versucht werden.

Dazu sind in Fig. 8 die Steigungen dieser Geraden der  $HETP = f(v)$ -Diagramme für das TBP- und das HDEHP-System gegen den Porendurchmesser aufgetragen worden. Die Werte des TBP-Systems sind zum Zwecke einer besseren Vergleichbarkeit, um den Faktor 30 überhöht eingetragen worden.

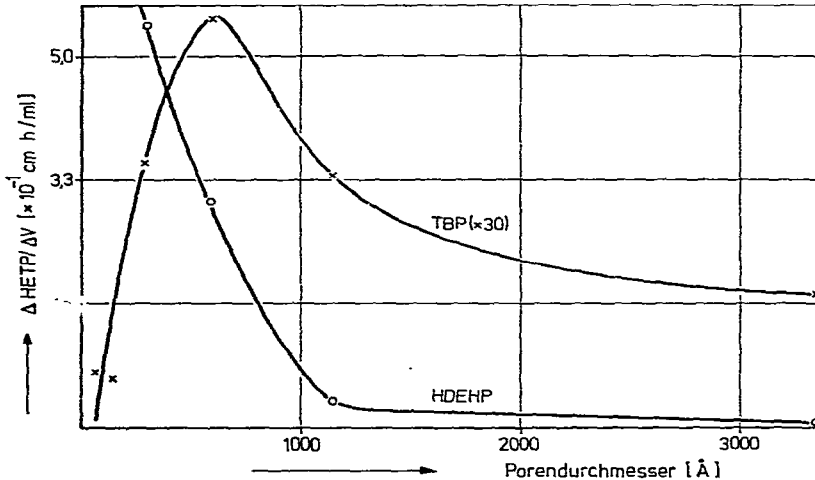


Fig. 8. Graphische Darstellung der Steigungen der in Fig. 1 und 2 enthaltenen  $HETP = f(v)$ -Diagramme gegen den mittleren Porendurchmesser der Matrizen.

Vergleicht man die Kurven untereinander, so ergibt sich aus der Lage beider Kurven, dass die Summe der Einflüsse von Austauschreaktion und Strömungsverhältnissen im HDEHP-System etwa um den Faktor 10 grösser ist. Zudem zeigt sich für das TBP-System eine ähnliche Abhängigkeit beider Einflussgrößen vom Porendurchmesser, wie sie für die Änderung der Bandenbreite mit dem Porendurchmesser beobachtet wurde. Das HDEHP-System zeigt diese Abhängigkeit nicht, zumindest nicht für Porendurchmesser kleiner 600 Å. Ein Maximum bei 600 Å, wie es das TBP-System zeigt, tritt hier nicht auf. Dagegen steigt die HDEHP-Kurve zu kleinen Porendurchmessern hin weiter an, um dann wie in Fig. 2 zu sehen war, für Durchmesser kleiner 160 Å sogar negative Werte anzunehmen.

Betrachtet man die TBP-Kurve im Bereich  $> 600 \text{ \AA}$ , so ist dies, wie erwähnt, ein Bereich, in dem keine Abweichungen vom Gleichgewichtswert auftraten, der Einfluss der Austauschgeschwindigkeit also konstant ist. Die Änderung der Bodenhöhe mit der Fließgeschwindigkeit beruht bei den verschiedenen Matrizen allein auf dem Einfluss der Strömungsinhomogenitäten. Wenn aber als Folge der jeweils erreichten Gleichgewichtszustände der  $K_D$ -Wert in diesem Bereich konstant ist, so gilt nach Gleichung 2 auch:

$$HETP \approx B^2$$

Die Bodenhöhe ändert sich demnach mit dem Quadrat der Bandenbreite. Eine Aussage, die durch die Experimente voll bestätigt wird.

Die erwähnten Strömungsinhomogenitäten wiederum sind im wesentlichen eine Funktion der anteiligen Porenquerschnittsfläche, bzw. des Verhältnisses aus Poren- und Zwischenkornvolumen.

Im Bereich  $> 600 \text{ \AA}$  werden die Einflüsse auf die Bodenhöhe kleiner. Da, wie gesehen, in diesem Bereich auch im TBP-System die  $K_D$ -Werte kleiner werden — was zu einer Vergrößerung der HETP-Werte führen müsste (!) — bedeutet dies, dass die Bandenbreiten in diesem Bereich noch stärker als die Retentionsvolumina abnehmen müssen, was auf einen vernachlässigbar kleinen Einfluss der Strömungsinhomogenitäten schließen lässt.

Betrachtet man dagegen das HDEHP-System, so müssen hier drei Bereiche unterschieden werden.

Im Bereich  $> 600 \text{ \AA}$  lässt sich zwar ein stärkerer Einfluss feststellen, doch ist der Verlauf der Kurve derjenigen des TBP-Systems weitgehend analog. Nahe den  $600 \text{ \AA}$  verläuft die Kurve aber steiler, was erklärlich ist, weil der hier (im Gegensatz zum TBP-System) vorhandene Einfluss der Austauschgeschwindigkeit wie gezeigt, die Bandenbreiten anwachsen und die Retentionsvolumina abnehmen lässt.

Im Bereich zwischen  $200 \text{ \AA}$  und  $600 \text{ \AA}$  setzt sich die Abnahme der Retentionsvolumina weiter fort, was zur Folge hat, dass  $V_R$  in der Gleichung 1 schneller abnimmt, als die Bandenbreite  $B$ . Die Kurve steigt somit zu kleineren Porendurchmessern hin weiter an. Der Anteil der Austauschgeschwindigkeit bestimmt die Änderung der Bodenhöhe.

In dem Bereich  $> 200 \text{ \AA}$ , in dem die beiden Matrizen mit den kleinsten Porendurchmessern liegen, waren negative Steigungen gefunden worden (vgl. Fig. 1 und 2, diese Werte sind in Fig. 8 nicht enthalten). Danach sinkt die Bodenhöhe mit Zunahme der Fließgeschwindigkeit, was formal einer Verbesserung der Trennung entspricht. Ein solcher Fall ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

Dieses ungewöhnliche Ergebnis kann unter Hinweis auf die von uns festgestellte Tatsache erklärt werden, dass es sich im vorliegenden Fall um eine heterogene transportlimitierte Reaktion handelt: Danach sollte die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit zu einer Verbesserung der Durchmischung führen, die wiederum, wie bei jeder transportlimitierten Reaktion, eine Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit nach sich zieht. Im vorliegenden Fall umso mehr, als durch das bisher Gesagte der dominierende Einfluss der Austauschgeschwindigkeit in diesem Bereich des HDEHP-Systems festgestellt worden war. Die Folge einer solchen relativen Steigerung der Austauschgeschwindigkeit ist ein Anwachsen des Retentionsvolumens und damit ein Kleinerwerden der erreichten Bodenhöhe. Leider aber sind die Austauschgeschwindigkeiten hier absolut gesehen so niedrig, dass eine praktische Nutzung dieses Effektes für schnelle chromatographische Trennungen nicht sinnvoll ist.

Insgesamt gesehen ergeben die gefundenen Ergebnisse eine ausreichende Erklärung für die zunächst unerwarteten Abhängigkeiten der Bodenhöhe von der Fließgeschwindigkeit, weshalb in Fig. 9 die gefundenen Einflüsse auf die Bodenhöhe noch einmal schematisch dargestellt worden sind.

DANK

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Bereitstellung der für diese Arbeit erforderlichen Mittel.

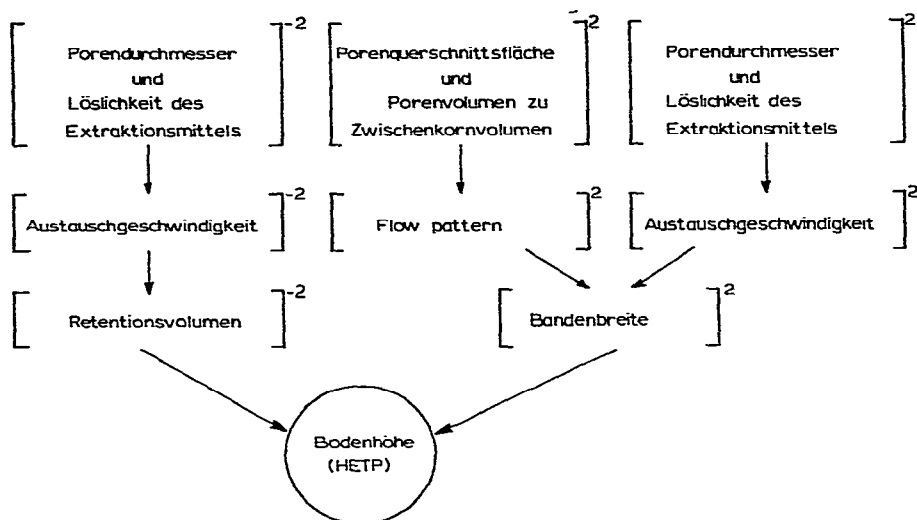


Fig. 9. Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen der Austauschgeschwindigkeit und den Strömungsinhomogenitäten (flow pattern) in Bezug auf die Bodenhöhe.

#### ZUSAMMENFASSUNG

In den extraktionschromatographischen Systemen HDEHP-HCl-Eu<sup>3+</sup> und TBP-HNO<sub>3</sub>-Sc<sup>3+</sup> wurde die Beeinflussung der Bodenhöhe durch die unterschiedliche Geometrie der Trägermaterialien (Matrizen) untersucht. Als solche dienten exakt sphärische Kieselgelpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 56 μm, aber variabler Porengröße. Die Belegung mit dem Extraktionsmittel lag bei einheitlich 10 Gew-%.

Ausgehend von dynamischen Messungen über die Abhängigkeit der Bodenhöhe von der Fließgeschwindigkeit bei der Verwendung von Matrizen mit unterschiedlicher Porenstruktur, werden weiterführende Untersuchungen über die Änderung des Verteilungskoeffizienten und der Bandenbreite beschrieben, die es ermöglichen, die Einflüsse der Austauschkinetik einerseits und der Strömungsinhomogenitäten andererseits auf die Bodenhöhe getrennt zu diskutieren. Auf die Auswirkungen der chemischen Unterschiede zwischen dem HDEHP- und dem TBP-System, die sich z.B. in einer sehr unterschiedlichen Austauschgeschwindigkeit zeigen, wird ausführlich eingegangen.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit herrschenden Modellvorstellungen, doch lassen sich zusätzliche Einflüsse auf die Bodenhöhe aufzeigen, die in diesen Modellvorstellungen nicht berücksichtigt werden.

#### LITERATUR

- 1 R. Kroebel und A. Meyer, in G. V. Jeffreys (Herausgeber), *Proc. Int. Solv. Extr. Conf., Lyon, 1974*, Vol. 3, Society of Chemical Industry, London, 1974, p. 2095.
- 2 R. F. Nolte, S. Specht und H.-J. Born, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 239.
- 3 S. Specht, R. F. Nolte und H.-J. Born, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 253.
- 4 J. C. Giddings, *Dynamics of Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 5 J. Bosholm und W. Pippel, *Z. Phys. Chem.*, 227 (1964) 217.