

IN A U G U R A L – D I S S E R T A T I O N
zur
Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich–Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht – Karls – Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Hardy Simgen
aus Neunkirchen / Saar

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 2003

Hochempfindlicher Nachweis radioaktiver Edelgasnuklide und natürlicher Radionuklide aus der Uran-Zerfallsreihe

Gutachter: Prof. Dr. Till A. Kirsten
Prof. Dr. Jürgen von Krogh

Hochempfindlicher Nachweis radioaktiver Edelgasnuklide und natürlicher Radionuklide aus der Uran-Zerfallsreihe

Sonnenneutrinoexperimente und andere Experimente, die den Nachweis seltener, niederenergetischer Prozesse zum Ziel haben, benötigen eine Umgebung, die frei von radioaktiver Strahlung ist. Neben primordialen Radionukliden müssen vor allem radioaktive Edelgase effektiv aus den Detektionsmedien entfernt werden. Die Durchführung solcher Experimente erfordert daher effiziente Reinigungsverfahren und hochsensitive Messtechniken.

In dieser Arbeit wurden Messverfahren für in der Natur auftretende radioaktive Edelgasnuklide mit Proportionalzählrohren entwickelt. Ein wichtiger Schritt ist dabei die Abtrennung von Verunreinigungen von dem interessierenden Edelgas, die mit chromatographischen Methoden durchgeführt wurde. Die Trennung eines Gasmischtes in einer gepackten Säule beruht auf der unterschiedlich starken Adsorption der einzelnen Gaskomponenten. Um den Trennvorgang zu optimieren, wurde die Adsorption von Gasen an verschiedene Adsorbentien theoretisch und experimentell untersucht. Die Ergebnisse dienen nicht nur der Entwicklung neuer Messverfahren, sondern sind auch für die Entwicklung von Reinigungsverfahren von Bedeutung. Für das BOREXINO-Experiment wird Stickstoff mit einer sehr niedrigen Kryptonkonzentration benötigt. Daher wurde das Rückhaltevermögen verschiedener Adsorbentien für Krypton in Stickstoff untersucht.

Radionuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen primordialer Nuklide sind in praktisch allen Materialien vorhanden. In dieser Arbeit wurde ^{222}Rn und ^{226}Ra in hochreinem Wasser gemessen. Außerdem wurde eine Methode zur Aufkonzentrierung von Radium erarbeitet, die auf der Adsorption an Manganoxid basiert. Sie kann sowohl zum Nachweis wie auch zu Reinigungszwecken verwendet werden. Schließlich wurden erste Schritte zur Entwicklung eines sensitiven Nachweisverfahrens von Uran mittels Beschleunigermassenspektrometrie gemacht, das für das LENS-Projekt von Bedeutung ist.

Highly sensitive detection of radioactive noble gas nuclides and of natural radionuclides from the uranium decay chain

A very high radiopurity is required in solar neutrino experiments and other projects aiming to detect rare low energy processes. Primordial contaminations and radioactive noble gas nuclides are two main sources of background and have to be removed thoroughly from the detectors. Therefore efficient purification methods as well as highly sensitive radioassay techniques are required.

In this work noble gas measurements are performed with low-level proportional counters. Gas chromatography is used to separate unwanted components from a sample, before it is filled to a counter. Because the chromatographic process is based on different adsorption and desorption rates of gas particles, the sorption process was studied in detail. The results are useful to optimize the separation procedure and can be applied for the development of new purification units. Krypton-free nitrogen is required in the BOREXINO experiment. Consequently, a large part of the work was devoted to the development of an adsorption column for the removal of krypton out of a nitrogen gas stream.

The decay chains of primordial radionuclides are another serious background source. In the framework of the BOREXINO experiment ^{222}Rn and ^{226}Ra measurements in ultrapure water have been performed. In this context a new method to measure ^{226}Ra with improved sensitivity was investigated. It is based on the sorption of radium on manganese oxide and can also be used to purify water. Finally contributions were made to the development of a method for measuring uranium by means of accelerator mass spectrometry, which is of interest for the future LENS-project.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Einleitung	1
1 Untergrund in Low-Level Experimenten	3
1.1 Allgemeine Betrachtungen	3
1.2 Das Sonnenneutrino-Experiment BOREXINO	5
1.2.1 Motivation	5
1.2.2 Aufbau und Funktionsweise des Detektors	6
1.2.3 Untergrund und Reinigungsverfahren	7
1.2.4 Radioaktive Edelgasnuklide in BOREXINO	9
1.3 Das LENS-Projekt – Reinheitsanforderungen	12
2 Theoretische Grundlagen	16
2.1 Adsorption von Gasen an Oberflächen	16
2.1.1 Grundbegriffe der Adsorption	16
2.1.2 Die Langmuir-Isothermen	17
2.1.3 Die BET-Isothermen	20
2.1.4 Das Leerstellen-Lösungsmodell	22
2.1.5 Vorhersage von Henry-Konstanten	24
2.1.6 Mehrkomponentige Systeme	32
2.2 Chromatographie	36
2.2.1 Grundbegriffe der Chromatographie	36
2.2.2 Chromatographische Messgrößen und ihre Bedeutung	37
2.2.3 Bödentheorie	38
2.2.4 Peakbreite, Auflösung und Trennvermögen	43
3 Experimentelle Anlagen	46
3.1 Die Anlage zur Bearbeitung von Edelgasproben	46
3.2 Das Zählsystem	49
3.3 Das Massenspektrometer	51

4	Mess- und Reinigungsverfahren für Edelgase	53
4.1	Prinzipielle Überlegungen	53
4.2	Chromatographiemessungen	56
4.2.1	Retentionszeiten und -volumina	57
4.2.2	Peakformen und Trennvermögen	61
4.2.3	Weitere Beobachtungen und Fehlerquellen	65
4.3	Die Reinigungsprozeduren für Edelgasproben	67
4.3.1	Reinigungsprozedur für Argon	67
4.3.2	Reinigungsprozedur für Krypton	68
4.3.3	Reinigungsprozedur für Xenon	68
4.3.4	Reinigungsprozedur für Radon	69
4.3.5	Komplexe Reinigungsprozeduren	70
4.4	Test der entwickelten Messprozeduren	70
4.4.1	Xenon	70
4.4.2	Krypton und Argon	71
4.4.3	Radon	73
4.5	Nachweis im Zählrohr	73
4.5.1	Zählgas	73
4.5.2	Kalibrierung	76
4.5.3	Untergrund	78
4.5.4	Nachweisgrenze	80
5	Untersuchungen von Adsorbentien	82
5.1	Anforderungen an geeignete Adsorbentien	83
5.2	Übersicht über kommerziell erhältliche Adsorbentien	88
5.2.1	Kohlenstoffadsorbentien	88
5.2.2	Andere Adsorbentien	91
5.3	Experimentelle Resultate zur Krypton-Adsorption	92
5.3.1	Henry-Konstante für Stickstoff und Krypton an Aktivkohle	92
5.3.2	Messungen mit dem Massenspektrometer	93
5.3.3	^{85}Kr -Aktivitätsmessungen mit Proportionalzählrohren	102
5.4	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	106
6	^{226}Ra in Wasser	108
6.1	Radiumablagerungen auf Stahloberflächen	108
6.1.1	Großer Emanationskessel	108
6.1.2	STRAW	109
6.2	CTF-Wassermessungen	109
6.3	Neues Messverfahren für ^{226}Ra in Wasser	113
6.3.1	Test verschiedener MnO_x -basierter ^{226}Ra -Adsorbentien	113
6.3.2	Emanationsmessungen	115

7	Messung von Uran mit AMS	119
7.1	Messprinzip	119
7.2	Die AMS-Anlage an der TU München	121
7.2.1	Ionenquelle	121
7.2.2	Vor- und Hauptbeschleuniger	121
7.2.3	Analyseinstrumente und Detektor	124
7.3	Aufbereitung der Proben	124
7.4	Durchführung der Messungen	125
7.4.1	Betrieb des Beschleunigers	125
7.4.2	Kalibrierung	127
7.4.3	Untergrunddiskriminierung	127
7.4.4	Auswahl der Proben und Verhalten in der Ionenquelle	128
7.5	Messungen und Interpretation der Resultate	128
7.5.1	Fehlerbehandlung	130
7.5.2	Interpretation der Ergebnisse	130
7.6	Schlussfolgerungen	131
7.7	Urannachweis über das Spaltprodukt ^{133}Xe	131
	Zusammenfassung	134
	A Tabellen	136
	Danksagung	146

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zerfallsschema von ^{85}Kr	5
1.2	Skizze des BOREXINO-Detektors	8
1.3	Neutrinosignatur an ^{176}Yb und Zerfallsschemata von ^{176}Lu , ^{169}Yb und ^{235}U	14
2.1	Grundbegriffe der Adsorption	17
2.2	Langmuir-Isothermen	19
2.3	BET-Isothermen	21
2.4	Veranschaulichung des Adsorptionspotenzials	26
2.5	Chromatogramm-Peak für fünf theoretische Böden	40
2.6	Verlauf von Durchbruchskurven für $N = 1, 5, 100$	41
2.7	Breite einer Durchbruchskurve	44
3.1	Die Anlage zur Bearbeitung von Edelgasproben	47
3.2	Aufbau der Messelektronik	50
4.1	^{85}Kr in der Atmosphäre	55
4.2	Retentionsvolumina für N_2 und Ar	57
4.3	Retentionsvolumina für Kr, CO_2 und Xe an Chromosorb 102	58
4.4	Retentionsvolumina für N_2 , Kr, CO_2 und Xe an Aktivkohle	58
4.5	Retentionsvolumina für Ar an Molekularsieb MS 5\AA	59
4.6	HETP für Krypton als Funktion der Temperatur	62
4.7	HETP für Krypton als Funktion des Heliumflusses	62
4.8	Breite der Kryptonpeaks als Funktion der Temperatur	63
4.9	Asymmetrie der Kryptonpeaks als Funktion der Temperatur	64
4.10	Asymmetrie der Kryptonpeaks als Funktion des Heliumflusses	65
4.11	^{55}Fe -Eichungen mit drei Zählgasen	75
4.12	^{85}Kr -Eichspektrum	77
4.13	Untergrundspektrum	79
5.1	Adsorptionspotenzial für Krypton in schlitzförmigen Poren	84
5.2	Henry-Koeffizienten nach dem Steeleschen 10-4-3-Potenzial	86
5.3	Porengrößenverteilung typischer Aktivkohlen	89
5.4	Versuchsaufbau zum Test verschiedener Adsorbentien	95
5.5	Versuchsaufbau zur ^{85}Kr -Aktivitätsmessung im BOREXINO-Stickstoff	104
6.1	Zeitliche Entwicklung der STRAW-Blankaktivität	111
7.1	Die Proben für die Beschleunigermassenspektrometrie	120

7.2	Die Cäsium-Sputterionenquelle	122
7.3	AMS-Anlage in München	123
7.4	Der Detektor für die AMS-Messungen	124
7.5	Sauberer Ofen zur Probenpräparation	126
7.6	Zerfallsschema von ^{133}Xe	132

Tabellenverzeichnis

1.1	^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn in der Natur	4
1.2	Erlaubte Verunreinigungen im BOREXINO-Experiment	9
1.3	Löslichkeiten von Gasen in organischen Lösungsmitteln	11
1.4	Eigenschaften von ^{176}Yb als Neutrinotarget	12
2.1	Physikalische Konstanten von Graphit und Aktivkohle	27
2.2	Kritische Drücke und Temperaturen verschiedener Gase	32
2.3	Übersicht über die Parameter des Leerstellen-Lösungsmodells	34
3.1	Fallen der Edelgasapparatur	47
4.1	Daten der verwendeten Chromatographiesäulen	56
4.2	Resultate der Retentionsmessungen	60
4.3	^{222}Rn -Nachweiswahrscheinlichkeiten mit neuer und alter Anlage	73
4.4	^{85}Kr -Kalibrierung der Zählrohre	78
4.5	Untergrund der Zählrohre für ^{85}Kr -Messungen	79
5.1	Lennard-Jones Parameter für ausgewählte Gase	84
5.2	Optimale Kohlenstoffporengröße für verschiedene Gase	87
5.3	Typische Verteilung der Porenvolumina von Aktivkohlen	90
5.4	Henry-Konstanten für N_2 und Kr an Aktivkohle bei 77 K	93
5.5	Eigenschaften verschiedener getesteter Adsorbentien	95
5.6	Ergebnisse der Krypton-Adsorptionsmessungen	96
5.7	Adsorptionsparameter für Krypton und Stickstoff an Aktivkohle	100
5.8	Vorhersagen des Leerstellen-Lösungsmodells für die Kr/N_2 -Adsorption	101
5.9	Daten von vier verwendeten Aktivkohlefallen	103
5.10	Ergebnisse des MoREx/MoRExino-Doppeltests	105
6.1	Zeitliche Entwicklung der STRAW-Blankaktivität	110
6.2	^{222}Rn und ^{226}Ra im Abschirmwasser der CTF	112
6.3	Test verschiedener MnO_x -basierter ^{226}Ra -Adsorbentien	114
6.4	Ergebnisse verschiedener Emanationsmessungen	116
7.1	Rohdaten der Uran-Beschleunigermassenspektrometrie	129
7.2	Ergebnisse der Uranmessungen	129
7.3	Vergleich von Germanium- und AMS-Messungen	130

A.1	Retentionsvolumina für N ₂ und Ar an Chromosorb 102	136
A.2	Retentionsvolumina für Kr, CO ₂ und Xe an Chromosorb 102	137
A.3	Retentionsvolumina für N ₂ , Kr, CO ₂ und Xe an CarboAct	138
A.4	Retentionsvolumina für N ₂ , Ar und Kr an Molekularsieb MS 5Å	139
A.5	HETP, Breite und Asymmetrie von Krypton an Chromosorb 102	140

Einleitung

Seit das Standardmodell der Teilchenphysik in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts entwickelt wurde, ist es eine der erfolgreichsten Theorien der modernen Physik. Einzig die Entdeckung des Higgs-Teilchens, das von dem Modell zwingend gefordert wird, steht noch aus. Aufgrund der überwältigenden Fülle von Naturphänomenen, die von diesem Modell richtig beschrieben werden, zweifeln nur noch wenige Teilchenphysiker an der Existenz des Higgs, das man innerhalb der nächsten Jahre an neuen Hochenergiebeschleunigern zu entdecken hofft. Trotz oder gerade wegen des großen Erfolges des Standardmodells erfreut sich die Suche nach möglichen Abweichungen von seinen Vorhersagen großer Beliebtheit. In der Theorie werden bereits seit langem mögliche Erweiterungen des Standardmodells diskutiert, die von Experimenten entweder bestätigt oder widerlegt werden müssen.

Ein Schritt in diese Richtung war der Nachweis der endlichen Neutrinomasse, die mittlerweile unstrittig als Erklärung für die scheinbaren Abweichungen der atmosphärischen und solaren Neutrinoflüsse von den Vorhersagen anerkannt wird. Im Standardmodell wurde das Neutrino bisher als masselos angenommen, obwohl dies von keinem theoretischen Prinzip gefordert wird. Deshalb konnte die Neutrinomasse auch nachträglich noch in das Modell eingefügt werden. Sie ist aber dennoch ein ernst zu nehmender Hinweis auf eine notwendige Erweiterung des Modells. Weiterhin gibt es noch keine Erklärungen für die fast maximale Mischung zwischen den Familien, die bei den Neutrinos gefunden wurde. Ebensowenig versteht man, warum die Massen der Neutrinos so winzig sind, noch weiß man, ob es sich bei dem Neutrino um ein Majorana- oder ein Dirac-Teilchen handelt. All dies zeigt, dass in der Neutrinophysik ein erhebliches Potenzial für neue Entdeckungen und für ein tieferes Verständnis der fundamentalen Kräfte und Teilchen in der Natur steckt.

Aus experimenteller Sicht bedeutet Neutrinophysik immer geringe Ereignisraten. Insbesondere bei der Untersuchung niederenergetischer Neutrinos wird natürliche Radioaktivität zur Hauptuntergrundquelle. Gleiches gilt auch für andere Typen von Experimenten, die nach sehr seltenen, energiearmen Prozessen Ausschau halten. Als Beispiel sind hier die Experimente zur Suche nach dunkler Materie, die einen Großteil der Gesamtmasse des Universums ausmacht, und nach dem neutrinolosen Doppel- β -Zerfall zu nennen. Der letztgenannte Prozess bietet die einzige Möglichkeit zwischen der Dirac- oder der Majorananatur des Neutrinos zu unterscheiden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Suche nach seltenen Prozessen zunehmend an Bedeutung gewinnen und wichtige Beiträge zur Teilchen- und Astrophysik liefern wird.

Der Schlüssel zur erfolgreichen Durchführung solcher Experimente liegt in der sogenannten 'Low-Level-Physik'. Darunter versteht man die Kunst, geringste Spuren radioaktiver Verunreinigungen nachzuweisen und zu entfernen. Hochempfindliche Detektoren sowie ausgeklügelte

Methoden zur Probennahme und Probenaufbereitung sind dazu erforderlich. Im Mittelpunkt steht immer wieder die Bekämpfung der omnipräsenten Umgebungsradioaktivität, die primordialen, kosmogenen und anthropogenen Ursprungs sein kann.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Mess- und Reinigungsverfahren für natürliche Radionuklide zu entwickeln und bestehende Verfahren zu optimieren. Dabei sollte eine höhere Empfindlichkeit beziehungsweise ein größeres Reinigungspotenzial erreicht werden und die bestehenden Verfahren sollten vereinfacht werden, um sie einem größeren Anwendungsgebiet zugänglich zu machen. Die allgemeine Weiterentwicklung der Verfahren wurde dabei immer von aktuellen Erfordernissen der Sonnenneutrinoexperimente, an denen ich beteiligt war, angestoßen.

Im Rahmen des im Aufbau befindlichen Experimentes BOREXINO sind empfindliche Messmethoden für ^{222}Rn und ^{226}Ra in festen flüssigen und gasförmigen Proben notwendig. Desweiteren werden hochempfindliche Messmethoden für die Edelgase Argon und Krypton in Stickstoff benötigt. Sobald die Messmethoden einsetzbar sind, lassen Sie sich nutzen, um die Effizienz verschiedener Reinigungsverfahren zu testen. In BOREXINO wurde vorwiegend an Verfahren zur Entfernung von Edelgasverunreinigungen aus Stickstoff und von Radium aus Wasser gearbeitet. Schließlich habe ich noch einen Beitrag zu dem zukünftigen Neutrinoexperiment LENS geleistet: Hier wurde in einem frühen Stadium ein empfindliches Messverfahren für ^{235}U benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich erste Schritte zur Entwicklung eines solchen Verfahrens mit Hilfe der Beschleunigermassenspektrometrie unternommen.

Kapitel 1

Untergrund in Low-Level Experimenten

Die in dieser Arbeit entwickelten Mess- und Reinigungsverfahren wurden überwiegend aufgrund von konkreten Problemen und Fragestellungen in den Sonnenneutrino-Experimenten BOREXINO und LENS angestoßen. Deshalb soll in diesem Kapitel ein Überblick über die Untergrundproblematik in diesen Experimenten gegeben werden. Ich werde dabei mit einer allgemeinen Übersicht über mögliche Untergrundquellen beginnen und dann zu den individuellen Problemen des BOREXINO-Experimentes kommen. Hierbei werde ich nach einer kurzen Vorstellung des Experimentes vor allem den durch radioaktive Edelgasnuklide erzeugten Untergrund diskutieren, da dessen Bekämpfung die Hauptmotivation für die vorliegende Arbeit war. Schließlich werde ich kurz auf das LENS-Projekt und dessen Untergrundprobleme eingehen.

1.1 Allgemeine Betrachtungen

Die in der Natur vorhandenen Radionuklide lassen sich grob in drei Kategorien einteilen: Primordial vorhandene, anthropogen erzeugte und durch natürliche (meist kosmogene) Aktivierung erzeugte Radionuklide. Zur ersten Kategorie gehören die Ausgangskerne der drei natürlichen Zerfallsreihen ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th . Auf deren Zerfall folgt eine Reihe von Tochterzerfällen, die schließlich bei einem stabilen Bleiisotop enden. Daneben gibt es noch einige langlebige leichtere Kerne, die zu dieser Kategorie gehören, wie zum Beispiel ^{40}K . Da es sich hierbei um primordiale Materie handelt, sind Spuren dieser Nuklide in praktisch allen Stoffen vorhanden. Seit der Mensch in der Lage ist gezielt Atomkerne zu spalten, gelangen auch kurzlebige Spaltprodukte in die Natur, deren Lebensdauer aber lange genug ist, um sich anzusammeln. Typische Vertreter dieser Kategorie sind zum Beispiel ^{85}Kr und ^{137}Cs . Die dritte Kategorie, aktivierte Nuklide, können durch Kernreaktionen an allen Kernen entstehen. Insbesondere durch die kosmische Strahlung werden in praktisch allen Materialien Radionuklide erzeugt, die in Low-Level Experimenten zu störendem Untergrund führen. Deshalb ist es oft notwendig nach der Produktion solcher Materialien die Expositionszeit gegenüber der kosmischen Strahlung auf ein Minimum zu reduzieren, indem sie möglichst schnell zu einer unterirdisch gelegenen Lagerstätte gebracht werden.

Die natürlichen Radionuklide lassen sich auch nach der chemischen Form, in der sie vor-

	^{39}Ar	^{85}Kr	^{222}Rn
Produktion	$^{40}\text{Ar} (n,2n) ^{39}\text{Ar}$	Spaltung von ^{235}U	^{238}U -Reihe $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + \alpha$
Halbwertszeit	269 a	10,8 a	3,8 d
Aktivität in nicht-aktivem Gas	^{39}Ar in Argon 1,4 Bq/m ³	^{85}Kr in Krypton 1,4 MBq/m ³	keine stabilen Isotope
Aktivität in Luft	13 mBq/m ³	1,4 Bq/m ³ (steigend)	$\sim 10\text{-}100$ Bq/m ³ (ortsabhängig)

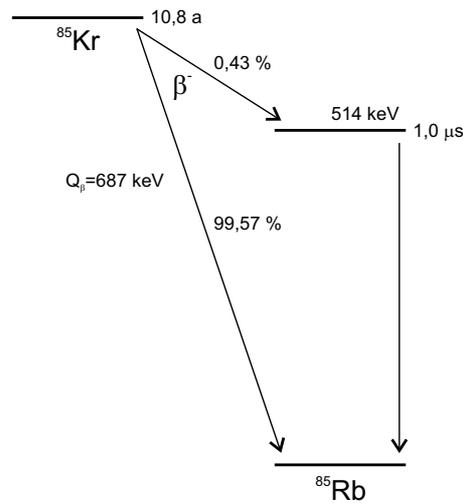
Tabelle 1.1: Häufigste Produktionsmechanismen, Halbwertszeiten und Aktivitäten der drei radioaktiven Edelgasnuklide ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn .

liegen, klassifizieren. Dabei stellt man fest, dass die Elemente aus den Uran- und Thoriumzerfallsreihen alle metallischen Charakter haben – mit Ausnahme des Edelgases Radon. Diese Überlegungen zeigen bereits, dass zur Untergrundvermeidung bei Low-Level Experimenten mindestens notwendig sein wird, Reinigungsverfahren für metallische Komponenten sowie für Edelgase zu entwickeln. Diese Arbeit wird sich überwiegend mit Edelgasverunreinigungen und entsprechenden Reinigungsverfahren beschäftigen.

Radioaktive Edelgasnuklide

Die drei häufigsten radioaktiven Edelgasnuklide in der Natur sind ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn . Andere Nuklide sind entweder zu kurzlebig oder werden nicht in hinreichend starkem Maße produziert. Helium und Neon haben überhaupt keine instabilen Nuklide, die länger als einige Sekunden leben. Bei Argon gibt es neben ^{39}Ar noch zwei relativ langlebige Nuklide (^{37}Ar ($t_H=35$ d) und ^{42}Ar ($t_H=33$ a)), bei Krypton neben ^{85}Kr noch eines (^{81}Kr ($t_H=2,3 \cdot 10^5$ a)). Das langlebigste Nuklid von Xenon ist ^{127}Xe (27 d). Obwohl kurzlebiger hat ^{133}Xe mit 5,3 Tagen Halbwertszeit eine gewisse Bedeutung, weil es zu den Isobaren gehört, die häufig bei der ^{235}U -Spaltung produziert werden. Schließlich gibt es neben ^{222}Rn aus der ^{238}U -Reihe auch noch die Radonnuklide der beiden anderen natürlichen Zerfallsreihen, ^{219}Rn und ^{220}Rn , die beide kürzer als eine Minute leben. Tabelle 1.1 fasst Produktion, Halbwertszeiten und Aktivitäten der drei häufigsten Edelgasnuklide zusammen.

Nicht alle Edelgase sind für alle Anwendungen gleich gefährlich und die Häufigkeiten sind nicht allein entscheidend. Wichtig ist natürlich auch der Zerfallsmodus und die Art der dabei freigesetzten Strahlung. Dabei nimmt Radon, das als einziges Edelgas Mitglied von radioaktiven Zerfallsreihen ist, eine Sonderstellung ein: Da es nämlich in jeder der drei Zerfallsreihen von einer Reihe von α , β - und γ -Strahlern gefolgt wird, stellt es praktisch für jedes Low-Level-Experiment eine Untergrundquelle dar. Dagegen sind die Nachfolger von ^{39}Ar und ^{85}Kr ^{39}K und ^{85}Rb , stabile Isotope, so dass jeweils nur die Strahlung von einem Zerfall auftritt. ^{39}Ar ist ein reiner β -Strahler mit einer Endpunktsenergie von 565 keV. ^{85}Kr hat dagegen auch einen Zerfallszweig, bei dem ein (verzögertes) γ -Quant emittiert wird (siehe Abbildung 1.1).

Abbildung 1.1: Die wichtigsten Zerfallskanäle von ^{85}Kr .

Edelgase gehen praktisch keine chemische Bindungen ein. Diese Tatsache ist für die Praxis in Low-Level Experimenten mit Vor- und Nachteilen verbunden. Vorteilhaft ist, dass Edelgase deshalb nicht fest in Materialgefüge eingebaut werden, wie es für andere Verunreinigungen der Fall sein kann. Damit sind sie leichter entfernbar. Gleiches gilt für Oberflächen, von denen sich adsorbierte Edelgase leichter entfernen lassen als metallische Komponenten, die eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen und nur durch aggressive Oberflächenbehandlungen wieder entfernt werden können. Andererseits sind Edelgase aufgrund ihrer Reaktionsträgheit nur schwer zurückhalten. Eng damit verknüpft ist die hohe Diffusionsfähigkeit insbesondere der leichtesten Edelgase. Diese wiederum führt dazu, dass Edelgase leichter als unedle Stoffe durch Dichtungen und Mikroleckagen hindurch gelangen und damit ein Kontaminationsproblem darstellen können.

Zur Entfernung von Edelgasen aus anderen Medien stehen im Wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung: Zum einen ist eine Reinigung über ihr Löslichkeitsverhalten möglich: Werden zwei Medien miteinander in Kontakt gebracht (zum Beispiel Stickstoff und Wasser), so stellt sich für darin gelöste Gase im Gleichgewicht ein charakteristisches Konzentrationsverhältnis ein. Zur Reinigung eines Mediums kann dieser Prozess genutzt werden, indem dafür gesorgt wird, dass das eine Medium eine deutlich geringere Konzentration des gelösten Gases aufweist, als das andere. Durch den Kontakt der beiden Medien wird dann die Verunreinigung von dem zuvor stärker kontaminierten Medium auf das zuvor sauberere übertragen. Die zweite Methode ist die Adsorption, deren Reinigungspotenzial in dem theoretischen Teil ausführlich behandelt werden wird.

1.2 Das Sonnenneutrino-Experiment BOREXINO

1.2.1 Motivation

Die Erforschung solarer Neutrinos wurde vor über 30 Jahren von Ray Davis (Nobelpreis 2002) gestartet, um den Mechanismus der Energieerzeugung in der Sonne zu untersuchen [Dav 68].

Das seit dieser Zeit mit verschiedenen Experimenten bei verschiedenen Energien beobachtete Defizit solarer Neutrinos auf der Erde kann widerspruchsfrei mit einer nicht-verschwindenden Ruhemasse und einer Mischung zwischen den Flavor- und Masseneigenzuständen der Neutrinos erklärt werden. Die damit verbundenen Neutrino-Oszillationen wurden im letzten Jahr durch die Entdeckung des kanadischen SNO-Experimentes bestätigt, welches zum ersten Mal direkt andere Neutrino-Flavor als Elektroneneutrinos unter den Sonnenneutrinos entdeckte [SNO 01]. Kürzlich wurden durch das japanische KamLAND-Experiment über einen Nachweis von Reaktor-Neutrinos auch die Oszillationsparameter (Mischungswinkel θ und Differenz der Massenquadrate $\Delta m^2 = m_2^2 - m_1^2$) auf den sogenannten Large Mixing Angle- oder LMA-Bereich eingeschränkt [Kam 03]. Damit scheint das seit vielen Jahren bestehende Sonnenneutrino-Problem gelöst zu sein. Allerdings werden die schärfsten Grenzen für die erlaubten Oszillationsparameter von denjenigen Sonnenneutrino-Experimenten geliefert, die die hochenergetische Komponente des Spektrums, die ^8B -Neutrinos, messen. Diese Neutrinos, die in einem Nebenzweig des solaren pp-Zyklus erzeugt werden, machen nur einen Anteil von 10^{-4} des Gesamtspektrums aus. Der bei weitem größere Anteil des Sonnenneutrinospektrums wird von Neutrinos mit Energien unterhalb von 1 MeV ausgemacht, die bisher nur mit radiochemischen Experimenten, das heißt nicht in Echtzeit und ohne Energieauflösung, nachgewiesen werden konnten. Gerade bei diesen niederenergetischen Neutrinos unterscheiden sich die Unterdrückungsraten für verschiedene Oszillationsszenarien am stärksten.

Das BOREXINO-Experiment, das sich kurz vor seiner Fertigstellung befindet, wird das erste Experiment sein, das in der Lage ist, solare sub-MeV-Neutrinos in Echtzeit zu messen. Genauer gesagt ist das Ziel die Untersuchung der monoenergetischen ^7Be -Neutrinos, die eine Energie von 862 keV haben und etwa 10 % des gesamten solaren Neutrinoflusses ausmachen. Die Bestimmung der Unterdrückung dieser Komponente des Sonnenneutrinospektrums sowie deren tägliche oder jahreszeitliche Schwankungen kann für sich alleine bereits viele mögliche Oszillationsszenarien unterscheiden und gegeneinander ausschließen. Damit wird eine unabhängige Überprüfung der zur Zeit favorisierten LMA-Lösung sowie eine weitere Einschränkung der erlaubten Oszillationsparameter möglich. Neben diesem primären Ziel können mit BOREXINO auch Antineutrinos aus der Erdkruste und von europäischen Kernreaktoren nachgewiesen werden. Außerdem wird der Detektor sensitiv auf galaktische Supernovae sein und die Möglichkeit bieten, nach dem magnetischen Moment des Neutrinos zu suchen. Schließlich wird daran gearbeitet den Detektor so zu gestalten, dass er auch einen weiteren monoenergetischen Zweig im Sonnenneutrinospektrum, die sogenannten pep-Neutrinos bei einer Energie von 1,4 MeV, nachweisen kann.

1.2.2 Aufbau und Funktionsweise des Detektors

Die Nachweisreaktion bei BOREXINO ist die elastische Neutrino-Elektron-Streuung. Zum Nachweis des gestreuten Elektrons, das von einem ^7Be -Neutrino eine maximale Energie von 660 keV erhalten kann, wird ein organischer Flüssigszintillator verwendet, der auch gleichzeitig die Targetelektronen zur Verfügung stellt. Es handelt sich um Pseudocumol (1,2,4-Trimethylbenzol) mit einem Zusatz von 1,5 g/l 2,5-Diphenyloxazol als Wellenlängen-Schieber. Der geringe Wirkungsquerschnitt der Neutrinos erfordert eine große Targetmasse. BOREXINO wird deshalb 300 Tonnen des Flüssigszintillators benutzen. Die wichtigste Anforderung, die zum Gelingen des Experimentes erfüllt werden muss, ist die radioaktive Reinheit. Da sich ein Neutrinoereignis nicht durch eine spezielle Signatur von Untergrundereignissen unterscheiden läßt, müssen alle

störenden Radionuklide sowie externe γ -Strahlung und Neutronen von den 300 Tonnen Szintillator ferngehalten werden. Daraus ergibt sich unmittelbar, dass ein solches Experiment nur in einem unterirdischen Labor aufgebaut werden kann, wo der Myonenfluss stark unterdrückt ist. Im Falle von BOREXINO ist dies das Gran Sasso-Untergundlabor in den italienischen Abruzzen mit einer Gesteinsabschirmung, die einer etwa 3500 Meter dicken Wasserschicht entspricht (englisch: 3500 meter water equivalent, 3500 m w.e.).

Zur Reduzierung des durch γ -Quanten und Neutronen induzierten externen Untergrundes wird eine hinreichend große Abschirmung des Szintillators benötigt. Bei BOREXINO wird das Konzept des „graded shielding“ angewendet. Das bedeutet, dass der Detektor in verschiedenen konzentrischen Schichten aufgebaut ist, wobei das Volumen jeder Schicht nach innen hin abnimmt und dafür die Reinheit zunimmt. Die 300 Tonnen Szintillator befinden sich in einem dünnen Ballon aus reinem und lichtdurchlässigem Nylon. Dieser Ballon hängt in der Mitte einer Edeltstahlkugel mit 13,7 Meter Durchmesser, an der 2200 Photomultiplier zum Detektieren des Szintillationslichtes angebracht sind. Der Raum zwischen dem Nylonballon und der Edeltstahlkugel wird ebenfalls mit Pseudocumol gefüllt, dem zur Vermeidung von Eigenszintillation ein Quencher (DMP) zugegeben wird. Eine zweite Nylonblase in diesem Bereich dient also Diffusionsblockade gegen das ^{222}Rn , das von den Photomultipliern emaniert wird. Nur die innersten 100 Tonnen des Szintillators werden zur Auswertung von Neutrinosignalen herangezogen („fiducial volume“). Damit bildet der Szintillator selbst die innerste Abschirmschicht, gefolgt von dem gequenchten Pseudocumol. Die gesamte Edeltstahlkugel steht wiederum in einem 3500 m^3 fassenden äußeren Tank, der mit hochreinem Wasser gefüllt ist. Abbildung 1.2 zeigt schematisch den Aufbau des Detektors, dessen Technik und wissenschaftliche Ziele im Detail in [BOR 02a] beschrieben sind.

1.2.3 Untergrund und Reinigungsverfahren

Die erwartete Ereignisrate bei BOREXINO liegt für das von den bisherigen Experimenten favorisierte Oszillationsszenario (LMA-Lösung) bei etwa 30 Ereignissen pro Tag in 100 Tonnen Flüssigszintillator. Dies beschränkt die erlaubte Untergrundrate in dem Detektor auf wenige Ereignisse pro Tag. Unter der Annahme von säkularem Gleichgewicht in den natürlichen Zerfallsreihen entspricht dies den Obergrenzen, die in Tabelle 1.2 angegeben sind. ^{14}C ist in die Moleküle des organischen Szintillators eingebaut und kann daher nicht entfernt werden. Deshalb muss jede Pseudocumollieferung auf ihren ^{14}C -Gehalt getestet werden. Alle anderen Verunreinigungen können im Prinzip durch geeignete Reinigungsprozeduren entfernt werden. Deren Effizienz und die Qualität des gereinigten Szintillators müssen jedoch getestet werden, bevor der BOREXINO-Detektor gefüllt werden kann. Um die genannten Testmessungen auf dem geforderten niedrigen Aktivitätslevel durchführen zu können, betreibt die BOREXINO-Kollaboration einen 4 Tonnen Testdetektor. Das Herzstück dieses Detektors, der den Namen „Counting Test Facility (CTF)“ trägt, ist wie bei BOREXINO ein Nylonballon, der den Szintillator enthält und der von 1000 Tonnen hochreinem Wasser abgeschirmt wird. 100 Photomultiplier beobachten das von Untergründereignissen erzeugte Szintillationslicht. Die CTF und die ersten mit ihr erhaltenen Ergebnisse sind in [BOR 98] beschrieben.

Zur Peripherie des BOREXINO-Experimentes gehören diverse Reinigungsanlagen für Flüssigkeiten und Gase. Höchste Priorität hat die Reinheit des Szintillators. Daher stehen für

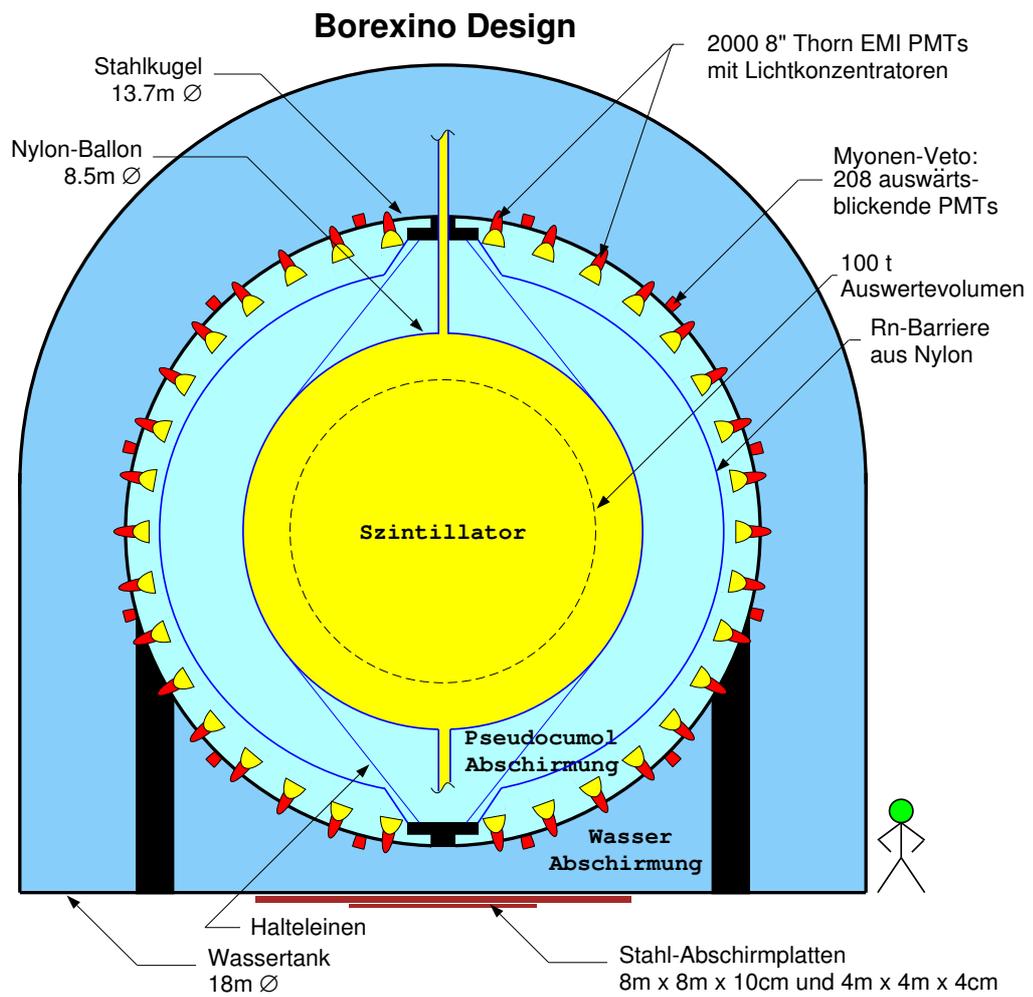


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau des BOREXINO-Detektors.

Nuklid	Zerfallsart	Energie	Halbwertszeit	erlaubte Konzentration
^{14}C	β	$\leq 156 \text{ keV}$	5730 a	$^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \leq 10^{-18}$
^{238}U -Reihe	α, β und γ -Zerfälle mit Energien bis 7,7 MeV		^{238}U : $4,5 \cdot 10^9 \text{ a}$	$\leq 10^{-16} \text{ g/g}$
^{232}Th -Reihe	α, β und γ -Zerfälle mit Energien bis 7,4 MeV		^{232}Th : $1,4 \cdot 10^{10} \text{ a}$	$\leq 10^{-16} \text{ g/g}$
^{40}K	EC, γ β	1,5 MeV $\leq 1,3 \text{ MeV}$	$1,3 \cdot 10^9 \text{ a}$	$^{nat}\text{K} \leq 10^{-14} \text{ g/g}$
^7Be	EC, γ	478 keV	53 d	$\leq 10^{-26} \text{ g/g}$
^{85}Kr	β γ	$\leq 687 \text{ keV}$ 514 keV	10,8 a	$^{nat}\text{Kr} \leq 4 \cdot 10^{-16} \text{ g/g}$
^{39}Ar	β	$\leq 565 \text{ keV}$	269 a	$^{nat}\text{Ar} \leq 10^{-10} \text{ g/g}$

Tabelle 1.2: Die erlaubten Obergrenzen an radioaktiven Verunreinigungen im BOREXINO-Szintillator.

ihn verschiedenen Reinigungsverfahren zur Verfügung, die je nach Bedarf miteinander kombiniert werden können. Es handelt sich dabei um Destillation, Wasserextraktion und Silikagel-Säulenreinigung für die metallischen Komponenten und um Stickstoff-Spülen für die gasförmigen Verunreinigungen. Auch für Wasser steht eine Reinigungsanlage zur Verfügung, die im Normalbetrieb kontinuierlich etwa $2 \text{ m}^3/\text{h}$ hochreines Wasser produziert. Schließlich muss auch der Stickstoff, der zum Spülen des Szintillators, als Blanket und für viele Trocknungsprozesse verwendet wird, von störenden gasförmigen Komponenten gereinigt werden. Im folgenden werde ich nur noch den Nachweis und die Entfernung störender Edelgaskomponenten näher diskutieren. Für eine detailliertere Beschreibung der anderen Untergrundnuklide und Verfahren zu ihrem Nachweis beziehungsweise ihrer Bekämpfung sei auf die zusammenfassende Darstellung in [BOR 02b] verwiesen.

1.2.4 Radioaktive Edelgasnuklide in BOREXINO

Der Beitrag von jedem der drei radioaktiven Edelgasnuklide ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn zum Gesamtuntergrund von BOREXINO soll nicht mehr als etwa ein Ereignis pro Tag betragen. Es besteht keine Möglichkeit, den reinen β -Strahler ^{39}Ar von einem Neutrinoereignis zu unterscheiden. Deswegen ist es unabdingbar den Argongehalt im Szintillator unter den in Tabelle 1.2 gegebenen Wert zu drücken. Dies setzt ein Messverfahren voraus, das in der Lage ist, diesen Gehalt im Szintillator zu überprüfen. Durch die relativ niedrige spezifische Aktivität von ^{39}Ar in natürlichem Argon ist die tolerierbare Argon-Konzentration relativ hoch und kann daher durch Massenspektrometrie gemessen werden. Die Situation für ^{85}Kr ist etwas anders.

Zwar ist auch ^{85}Kr ein β -Strahler mit einer ähnlichen Endpunktsenergie wie ^{39}Ar , doch es bevölkert bei seinem Zerfall in 0,43 % aller Fälle einen isomeren Zustand von Rubidium, der mit einer Halbwertszeit von etwa $1\ \mu\text{s}$ zerfällt (siehe Abbildung 1.1). Im BOREXINO-Detektor ist dieser Zerfall durch ein Doppelereignis mit räumlicher und zeitlicher Koinzidenz leicht nachweisbar. Damit bietet sich die Möglichkeit eine zu hohe ^{85}Kr -Konzentration im laufenden Experiment zu entdecken. Jedoch ist aufgrund des geringen Verzweigungsverhältnisses die Ereignisrate in diesem Zerfallskanal sehr gering, so dass die Statistik schlecht sein wird, wenn die geforderte Reinheit erreicht wird. Daher ist auch für ^{85}Kr ein Offline-Messverfahren notwendig, das in der Lage ist, den Szintillator auf die geforderte Reinheit hin zu überprüfen.

Für ^{222}Rn müssen gänzlich andere Betrachtungen angestellt werden. Aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von 3,8 Tagen kann sein Zerfall normalerweise abgewartet werden. Es muss dann nur dafür gesorgt werden, dass keine weiteren ^{222}Rn -Quellen in dem Detektor sind, das heißt die ^{222}Rn -Emanationsrate aller sich dort befindlicher Materialien muss geprüft und genügend niedrig sein und es darf nicht zu viel ^{226}Ra in dem Szintillator gelöst sein. Die ^{222}Rn -Emanation aller Materialien im inneren Detektor wurde ausführlich getestet [Rau 00, Rau 99]. Besonders gründlich wurde die Emanation des Nylons getestet. Durch eine geschickte Messtechnik gelang es die innere ^{226}Ra -Kontamination von der Oberflächenkontamination zu unterscheiden [Zuz 02, Zuz 03]. Die Ergebnisse dieser Messungen führten teilweise zu schwerwiegenden Änderungen bei den zum Aufbau des Detektors verwendeten Materialien.

Trotz der kurzen Halbwertszeit von ^{222}Rn darf während der Füllung des Detektors nicht zu viel davon in dem Szintillator sein. Das liegt daran, dass in der ^{222}Rn -Zerfallskette das langlebige ^{210}Pb mit 22,3 Jahren Halbwertszeit liegt. Dadurch wird mit jedem ^{222}Rn -Zerfall im Detektor der Langzeituntergrund etwas erhöht. Um dies zu vermeiden, muss auch dafür gesorgt werden, dass alle Lagertanks und Leitungen, mit denen der Szintillator nach seiner Reinigung in Kontakt kommt, wenig ^{222}Rn emanieren. Zu diesem Zweck wurden umfangreiche Messreihen durchgeführt, die in mehreren Veröffentlichungen dokumentiert sind [Buc 01, BOR 02b, Fre 03].

Anders als ^{39}Ar und ^{85}Kr kann ^{222}Rn auch effektiv im Detektor kontrolliert werden. Das liegt an der β - α -Koinzidenz der ^{222}Rn -Nachfolger ^{214}Bi und ^{214}Po im zeitlichen Abstand von $164\ \mu\text{s}$ (Halbwertszeit von ^{214}Po). Durch den Nachweis dieses charakteristischen Zerfalls wird indirekt nachgewiesen, dass einige der in diesem Bereich des Detektors nachgewiesenen Ereignisse zur ^{222}Rn -Kette und damit zum Untergrund gehören müssen. Sie können nachträglich statistisch subtrahiert werden. Durch dieses *Tagging* kann eine höhere permanente ^{222}Rn -Konzentration im Szintillator toleriert werden, als dies für ^{39}Ar und ^{85}Kr der Fall ist. Aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit kann die anfängliche ^{222}Rn -Konzentration sogar nochmals höher sein. Eine Übersicht über die ^{222}Rn -Problematik in BOREXINO ist in [Sim 01] gegeben.

Reinigungsverfahren für Edelgase

Die Flüssigkeiten (Szintillator und Wasser) werden in BOREXINO durch Spülen mit hochreinem Stickstoff von anderen Gasen gereinigt. Dazu stehen zwei Reinigungssäulen zur Verfügung, in denen die Flüssigkeit und der Stickstoff im Gegenstromverfahren aneinander vorbeiströmen. Zur Erhöhung der Effizienz sind in der Szintillator-Reinigungssäule Edelstahlpackungen mit einer großen Oberfläche, die eine bessere Mischung und damit einen besse-

Gas	Lösungsgleichgewicht λ [$\frac{\text{Ncm}^3}{\text{g}}$] bei Atmosphärendruck in					
	Benzol		Toluol		Xylol	
Helium	0,0198	(20 °C)	—		—	
Argon	0,242	(20 °C)	0,257	(19,9 °C)	—	
Krypton	0,783	(16,2 °C)	0,94	(20 °C)	0,89	(20 °C)
Radon	—		12,3	(20 °C)	—	
Stickstoff	0,119	(20 °C)	0,124	(20 °C)	0,124	(20 °C)
Sauerstoff	0,224	(20 °C)	0,134	(20 °C)	0,230	(20 °C)

Tabelle 1.3: Löslichkeiten einiger Gase in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Quelle: [Lan 62]).

ren Kontakt der beiden Medien gewährleisten. Die Säulen sind jeweils so ausgelegt, dass nach dem Spülprozess Gleichgewicht zwischen den Verunreinigungen im Stickstoff und in der Flüssigkeit herrscht. Dadurch wird die Reinheit der Flüssigkeit durch die Reinheit des Stickstoffs und durch das Löslichkeitsverhältnis der Verunreinigung zwischen dem Stickstoff und der Flüssigkeit bestimmt. Tabelle 1.3 gibt die Löslichkeiten einiger Gase in organischen Lösungsmitteln wieder. Die Löslichkeit in Pseudocumol ist nicht tabelliert. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sie aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zu Benzol, Toluol und Xylol nicht weit von den Löslichkeiten in diesen Flüssigkeiten abweicht. Mit Hilfe dieser Daten lassen sich die Obergrenzen aus Tabelle 1.2 für Verunreinigungen in Pseudocumol in Obergrenzen für die Verunreinigungen in Stickstoff umrechnen. Für Argon ergibt sich ein tolerierbares Level von etwa 0,36 ppm, während die Kryptonreinheit bei 0,16 ppt liegen muss.

Die letztlich erreichbare Reinheit in den Flüssigkeiten hängt also von der Reinheit ab, mit der Stickstoff herzustellen ist. Historisch wurde bei BOREXINO zuerst ^{222}Rn untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass einfach verdampfter Stickstoff nicht die notwendige Reinheit besitzt. Deshalb wurde eine Aktivkohle-Reinigungssäule (der Low Temperature Adsorber (LTA)) gebaut, die den Stickstoff noch verflüssigt reinigt. Die verwendete Aktivkohle *CarboAct* emittiert sehr wenig ^{222}Rn und rekontaminiert den Stickstoff daher nicht. Das Ergebnis ist im Bezug auf Radon hochreiner Stickstoff mit einer ^{222}Rn -Konzentration von weniger als $1 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$ [Heu 00]. Eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit war zu überprüfen, ob der LTA auch für Argon und Krypton eine genügend hohe Reinigungskapazität bietet. Es sei hier schon vorweggenommen, dass er das nicht tut. Damit ergibt sich als zweite Aufgabe die Suche nach geeigneten Reinigungsverfahren, die es erlauben den Stickstoff in der geforderten Reinheit zu produzieren. Da es nicht klar ist, ob Adsorption dazu das geeignete Verfahren ist, untersucht die BOREXINO-Kollaboration weitere Verfahren. Dazu gehören die Vakuum-Entgasung und die „Dampfreinigung“ die statt Stickstoff Wasserdampf zum Austreiben der Gase aus dem Szintillator benutzt. Dampf hat durch seine geringe Dichte eine im Vergleich zu flüssigem Wasser weitaus geringere Volumenkonzentration an Verunreinigungen und verspricht daher eine größere Reinigungseffizienz. Die Implementierung eines solchen Verfahrens in die bestehenden Reinigungsanlagen ist aber nicht einfach und das Verfahren muss erst getestet werden. Zudem erfordern auch andere Experimente Argon- und Krypton-freien Stickstoff. Daher habe ich in meiner Arbeit den Schwerpunkt auf die Stickstoffreinigung und nicht auf die Szintilla-

natürlicher Isotopenanteil : 12,7 %
Energieschwelle für Neutrinoeinfang : 301 keV
mittlere Lebensdauer des isomeren Zustands : 50 ns
Energie des verzögerten Gammaquants : 72 keV
erwartete pp-Neutrino-Ereignisrate (SSM) : 9,5/Jahr/Tonne ^{nat}Yb
erwartete ^7Be -Neutrino-Ereignisrate (SSM) : 8,8/Jahr/Tonne ^{nat}Yb

Tabelle 1.4: Die wichtigsten Eigenschaften von ^{176}Yb für die Verwendung als Targetnuklid zum Echtzeit-Nachweis niederenergetischer Sonnenneutrinos.

torreinigung gelegt.

1.3 Das LENS-Projekt – Reinheitsanforderungen

Der Nachweis der niederenergetischsten Sonnenneutrinos, der pp-Neutrinos, ist bisher nur mit den radiochemischen Gallium-Experimenten möglich. Das LENS-Projekt (LENS steht für Low Energy Neutrino Spectroscopy) hat das Ziel auch diesen Zweig des Sonnenneutrinospektrums energieaufgelöst und in Echtzeit zu erfassen. Daneben soll das Experiment eine komplementäre Information zu dem Ergebnis von BOREXINO liefern, denn es wäre in der Lage nur die Elektronneutrino-Komponente des solaren ^7Be -Neutrinoflusses zu messen. Ein Vergleich mit dem BOREXINO-Experiment, das sensitiv auf alle Flavor ist, erlaubt damit Rückschlüsse auf den Nicht-Elektronneutrinoanteil in dieser Linie. Der Wirkungsquerschnitt für Neutrinoreaktionen nimmt zu kleinen Energien hin ab, gleichzeitig nimmt die Zahl möglicher Untergrundquellen stark zu. Daher ist es notwendig, dass ein Neutrinoereignis eine charakteristische Signatur aufweist, um es aus der unvermeidbar hohen Untergrundrate herausfiltern zu können. Dazu bietet sich als Target ein Isotop an, das durch einen Neutrinoeinfang in einen isomeren Zustand angehoben wird. Die Abregung des isomeren Zustandes kann dann in zeitlicher und räumlicher Koinzidenz mit dem primären Ereignis betrachtet werden. So kann der Untergrund um mehrere Größenordnungen unterdrückt werden.

Kandidatentargets müssen neben einer hohen natürlichen Anreicherung einen großen Eingangswirkungsquerschnitt für Neutrinos sowie eine niedrige Energieschwelle haben. Zudem sollte die Lebensdauer des isomeren Zustandes nicht zu kurz sein, um den Nachweis zu erleichtern, aber auch nicht zu lange, da die Untergrundunterdrückung dann weniger effizient wird. Seit einigen Jahren wird als Target neben dem zuerst entdeckten ^{115}In [Rag 76] auch ^{176}Yb untersucht [Rag 97]. Die für den Neutrinonachweis relevanten Daten von ^{176}Yb sind in Tabelle 1.4 zusammengefasst. Die kurze Koinzidenzzeit sowie die niedrige Energie des emittierten Gammaquants stellen erhebliche Anforderungen an einen möglichen Detektor. Innerhalb der LENS-Kollaboration wurde ein mit Ytterbium beladener organischer Flüssigszintillator als Nachweismedium angestrebt. Das Beladen unpolarer organischer Flüssigkeiten mit Metallen ist dabei ein zentrales Problem, insbesondere wenn hohe Metallkonzentrationen erforderlich sind.

Eine weitere Herausforderung stellt die radioaktive Reinheit dar. Mögliche Untergrund-

quellen lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe stellen die zufälligen Koinzidenzen dar, das heißt zwei unabhängige Zerfälle, die zufällig mit den passenden Energien am selben Ort stattfinden und die Signatur eines Neutrinoeinfangs imitieren. Durch eine gute Energie- und Ortsauflösung kann der Anteil dieser zufälligen Koinzidenzen stark reduziert werden. Die Energieauflösung hängt vor allen von der Qualität des Szintillators ab, während die Ortsauflösung durch ein modulares Design des Detektors verbessert werden kann. Die weitaus gefährlichere Gruppe sind radioaktive Isotope, die ein Zerfallsschema besitzen, das der Neutrino-Signatur ähnlich ist. Für einen auf Ytterbium basierenden Detektor sind dies ^{235}U , ^{169}Yb und ^{176}Lu . ^{176}Lu hat im Grundzustand eine sehr lange Lebensdauer von $3,8 \cdot 10^{10}$ Jahren und ist daher noch primordial vorhanden. Es hat eine relative Isotopenhäufigkeit von 2,6 %. Da Lutetium wie Ytterbium zu den seltenen Erden gehört, verhalten sich die beiden Elemente chemisch sehr ähnlich und treten in der Natur normalerweise zusammen auf. Daher sind auch chemische Trennverfahren schwierig. ^{169}Yb hat eine Halbwertszeit von 32 Tagen und wird durch Neutroneneinfang am stabilen ^{168}Yb erzeugt, welches wiederum zu 0,13 % in natürlichem Ytterbium vorkommt. Eine Abschirmung gegen Neutronen und ein unterirdischer Messplatz, an dem der Myonenfluss und damit die durch Spallation erzeugten Neutronen hinreichend stark reduziert sind, hilft, diese Untergrundquelle zu minimieren. ^{235}U kommt als primordiales Isotop in Spuren in praktisch allen Materialien vor. Die eigentliche Gefahr geht von dem Nachfolger von ^{235}U , ^{231}Th , aus. ^{231}Th ist ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 25,5 Stunden. Mit einer Wahrscheinlichkeit von ~ 64 % wird bei diesem β -Zerfall ein isomere Zustand von ^{231}Pa (Protactinium) bevölkert, der eine Neutrinosignatur nachahmt. Abbildung 1.3 zeigt die Neutrinosignatur in ^{176}Yb sowie die Zerfallsschemata der drei die Signatur imitierenden Isotope. In dieser Arbeit habe ich mich mit dem ^{235}U -Problem beschäftigt, das ich deshalb hier näher diskutieren werde.

Das ^{235}U -Problem in ^{176}Yb -LENS

Der durch den Zerfall der ^{235}U -Tochter ^{231}Th bevölkerte isomere Zustand von ^{231}Pa hat eine Energie von 84 keV und eine mittlere Lebensdauer von 65 ns. Damit überlappt er fast vollständig mit den entsprechenden Parametern des isomeren Zustandes, der als Neutrinosignatur herangezogen wird ($E = 72$ keV, $\tau = 50$ ns). Die Schwellenenergie für einen Neutrinoeinfang an ^{176}Yb ist 301 keV. Dies bedeutet, dass pp-Neutrinos von der Sonne (Endpunktsenergie 420 keV) bei ihrem Einfang ein β -Teilchen mit 119 keV oder weniger erzeugen. Die maximale Energie des beim ^{231}Th entstehenden β -Teilchens ist 305 keV und somit stellen etwa 60 % aller ^{231}Th -Zerfälle einen ununterscheidbaren Untergrund für pp-Neutrinos dar. Die monoenergetischen ^7Be -Neutrinos erzeugen dagegen bei ihrem Einfang ein β -Teilchen mit einer Energie 561 keV. Daher lassen sich alle ^{231}Th -Ereignisse durch die Verwendung einer Energieschwelle diskriminieren. ^{235}U stellt für den reinen ^7Be -Nachweis also kein besonderes Untergrundproblem dar. In Anbetracht der oben genannten weiteren Untergrundkandidaten muss für den durch ^{235}U erzeugten Untergrund ein Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von mindestens 5:1 gefordert werden. Legt man einen hypothetischen Szintillator mit 10 % Ytterbiumbeladung zugrunde, so entspricht dies einer erlaubten ^{235}U -Konzentration von $3 \cdot 10^{-19}$ g/g oder einer Konzentration an natürlichem Uran von nicht mehr als $4 \cdot 10^{-17}$ g/g. Damit ergibt sich für die organische Phase im Szintillator eine Reinheitsanforderung von $\sim 10^{-17}$ g/g und für das Ytterbium von $\sim 10^{-16}$ g/g an natürlichem Uran.

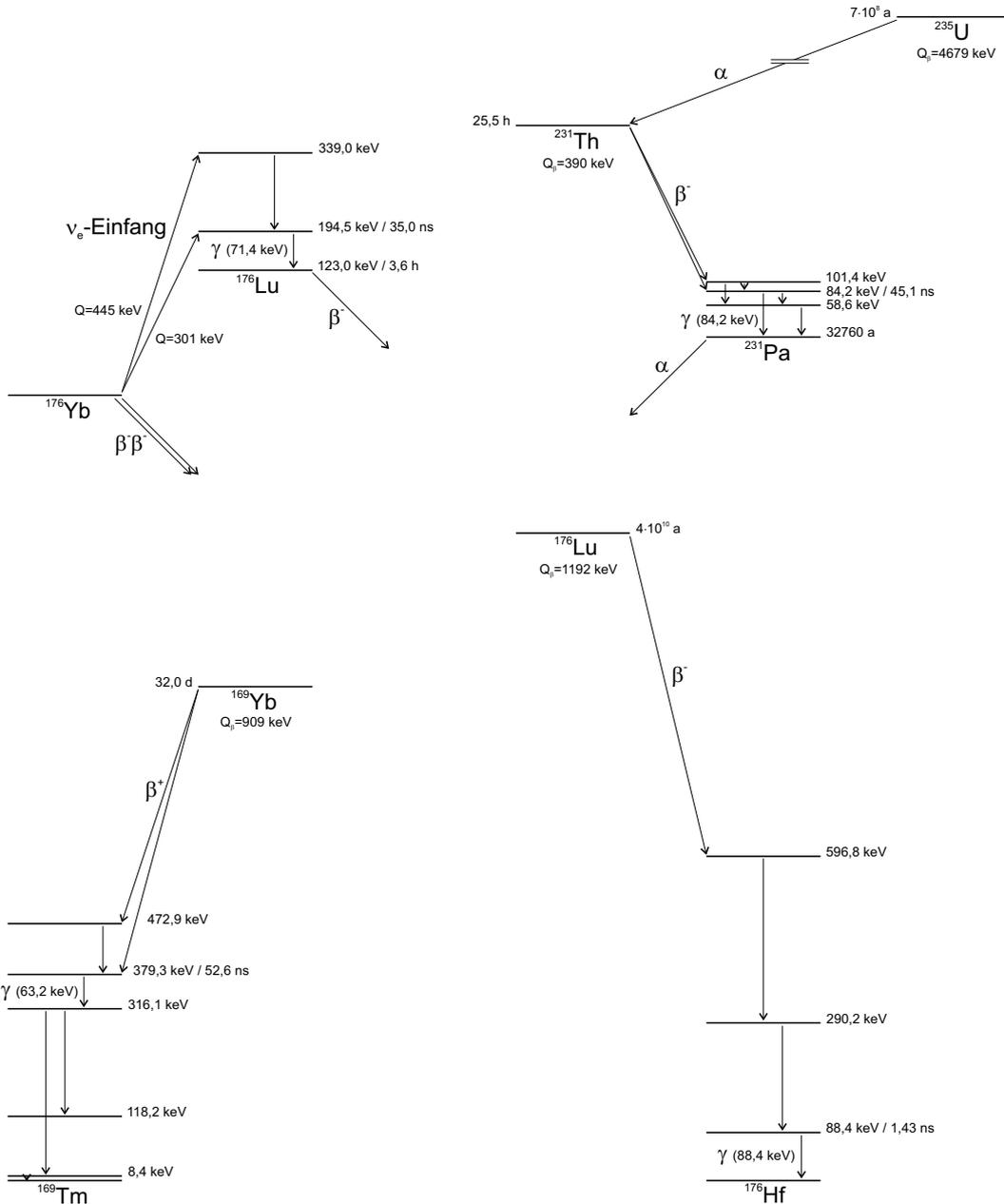


Abbildung 1.3: Die Signatur für den Neutrinoeinfang an ^{176}Yb und die drei Isotope ^{176}Lu , ^{169}Yb und ^{235}U , die diese Signatur bei ihrem Zerfall nachahmen. Gezeigt sind die wichtigsten Zerfallskanäle. Die relevanten isomeren Zustände sind mit den jeweiligen Halbwertszeiten beschriftet. Bei ihnen ist auch die Energie des emittierten γ -Quants aufgeführt.

Zur erreichbaren Uranreinheit in organischen Flüssigkeiten wurden im Rahmen von BOREXINO bereits Ergebnisse erzielt. Mittels Neutronenaktivierungsanalyse wurde gezeigt, dass der Urangehalt in einer 1,2-Dimethyl-4-(1-Phenylethyl)-Probe (kurz: PXE) unterhalb von 10^{-17} g/g lag [Hen 99]. Die besten Werte für Pseudocumol wurden mit der CTF (siehe Abschnitt 1.2.3) erhalten und liegen bei 10^{-16} g/g [BOR 98]. Diese Ergebnisse zeigen, dass organische Flüssigkeiten mit sehr kleinen Urankonzentrationen im Prinzip herstellbar sind. Allerdings muss beachtet werden, dass es sich bei BOREXINO um eine reine organische Phase handelt. Selbst wenn die organische und die metallische Phasen beide für sich genommen die geforderten Reinheitsanforderungen erfüllen, bringt der Prozess des Zusammenführens der beiden Phasen eine erneute Kontaminationsgefahr mit sich. Das ist insbesondere deshalb ein Problem, weil Reinigungsverfahren für organische Flüssigkeiten nicht oder nur eingeschränkt auf metallbeladene organische Flüssigkeiten übertragen werden können. Daher müssen entweder neue Reinigungsverfahren entwickelt werden oder das Zusammenführen muss kontaminationsfrei durchgeführt werden. Beide Alternativen sind in der Praxis schwierig umzusetzen. Mit Ytterbium sind bezüglich so hoher Reinheitsanforderungen noch keine Erfahrungen gemacht worden. In dieser Arbeit habe ich erste Schritte zur Entwicklung eines hochempfindlichen Messverfahren für Uran in Ytterbium gemacht. Sie können als Ausgangspunkt für weitere Entwicklungen dienen und werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Adsorption von Gasen an Oberflächen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Trenn- und Reinigungsverfahren angewandt, die auf der Adsorption von Gasen an Oberflächen beruhen. Daher werden in diesem Kapitel die relevanten theoretischen Grundlagen dargestellt. Nach einer kurzen Einführung und einigen Begriffsdefinitionen werden einige klassische Modelle für Gleichgewichtsisothermen der Adsorption beschrieben. Dabei werden zunächst nur Einzelkomponentensysteme diskutiert und ich werde mich auf sehr kleine Partialdrücke beschränken, da dies der für die in dieser Arbeit behandelten Aufgabenstellungen hauptsächlich interessante Bereich ist. Da die verwendeten Adsorbentien meist eine sehr hohe Porosität besitzen, werden im weiteren die Einflüsse der Poren auf die Adsorption behandelt. Als quantitatives Beispiel wird die Adsorption an Aktivkohle diskutiert. Schließlich soll auch auf die Problematik von Mehrkomponentensystemen eingegangen werden.

2.1.1 Grundbegriffe der Adsorption

Unter Adsorption versteht man im Allgemeinen das Anlagern von Gasen (oder Flüssigkeiten) an Oberflächen von Festkörpern. Beim umgekehrten Vorgang spricht man von Desorption. Abbildung 2.1 veranschaulicht einige weitere Grundbegriffe. Der Festkörper, an den sich etwas anlagert, wird Adsorbens genannt, während der Stoff, der sich anlagert, das Adsorptiv genannt wird. Hat sich das Adsorptiv angelagert, bildet es auf der Oberfläche des Adsorbens ein Adsorbat. Die Adsorption ist normalerweise ein exothermer Prozess. Anhand der Enthalpie der Adsorption unterscheidet man, ob es sich um Physisorption oder Chemisorption handelt. Bei der Physisorption wird die Bindung des Adsorbats an das Adsorbens nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte hergestellt. Die Enthalpie beträgt gewöhnlich weniger als 25 kJ/mol. Dagegen bildet sich bei der Chemisorption eine chemische Bindung aus und die Reaktionsenthalpie beträgt gewöhnlich mehr als 40 kJ/mol. Abhängig von der Oberfläche des Adsorbens kann das Adsorptiv sich an verschiedenen Stellen anlagern, die sich energetisch unterscheiden können. Die Unterschiede sind dabei oft gering, so dass sich das Adsorbat relativ ungestört auf der Oberfläche bewegen kann. Dies gilt nicht mehr bei porösen Medien, vor allem bei solchen, bei denen die Poren molekulare Ausdehnung haben, da dann das Adsorbat in den einzelnen Poren festgehalten wird. Der wichtigste Zusammenhang bei der Adsorption ist der Zusammenhang zwischen dem Partialdruck p des Adsorptivs und dem Bedeckungsgrades θ . Die Vorhersage der Isothermen $p(\theta)$ für verschiedene Temperaturen T ist die Aufgabe

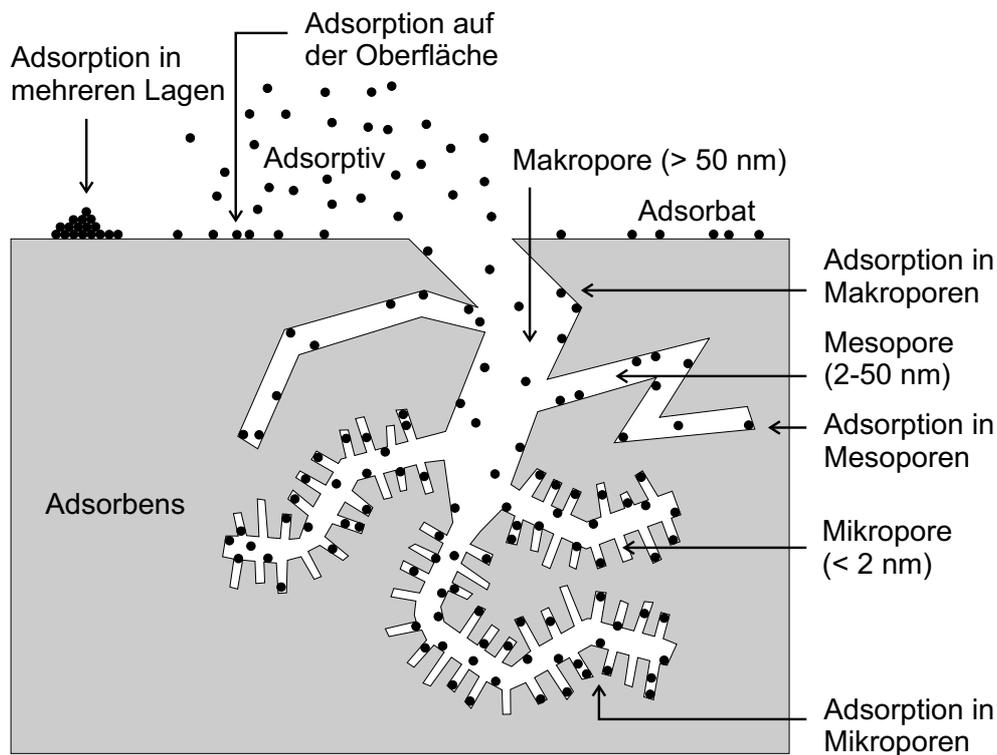


Abbildung 2.1: Einige Grundbegriffe der Adsorption an porösen Festkörpern. Die verwendeten Begriffe werden im Text genauer erläutert.

der theoretischen Beschreibung der Adsorption.

2.1.2 Die Langmuir-Isothermen

Eines der grundlegendsten Modelle für Isothermen leitete Langmuir im Jahre 1918 ab [Lan 18]. Trotz der einfachen Annahmen, von denen es ausgeht, bildet es bis heute die Grundlage für viele Adsorptionsmodelle und soll deshalb am Anfang behandelt werden. Die Annahmen für sein Modell lauten:

- 1 : Die Oberfläche des Adsorbens ist ideal glatt, das heißt energetisch homogen
- 2 : Jedes adsorbierte Teilchen besetzt genau einen Adsorptionsplatz
- 3 : Adsorbierte Teilchen bleiben an ihren Plätzen verankert
- 4 : Besetzte benachbarte Plätze beeinflussen die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht
- 5 : Das Adsorbat bildet höchstens eine Monoadsorptionslage aus.

Der Bedeckungsgrad θ ist definiert als das Verhältnis der besetzten Adsorptionsplätze n zur Gesamtzahl der vorhandenen Adsorptionsplätze n_{max} . Mit Annahme 5 folgt daraus:

$$\theta = \frac{n}{n_{max}} = \frac{n}{n_{mono}} \quad (2.1)$$

wobei n_{mono} die maximal mögliche Zahl an zu besetzenden Plätzen in einer Monolage ist. Die Zahl der pro Zeiteinheit adsorbierten Teilchen ist proportional zur Rate \mathcal{R} der auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen. Diese Beziehung lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie für ein ideales Gas herleiten und lautet ($m = \text{Molekulargewicht des Adsorptivs}$)

$$\mathcal{R} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot RT}} \quad (\text{Hertz - Knudsen - Formel}) \quad (2.2)$$

Aus Annahme 2 folgt, dass nur freie Plätze besetzt werden können. Daher ist die Adsorptionsrate auch proportional zur Zahl der unbesetzten Plätze, also zu $(1 - \theta)$. Mit der Proportionalitätskonstanten k_{Ads} folgt:

$$\frac{dN_{ads}}{dt} = k_{Ads} \cdot \mathcal{R} \cdot (1 - \theta) \quad (2.3)$$

Die Desorptionsrate ist bei konstanter Temperatur nur proportional zur Zahl der bereits adsorbierten Teilchen, also zum Bedeckungsgrad θ :

$$\frac{dN_{Des}}{dt} = k_{Des} \cdot \theta \quad (2.4)$$

Im Gleichgewicht sind Adsorptions- und Desorptionsrate gleich und man erhält durch Gleichsetzen von (2.3) und (2.4) den Ausdruck für die Langmuir-Isothermen:

$$\theta = \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p} \quad (2.5)$$

$$\text{mit } K_L = \frac{k_{Ads}}{k_{Des}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot RT}} \quad (\text{Langmuir - Konstante}) \quad (2.6)$$

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Langmuir-Isothermen. Wie man auch aus Formel (2.5) entnehmen kann, strebt der Besetzungsgrad θ für $p \rightarrow \infty$ gegen 1. Das entspricht der Erwartung, denn bei sehr hohem Druck wird das vorhandene Gas gezwungen alle zugänglichen Adsorptionsplätze einzunehmen. Bei sehr kleinem Druck ($K_L \cdot p \ll 1$) ist θ dagegen eine lineare Funktion von p . Das bedeutet, dass die Zahl n der Gasteilchen, die adsorbiert sind, proportional zum Partialdruck p des Gases ist. Die Proportionalitätskonstante H heißt in diesem Falle in Anlehnung an das Henrysche Gesetz aus der Theorie der Löslichkeiten Henry-Konstante:

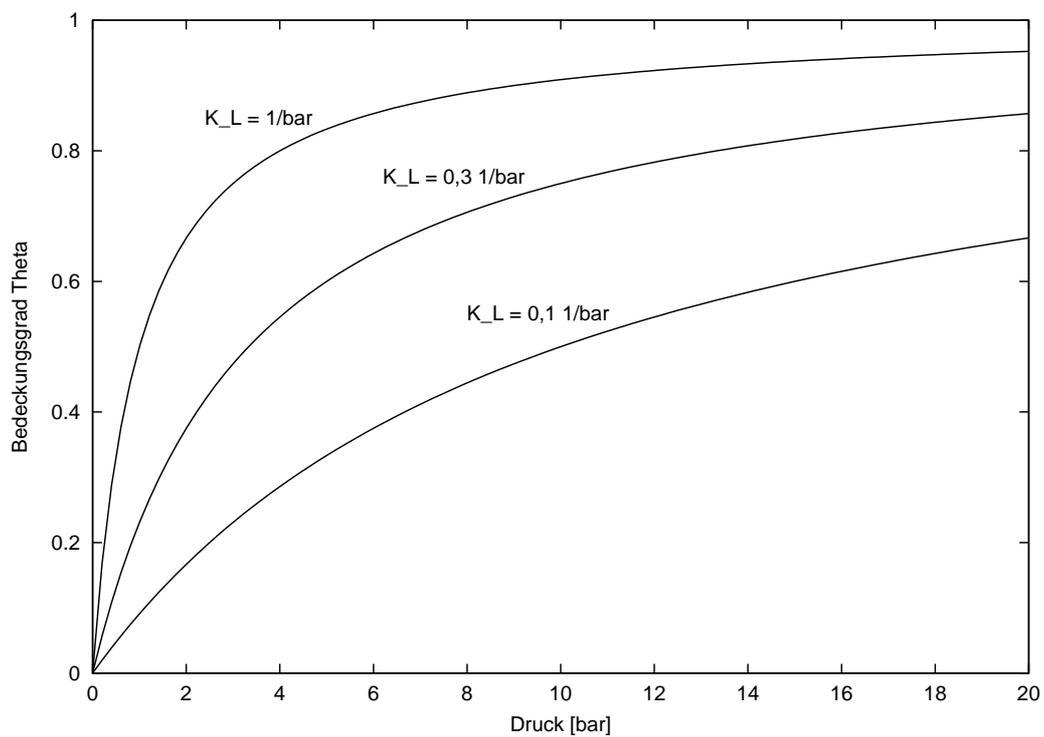


Abbildung 2.2: Der Verlauf der Langmuir-Isothermen für drei verschiedene Langmuir-Konstanten K_L . Der näherungsweise lineare Verlauf bei niedrigem Druck geht in eine Sättigung über, wenn die Monolage bei höherem Druck fast vollständig besetzt wird.

$$n = n_{mono} \cdot \theta = n_{mono} \cdot \frac{K_L \cdot p}{1 + K_L \cdot p} \xrightarrow{K_L \cdot p \ll 1} H \cdot p \quad (2.7)$$

$$\text{mit } H = n_{mono} \cdot K_L \quad (\text{Henry - Konstante}) \quad (2.8)$$

2.1.3 Die BET-Isothermen

Eine wichtige Verallgemeinerung der Langmuir-Isothermen stellen die BET-Isothermen dar, die 1938 von Brunauer, Emmet und Teller (BET) hergeleitet wurden [Bru 38]. Die Autoren gehen von den gleichen Annahmen wie Langmuir aus, beschränken die Adsorption jedoch nicht auf eine Monoadsorptionslage, sondern lassen Mehrschichtadsorption zu. Das Adsorbat wird dabei als Flüssigkeit betrachtet und die Adsorptionsenthalpie jeder weiteren Schicht gleicht gerade die Verflüssigungswärme aus. Für genauere Erläuterungen sei auf den Originalartikel verwiesen. Die BET-Isothermen haben die Form:

$$\theta = \frac{n}{n_{mono}} = \frac{K_{BET} \cdot \frac{p}{p^*}}{\left(1 - \frac{p}{p^*}\right) \cdot \left[1 - \left(1 - K_{BET}\right) \cdot \frac{p}{p^*}\right]} \quad (2.9)$$

p^* ist dabei der Dampfdruck der „Adsorbatflüssigkeit“ von mehr als einer Monolage Dicke und K_{BET} ist die BET-Konstante. Abbildung 2.3 zeigt den typischen Verlauf der BET-Isothermen für drei Werte von K_{BET} . Wie zu erwarten war, ist θ für große Drücke nicht nach oben beschränkt, da in diesem Fall immer weitere Adsorbatlagen aufeinander geschichtet werden. Für sehr kleine Partialdrücke sind viele Plätze in der untersten Monolage frei. Damit wird die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Lagen übereinander besetzt werden verschwindend gering und die BET-Isothermen gehen wie auch die Langmuir-Isothermen in den linearen Henry-Bereich über. Die Henry-Konstante lautet dabei:

$$H = \frac{K_{BET} \cdot n_{mono}}{p^*} \quad (2.10)$$

Die BET-Isothermen haben eine wichtige praktische Anwendung in der Porosimetrie. Sie werden zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen hochporöser Feststoffe herangezogen. Durch Anpassen von experimentell erhaltenen Adsorptionsdaten an die BET-Isothermen lässt sich neben K_{BET} auch n_{mono} bestimmen, das heißt die Zahl der freien Adsorptionsplätze in einer Monolage. Kennt man die Fläche, die von einem adsorbierten Gasteilchen eingenommen wird, kann daraus die spezifische BET-Fläche berechnet werden. In der Praxis wird die Messung meist mit Stickstoff bei 77 Kelvin im relativen Druckbereich von 0,05 bis 0,3 durchgeführt. Für die von einem adsorbierten Stickstoffmolekül eingenommene Fläche wird dabei $0,16 \text{ nm}^2$ angenommen.

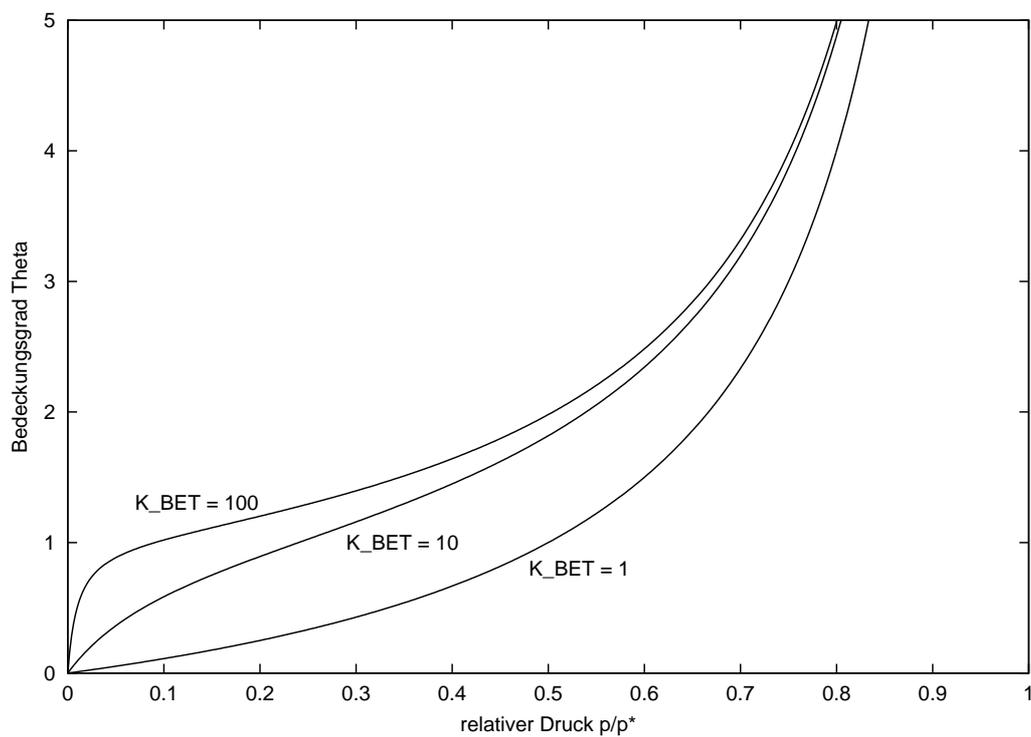


Abbildung 2.3: Der Verlauf der BET-Isothermen für drei verschiedene BET-Konstanten K_{BET} . Im Gegensatz zu den Langmuir-Isothermen gibt es bei den BET-Isothermen keine Sättigung, da immer neue Adsorptionslagen besetzt werden können.

2.1.4 Das Leerstellen-Lösungsmodell

Als letztes Modell für Isothermen soll nun das sogenannte Leerstellen-Lösungsmodell diskutiert werden [Suw 80a]. Der Ansatz ist dabei grundlegend anders, als bei den ersten beiden hier vorgestellten Modellen. Die zugrundeliegende Idee ist, dass der Vorgang der Adsorption beschrieben wird durch eine Lösung des Adsorptivs in einem hypothetischen Lösungsmittel. Das Lösungsmittel besteht dabei aus Leerstellen, kleinen Vakuumeinheiten, die einen Platz ausfüllen, der von einem Adsorptivteilchen eingenommen werden kann. Das Adsorptionsgleichgewicht wird mit diesem Ansatz als thermodynamisches Lösungsgleichgewicht in einem binären System (Adsorptiv und Leerstellen) beschrieben. Die Struktur der Oberfläche geht dabei als zusätzlicher Potenzialterm in die Gleichgewichtsformeln ein. Da in dieses Modell keine a priori-Annahmen über die verfügbaren Adsorptionsplätze eingehen, kann eine größere Allgemeingültigkeit erwartet werden. Insbesondere kann das Modell zur Beschreibung der Adsorption an porösen Adsorbenten herangezogen werden, bei denen sich die einzelnen Adsorptionsplätze energetisch stark unterscheiden können. Dabei kann auf die Behandlung komplizierter molekularer Details verzichtet werden, da nur thermodynamische Eigenschaften der beteiligten Stoffe in die Theorie eingehen. Schließlich ist auch die Übertragung des Modells auf binäre Adsorptionsprobleme, wie sie in Rahmen dieser Arbeit vorhanden sind, möglich. In diesem Fall wird das Lösungsgleichgewicht eines ternären Systems (Adsorptiv 1 und 2 und Leerstellen) betrachtet, wobei sich die experimentell anzupassenden Parameter aus den Einzelkomponenten-Isothermen gewinnen lassen (siehe [Suw 80b] und Abschnitt 2.1.6).

Ausgangspunkt des Leerstellen-Lösungsmodells ist das chemische Potenzial, das in der Gasphase sowie in der Oberflächenphase sowohl für das Adsorptiv als auch für die Leerstellen aufgestellt wird. Nach [Luc 76] ist das chemische Potenzial einer Komponente in der Oberflächenphase durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \cdot \ln(\gamma_i^s x_i^s) + \pi \bar{a}_i \quad (2.11)$$

Der obere Index s (surface) deutet an, dass es sich um eine Oberflächengröße handelt und 0 bezeichnet die entsprechende Größe bei Standardbedingungen. x_i^s ist der Molenbruch der Komponente i in der Oberflächenphase und der Aktivitätskoeffizient γ_i^s berücksichtigt die Abweichung vom idealen Verhalten. Der Einfluss der Oberflächenenergie ist durch den letzten Term in Gleichung (2.11) gegeben. Er kann als Produkt aus einem Druck π und der partiellen molaren Fläche $\bar{a}_i = A_i/n_i^s$ des Adsorbats i geschrieben werden (A_i ist dabei der Teil der Gesamtfläche A des Adsorbens, der von der Komponente i besetzt ist und n_i^s ist die Zahl der Mole des Adsorbats i auf A_i). Für die Gasphase verschwindet der letzte Ausdruck und man erhält folgende Gleichung für das chemische Potenzial:

$$\mu_i^g = \mu_i^{0g} + RT \cdot \ln(\gamma_i^g x_i^g) \quad (2.12)$$

Im chemischen Gleichgewicht gilt $\mu_i^s = \mu_i^g$. Nun soll der Spezialfall eines reinen Lösungsmittels betrachtet werden, das mit dem Index 2 bezeichnet werden soll. Für ein reines Lösungsmittel gilt $x_2^s = x_2^g = 1$ und $\gamma_2^s = \gamma_2^g = 1$. Außerdem ist $\pi = 0$, so dass in diesem Fall folgt: $\mu_2^{0g} = \mu_2^{0s}$. Nun wird argumentiert, dass die Leerstellen-Lösung in der Gasphase immer stark verdünnt ist ($x_2^g \simeq 1$, $\gamma_2^g \simeq 1$). Für stark verdünnte Lösungen bleibt auch die Relation $\mu_2^{0g} = \mu_2^{0s}$ annähernd gültig. Damit folgt aus dem Gleichsetzen von Gleichung (2.11) mit Gleichung (2.12) folgender Ausdruck:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{a}_2} \cdot \ln(\gamma_2^s x_2^s) \quad (2.13)$$

Um nun noch einen Zusammenhang zum Partialdruck herzustellen, verwendet man die Gibbssche Adsorptionsregel für Gasadsorption an einem Festkörper. Sie lautet [Moo 76]:

$$RT \cdot d(\ln(p)) = \frac{A}{n_1^s} d\pi \quad (2.14)$$

Der entscheidende Punkt in dem beschriebenen Modell ist nun die „trennende Oberfläche“ zwischen dem Adsorbat und der Gasphase sinnvoll zu definieren, denn zunächst bleibt noch offen bis wohin die Leerstellen der Oberflächenphase reichen. In [Suw 80a] wählen die Autoren diese Trennfläche so, dass die partiellen molaren Flächen \bar{a}_i der beiden Komponenten einander gleich und gleich einer Konstanten sind. Die Konstante soll dabei gleich dem Reziproken der maximal möglichen Oberflächenkonzentration des Adsorbats $\Gamma_1^\infty \equiv n_1^{s,\infty}/A = \text{const.}$ sein.

$$\bar{a}_1 = \bar{a}_2 = \frac{1}{\Gamma_1^\infty} \equiv a_1^\infty = \text{const.} \quad (2.15)$$

Um die sich aus dieser Definition der Trennfläche ergebende Relation (2.15) weiterzuverwenden, wird der einfache Zusammenhang zwischen den partiellen molaren Flächen \bar{a}_i und der Gesamtfläche A des Adsorbens betrachtet. Es gilt $\sum_i (\bar{a}_i n_i^s) = A$. Γ_i wird in Analogie zu Γ_1^∞ als $\Gamma_i \equiv n_i^s/A$ definiert. Damit kann man die Bedingung auch umschreiben als $\sum_i (\bar{a}_i \Gamma_i^s) = 1$. Mit Gleichung (2.15) folgt daraus:

$$\bar{a}_1 \cdot \Gamma_1 + \bar{a}_2 \cdot \Gamma_2 = a_1^\infty \cdot (\Gamma_1 + \Gamma_2) = 1 \quad (2.16)$$

$$\Leftrightarrow \Gamma_1 + \Gamma_2 = \frac{1}{a_1^\infty} = \Gamma_1^\infty \quad (2.17)$$

Dieser Ausdruck erlaubt es, die Molfraktion x_i^s einer Komponente i mit dem Bedeckungsgrad θ in Verbindung zu bringen. Es gilt:

$$x_i^s \equiv \frac{\Gamma_i}{\sum_i \Gamma_i} \stackrel{(2.17)}{=} \frac{\Gamma_i}{\Gamma_1^\infty} = \frac{n_i^s}{n_1^{s,\infty}} \quad (2.18)$$

und folglich

$$x_1^s = \frac{n_1^s}{n_1^{s,\infty}} = \theta \quad (2.19)$$

$$x_2^s = \frac{n_2^s}{n_1^{s,\infty}} = \frac{1 - n_1^s}{n_1^{s,\infty}} = 1 - \theta \quad (2.20)$$

Um eine Adsorptionsisotherme $\theta(p)$ herzuleiten, fehlt jetzt nur noch ein Modell für den Aktivitätskoeffizienten γ_i^s . Die Autoren in [Suw 80a] schlagen dazu zwei Gleichungen vor, die einen Zusammenhang zwischen γ_2^s und x_2^s herstellen. Die erste Gleichung (Margules Gleichung) kommt mit einem weiteren Parameter aus und resultiert in einer einfachen Isothermen mit beschränkter Anwendbarkeit. Sie wird aus diesem Grund hier nicht diskutiert. Größere Bedeutung für die spätere Anwendung in dieser Arbeit hat der zweite Vorschlag, der auf der zweiparametrischen Wilson-Gleichung beruht. Der entsprechende Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten mit den beiden Wilson-Parametern Λ_{12} und Λ_{21} lautet:

$$\ln(\gamma_2^s) = -\ln(x_2^s + \Lambda_{12} \cdot x_1^s) - x_1^s \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1^s + \Lambda_{12} \cdot x_2^s} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2^s + \Lambda_{21} \cdot x_1^s} \right) \quad (2.21)$$

Die Isotherme lässt sich nun durch Einsetzen der Gleichungen (2.13) und (2.21) in Gleichung (2.14) und Benutzung der Relationen (2.19) und (2.20) über eine Intergration herleiten. Das Ergebnis lautet:

$$p = \left(\frac{n_1^{s,\infty}}{H} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right) \cdot \left(\Lambda_{12} \cdot \frac{1-k_{21}}{\Lambda_{12}+k_{12}} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Lambda_{21} \cdot k_{21}}{1-k_{21}} - \frac{k_{12}}{\Lambda_{12}+k_{12}} \right) \quad (2.22)$$

wobei $k_{ij} = (1 - \Lambda_{ij}) \cdot \theta$

Die Integrationskonstante H ist dabei identisch mit der Henry-Konstanten. Die Isotherme des Leerstellen-Lösungsmodells hat damit also 4 anzupassende Parameter: $n_1^{s,\infty}$, H , Λ_{12} und Λ_{21} . Im allgemeinen Fall sind diese Parameter alle temperaturabhängig. In der Praxis stellt sich aber heraus, dass $n_1^{s,\infty}$ fast temperaturunabhängig ist und deshalb für ein bestimmtes Adsorptiv-Adsorbens-System als konstant angenommen werden kann. Die Temperaturabhängigkeit der anderen Konstanten wurde ebenfalls von [Suw 80a] untersucht. Dabei ergibt sich folgender Zusammenhang für $H(T)$:

$$H(T) = H_0 \cdot \exp \frac{-q_{st}^0}{RT} \quad (2.23)$$

Der neu eingeführte Parameter q_{st}^0 ist die isostere Adsorptionswärme, die entweder aus theoretischen Betrachtungen errechnet oder als weiterer freier Parameter behandelt werden kann. Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten Λ_{ij} der Wilson-Gleichung wird von den Autoren empirisch bestimmt. In Abschnitt 2.1.6 werde ich im Rahmen der Behandlung der Adsorption von mehrkomponentigen Systemen nochmals auf dieses Problem eingehen.

2.1.5 Vorhersage von Henry-Konstanten

Wie die drei verschiedenen diskutierten Modelle zeigen, liegt für niedrige Drücke immer ein linearer Zusammenhang zwischen dem Druck p und der Zahl der adsorbierten Teilchen n vor (Henry-Bereich):

$$n = H \cdot p \quad (p \rightarrow 0) \quad (2.24)$$

$H = \text{Henry - Konstante}$

Adsorptionsisothermen, die sich durch Gleichung (2.24) beschreiben lassen, werden als Henry-Isothermen bezeichnet. Der einzige Parameter ist die temperaturabhängige Henry-Konstante. Die Henry-Isothermen haben für die vorliegende Arbeit eine wichtige Bedeutung, da die zu adsorbierenden Verunreinigungen im Bereich der Low-Level-Physik meist nur in verschwindend kleiner Konzentration vorliegen und ihr Partialdruck damit fast immer sehr klein ist. Daher wird in diesem Kapitel aufgezeigt, wie eine quantitative Vorhersage von Henry-Konstanten für bestimmte Adsorptiv-Adsorbens-Systeme erreicht werden kann. Dazu soll zunächst ein Zusammenhang zwischen der Henry-Konstanten und dem Potenzial, das ein

Adsorbateilchen spürt, wenn es sich dem Adsorbens nähert, hergeleitet werden. Die Form des Potentials kann auf verschiedene Arten angesetzt werden. Daraus ergeben sich dann verschiedene Modelle, von denen hier zwei vorgestellt werden. Der Formalismus wird zunächst am Beispiel von Graphit für energetisch homogene Oberflächen entwickelt und dann auf reale, das heißt heterogene Oberflächen (zum Beispiel Aktivkohle) übertragen. Dabei zeigt sich die besondere Bedeutung der Porenstruktur für die Adsorption.

Ausgangspunkt für die Betrachtungen ist wieder das chemische Potenzial im Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der adsorbierten Phase. Wegen der starken Verdünnung im Henry-Bereich kann in der Gasphase ideales Verhalten angenommen werden. Es gilt:

$$\mu^g = \mu^{\circ,g} + RT \cdot \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \quad (2.25)$$

Die adsorbierte Phase soll sich bezüglich der Wechselwirkung der Adsorbateilchen untereinander wie ein ideales Gas verhalten. Die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Adsorbens und dem Adsorbat wird dagegen durch einen zusätzlichen Potenzialterm ϕ beschrieben. Zusätzlich muss der Druck in der adsorbierten Phase angeglichen werden, da das Adsorbat durch die Anziehungskraft des Adsorbens einen höheren Druck erfährt. Wird in einem spezifischen Volumenelement der Adsorbatschicht dV^s die Zahl der Teilchen um dn erhöht, so steigt der Druck in dieser Schicht um $RT \cdot dn/dV^s$ an (Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen können wegen der starken Verdünnung im Henry-Bereich unberücksichtigt bleiben). Die Gleichgewichtsrelation für das chemische Potenzial lautet damit:

$$\begin{aligned} \mu^g &= \mu^s \\ \Leftrightarrow \mu^{\circ,g} + kT \cdot \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) &= \mu^{\circ,g} + kT \cdot \ln \left(\frac{p + \frac{RT \cdot dn}{dV^s}}{p^\circ} \right) + \phi \end{aligned} \quad (2.26)$$

Unter der Annahme einer ebenen, energetisch homogenen Oberfläche des Adsorbens, lässt sich dV^s ausdrücken als Produkt aus BET-Fläche S_{BET} und dem senkrechten Abstand dz zur Oberfläche: $dV^s = S_{BET} \cdot dz$. Durch Umstellen und Integrieren folgt damit der Wert der Henry-Konstanten H in Abhängigkeit der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungsenergie ϕ .

$$H = \frac{n}{p} = \frac{\int_{n=0}^n dn}{p} = \frac{S_{BET}}{RT} \cdot \int_{z=0}^{z_{max}} \left[\exp \left(\frac{-\phi(z)}{kT} \right) - 1 \right] dz \quad (2.27)$$

Das ist die gesuchte Gleichung für $p(\phi)$. Sie gilt exakt, wenn die Adsorbateilchen als ideal kugelförmig mit einem einzigen Wechselwirkungszentrum angenommen werden [Pie 71]. Innere Strukturen jeglicher Art werden dabei vernachlässigt. Die obere Integrationskonstante z_{max} hängt von der Struktur des Adsorbens ab und muss im Einzelfall bestimmt werden. Die verbleibende Aufgabe ist nun das Potenzial $\phi(z)$ für das jeweils interessierende System zu ermitteln. Als Adsorbens wird wie bereits erwähnt Graphit betrachtet, das heißt idealisiert eine äquidistante Übereinanderschichtung planarer Kohlenstofflagen.

Die Potenzialtheorie nach Steele für homogene Oberflächen

Ein plausibler Ansatz, der von [Ste 74] eingeführt wurde, ist ϕ als ein Lennard-Jones-artiges Potenzial zu betrachten. Während das Lennard-Jones-Potenzial im Original die Wechselwirkungsenergie zwischen gleichartigen Gasteilchen wiedergibt, wird es hier in abgewandelter

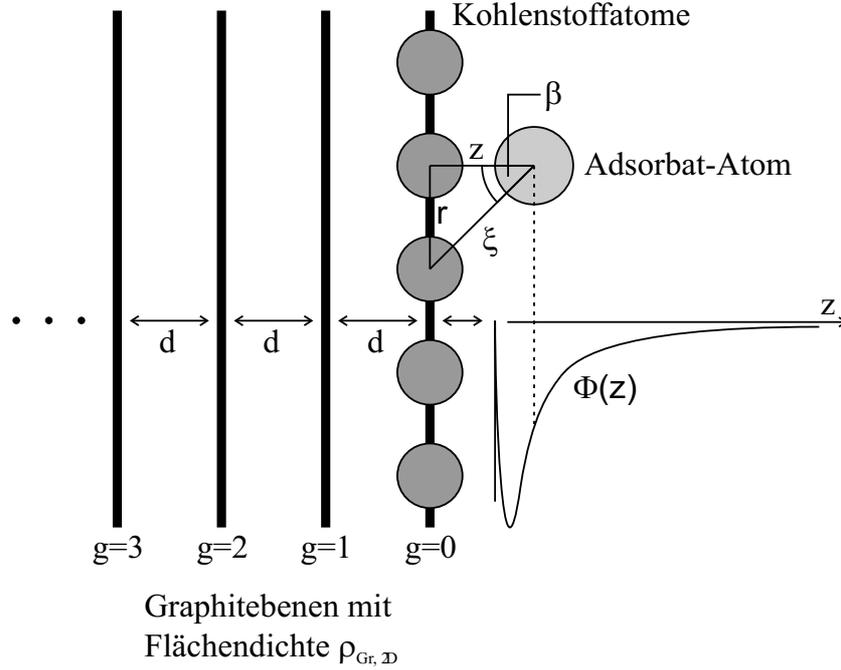


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der geometrischen Verhältnisse zwischen Adsorbens und Adsorbat, die der Potenzialtheorie nach Steele zugrunde liegen.

Form für die Beschreibung der Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung verwendet. Das Potenzial hat die Form (i bezeichnet das Adsorbat, Gr das Graphit-Adsorbens):

$$\phi_{i,Gr(LJ)}(\xi) = 4 \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{\xi} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{\xi} \right)^6 \right] \quad (2.28)$$

ξ ist der Abstand der Zentren der als sphärisch angenommenen, reagierenden Teilchen. $\varepsilon_{i,Gr(LJ)}$ gibt die Tiefe des Potenzialminimums an und $\sigma_{i,Gr(LJ)}$ ist ein Parameter, der charakteristisch für den Durchmesser der Reaktanden ist. Die beiden letztgenannten Parameter können aus den entsprechenden Größen von gleichartigen Teilchen gemäß den Lorentz-Berthelotschen Mischungsregeln bestimmt werden [Hir 49]:

$$\varepsilon_{i,Gr(LJ)} = \sqrt{\varepsilon_{i,i(LJ)} \cdot \varepsilon_{Gr,Gr(LJ)}} \quad (2.29)$$

$$\sigma_{i,Gr(LJ)} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{i,i(LJ)} + \sigma_{Gr,Gr(LJ)}) \quad (2.30)$$

In Tabelle 2.1 wurden die physikalische Konstanten von Graphit und Aktivkohle, die zur Berechnung der Henry-Konstanten mit den in diesem und im nächsten Kapitel vorgestellten Modellen benötigt werden, zusammengestellt.

Die Struktur von Graphit kann man sich durch eine gleichmäßige Übereinanderschichtung unendlich vieler Kohlenstoffebenen mit konstanter Flächendichte $\rho_{Gr, 2D}$ denken. Abbildung 2.4

Lennard-Jones Radius	$\sigma_{Gr,Gr} = 3,40 \cdot 10^{-10}$ m
Lennard-Jones Energieterm	$\varepsilon_{Gr,Gr} = 3,86 \cdot 10^{-22}$ J
Abstand der Kohlenstoffebenen	$d = 3,35 \cdot 10^{-10}$ m
3-dimensionale Dichte der Kohlenstoffatome	$\varrho_{Gr,3D} = 1,10 \cdot 10^{29}$ m ⁻³
Flächendichte der Kohlenstoffatome	$\varrho_{Gr,2D} = 3,81 \cdot 10^{19}$ m ⁻²
Hamaker-Konstante von Graphit	$A_{H,Gr} = 2,38 \cdot 10^{-19}$ J
Hamaker-Konstante von Aktivkohle	$A_{H,AC} = 6,00 \cdot 10^{-20}$ J

Tabelle 2.1: Zusammenstellung einiger für die Berechnung der Henry-Konstanten an Graphit und Aktivkohle relevanten physikalischen Konstanten (Quelle: [Mau 01]).

gibt die geometrischen Verhältnisse wider und veranschaulicht schematisch den Potenzialverlauf. Das effektive Potenzial, welches von den Adsorbateilchen gespürt wird, ergibt sich als Summe der Beiträge der einzelnen Ebenen. Der Beitrag $\phi^g(z)$ jeder Einzelebene wird durch Intergration über die ganze Ebene erhalten. Damit wird der Potentialterm $\phi(z)$ zu:

$$\phi(z) = \sum_{g=0}^{\infty} \phi^g(z) \quad (2.31)$$

$$\phi^g(z) = 8\pi \cdot \varrho_{Gr,2D} \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \int_{r=0}^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{r/\sin\beta} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{r/\sin\beta} \right)^6 \right] \cdot r \, dr \quad (2.32)$$

r ist dabei gegeben durch $(z + gd) \cdot \tan\beta$, wobei d den Abstand der Ebenen angibt und g die Nummer der Ebene ist. Die Integration liefert das nach den Potenzen, in denen z auftritt, genannte (10-4)-Potenzial:

$$\phi^g(z) = 2\pi \cdot \varrho_{Gr,2D} \cdot \sigma_{i,Gr(LJ)}^2 \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z + gd} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z + gd} \right)^4 \right] \quad (2.33)$$

Die Summation braucht in der Praxis nicht über alle Ebenen ausgeführt werden, da wegen der schnell mit dem Abstand abfallenden Terme nur wenige Ebenen einen signifikanten Beitrag zu $\phi(z)$ liefern. Für praktische Zwecke ist meist eine Beschränkung auf $g \leq 3$ ausreichend [Mau 01]. Ein anderer Vorschlag stammt von [Ste 73]: Dabei wird die Summe über die zweite und alle nachfolgenden Ebenen durch ein Integral und der Abstand $(z + gd)$ durch einen gemittelten Ausdruck $(z + 0,61d)$ ersetzt. Zudem können die abstoßenden Anteile aller Ebenen außer der ersten wegen des extrem schnellen Abfalls gegenüber dem anziehenden Anteil vernachlässigt werden. Die Auswertung von Gleichung (2.31) ergibt dann als Ergebnis das sogenannte (10-4-3)-Potenzial:

$$\phi(z) = 2\pi \cdot \varrho_{Gr,2D} \cdot \sigma_{i,Gr(LJ)}^2 \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z} \right)^4 - \frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}^4}{3d \cdot (z + 0,61d)^3} \right] \quad (2.34)$$

$\phi(z)$ setzt sich aus drei Termen zusammen: Der erste Term beschreibt den sehr schnell abfallenden abstoßenden Anteil der ersten Ebene. Der zweite und der dritte Term sind anziehend, wobei der zweite Term nur die Anziehung der ersten Ebene enthält und in dem dritten

Term die Summe aller anderen Ebenen zusammengefasst sind.

Gleichung (2.34) kann nun in (2.27) eingesetzt werden. Mit den Lorentz-Berthelotschen Mischungsregeln (2.29) und (2.30) lassen sich dann die Henry-Koeffizienten mittels einer Integration über z alleine aus den atomaren Eigenschaften von Adsorptiv und Adsorbens ermitteln. Im Falle eines unporösen Mediums wie Graphit wird z_{max} unendlich, da es nur eine ebene Trennfläche zwischen dem Medium und der Umgebung gibt.

Erweiterung auf heterogene Oberflächen (Aktivkohle)

Die Adsorption an porösen Stoffen hat für die Praxis eine große Bedeutung, weil das Adsorptionsvermögen durch eine große Oberfläche wesentlich vergrößert wird. Durch die komplexe Porenstruktur unterscheiden sich die verfügbaren Adsorptionsplätze energetisch voneinander, so dass sich die effektiven Henry-Konstanten als Mittelwert aus den sich zum Teil erheblich unterscheidenden mikroskopischen Henry-Konstanten ergeben. Dadurch wird deren quantitative Berechnung schwieriger als für homogene Oberflächen. Wegen ihrer Bedeutung in der Praxis wird hier exemplarisch Aktivkohle behandelt. Wie sich zeigen wird, lassen sich die Ergebnisse der Potenzialtheorie für homogene Oberflächen und insbesondere für Graphit zwanglos auf das System Aktivkohle erweitern.

Aktivkohle wird normalerweise in zwei Schritten hergestellt: Zunächst wird organisches Rohmaterial bei Temperaturen unterhalb von 800 °C verkohlt. Dabei werden die meisten anderen Elemente (Sauerstoff, Wasserstoff, ...) außer Kohlenstoff entfernt. Die Kohlenstoffatome ordnen sich dabei in Ebenen hexagonaler Struktur an. Im Gegensatz zu Graphit sind diese Ebenen aber nicht gleichmäßig übereinander geschichtet, sondern unregelmäßig angeordnet. Der zweite Schritt ist die sogenannte Aktivierung, ein Oxidationsprozess, der bei höheren Temperaturen stattfindet. Dabei ordnen sich die einzelnen Kohlenstoffebenen derart um, dass die innere Oberfläche und das Porenvolumen stark vergrößert werden. Es entsteht ein Geflecht aus vorwiegend schlitzförmigen Poren verschiedenster Größe. Die Schlitzförmigkeit ist darauf zurückzuführen, dass sich Fragmente zweier Ebenen oft annähernd parallel gegenüberliegen. Die Poren lassen sich nach ihrer Größe klassifizieren. Nach den Empfehlungen der IUPAC [Sin 85] werden Poren, die kleiner als 2 nm sind, als Mikroporen bezeichnet, solche, die zwischen 2 und 50 nm groß sind, als Mesoporen und noch größere als Makroporen (siehe auch Abbildung 2.1). Bei der Adsorption an Aktivkohle wird ein Adsorptivteilchen an einer beliebigen Stelle in dem Geflecht der Poren angelagert. Da die Bindungsenergien der verschiedenen Adsorptionsplätze auf einer Kohlenstoffebene sich nur unwesentlich unterscheiden, kann sich das adsorbierte Teilchen fast frei an den Innenwänden der Poren entlang bewegen. Erreicht es dabei eine Mikropore, so spürt das Teilchen auch den anziehenden Einfluss der gegenüberliegenden Porenwand. Dadurch vergrößert sich die Bindungsenergie und das Teilchen bleibt in dem Potenzialtopf der beiden Porenwände gefangen. Aus dieser Argumentation lässt sich ersehen, dass die größeren Poren die Rolle der Zuleiter zu den kleineren Poren spielen, an denen dann die eigentliche Adsorption stattfindet.

Wendet man das Modell der schlitzförmigen Poren zur Berechnung der Henry-Konstanten an, so lassen sich die Ergebnisse der Potenzialtheorie, die für Graphit erhalten wurden, verallgemeinern. Die Adsorption kann dann nämlich vereinfacht als Anlagerung zwischen zwei parallelen Kohlenstoffwänden mit variablem Abstand, das heißt variabler Schlitzweite b , auf-

gefasst werden. Die Dicke der Wände, das heißt die Anzahl der Kohlenstoffebenen pro Wand, bleibt dabei zunächst offen. Die allgemeine Formel für das Potenzial ergibt sich als Erweiterung von Formel (2.31) für 2 Wände zu:

$$\phi(z) = \sum_{g=0}^{g_{max}} \left(\phi^g(z) + \phi^g(b-z) \right) \quad (2.35)$$

Formel (2.33) bleibt dabei auch weiterhin für $\phi^g(z)$ gültig. Die Auswertung von Gleichung (2.35) wurde von [Eve 76] für die beiden Extremfälle $g_{max} = 0$ (eine Wand) und $g_{max} = \infty$ vorgenommen. Für den ersten Fall ergibt sich wieder ein (10-4)-Potenzial, das man sofort durch Einsetzen von Gleichung (2.33) in (2.35) erhalten kann. Aus $g_{max} = \infty$ geht folgendes (9-3)-Potenzial hervor ($\varrho_{Gr,3D}$ ist das spezifische Gewicht von Graphit):

$$\begin{aligned} \phi(z) = & 2\pi \cdot \varrho_{Gr,3D} \cdot \sigma_{i,Gr(LJ)}^3 \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \left[\frac{2}{45} \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{z} \right)^3 \right] + \\ & + 2\pi \cdot \varrho_{Gr,3D} \cdot \sigma_{i,Gr(LJ)}^3 \cdot \varepsilon_{i,Gr(LJ)} \cdot \left[\frac{2}{45} \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{b-z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{i,Gr(LJ)}}{b-z} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

Um aus den Potenzialtermen die Henry-Konstanten für Aktivkohle zu berechnen, benötigt man in Gleichung (2.27) noch die obere Integrationskonstante z_{max} . z_{max} ist der maximale Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden, das heißt im Falle von schlitzförmigen Poren gerade die Schlitzweite b . Kennt man die Porengrößenverteilung der verwendeten Aktivkohle, so können damit Henry-Konstanten berechnet werden.

In [Eve 76] geben die Autoren auch eine Abschätzung für die Wanddicke in Aktivkohle an: Die Oberfläche einer einzigen Graphitebene beträgt unter Berücksichtigung beider Seiten 2628 m²/g. Die typischen spezifischen Oberflächen von Aktivkohle sind etwa 1000 m²/g. Die mittlere Wanddicke bewegt sich demnach im Bereich von 2 bis 3 Kohlenstofflagen. Damit liegt der wahre Potentialverlauf zwischen dem (10-4)-Potenzial (gültig für exakt eine Lage) und dem (9-3)-Potenzial (annähernd gültig für vier oder mehr Lagen). Nach Meinung der Autoren ist jedoch in der Praxis das (10-4)-Potenzial dem (9-3)-Potenzial vorzuziehen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, das von [Ste 74] vorgeschlagene (10-4-3)-Potenzial (2.34) auch auf Aktivkohle anzuwenden. Da das (10-4-3)-Potenzial zwischen dem (10-4)- und dem (9-3)-Potenzial liegt, kann erwartet werden, dass es für Aktivkohle die realistischsten Resultate liefert. [Mau 01] wendet das (10-4-3)-Potenzial zur Berechnung von Henry-Konstanten für die Adsorption verschiedener Gase an Graphit und Aktivkohle an und vergleicht diese Berechnungen mit verfügbaren Daten. Dabei zeigt sich, dass das theoretische Modell die experimentellen Daten zwar meist in ihrer Größenordnung richtig vorhersagen kann, dass aber dennoch Abweichungen von bis zu einem Faktor vier auftreten. Zudem bleibt die mittlere Schlitzweite in diesem Modell eine nicht vorhersagbare Größe, die an die Daten angepasst werden muss. Daher schlagen die Autoren ein neues Modell vor, das ohne empirischen Input auskommt und im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

Der Gasmischungsansatz nach Maurer

Die Idee hinter diesem neuen Ansatz ist die Adsorption als eine Art Mischung nicht-idealer Gase (Adsorbat mit Adsorbens) zu betrachten. Beschreibt man das Verhalten eines realen Gases mit Hilfe der van-der-Waals-Gleichung, so wird dessen Nicht-Idealität durch zwei van-der-Waals-Parameter beschrieben. Einer dieser Parameter, gewöhnlich mit a bezeichnet, beschreibt dabei die Druckreduktion infolge der Eigenanziehung der wechselwirkenden Gasteilchen. Bei dem kritischen Volumen V_C hat die van-der-Waals-Isotherme der kritischen Temperatur T_C einen Sattelpunkt. Den zugehörigen Druck nennt man den kritischen Druck p_C . a lässt sich damit als Funktion von p_C und T_C ausdrücken. Es gilt:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{RT_C^2}{p_C} \quad \Rightarrow \quad a \sim \frac{T_C^2}{p_C} \quad (2.37)$$

Eine Möglichkeit die Mischung zweier van-der-Waals-Gase i und j zu beschreiben, die auf Berthelot [Ber 98] zurückgeht, ist, einen neuen gemeinsamen van-der-Waals-Parameter a_{ij} einzuführen, der gegeben ist durch $a_{ij} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}}$. Von [Pol 20] wurde vorgeschlagen, diesen Ansatz auch für die Adsorption von Gasen an Aktivkohle zu verwenden, wobei die Komponente i der Mischung das Gas, die Komponente j das Adsorbens, in diesem Fall also Aktivkohle, sein soll.

Um den van-der-Waals-Parameter a_{ij} der Mischung zu bestimmen, muss also der van-der-Waals-Parameter a_{jj} des Adsorbens bestimmt werden, da sich a_{ii} direkt aus Gleichung (2.37) ergibt. Dazu muss eine Beschreibung des Potentials zwischen den Adsorbensteilchen gefunden werden. [Mau 01] wählte für dieses Potential sowie für das Potential, das die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens beschreibt, die Form eines Sutherland-Potentials:

$$\phi_{kl}(\xi) = -\frac{C_{kl}}{\xi^6} \quad \text{falls } \xi \geq \sigma_{kl} \quad (2.38)$$

$$\phi_{kl}(\xi) \rightarrow \infty \quad \text{falls } \xi < \sigma_{kl} \quad (2.39)$$

wobei C_{kl} die Wechselwirkungskonstante und σ_{kl} der Lennard-Jones-Radius ist. Es kann gezeigt werden (siehe zum Beispiel [Rei 88]), dass mit diesem Sutherland-Potential für den van-der-Waals-Parameter a_{kl} gilt (N_A ist die Avogadro-Konstante):

$$a_{kl} = \frac{2\pi \cdot N_A^2 \cdot C_{kl}}{3 \cdot \sigma_{kl}^3} \quad (2.40)$$

Zur Bestimmung des van-der-Waals-Parameters a_{jj} des Adsorbens müssen noch die beiden Größen C_{jj} und σ_{jj} bestimmt werden. Die Wechselwirkungskonstante C_{jj} der Teilchen eines Festkörpers miteinander kann gemäß

$$C_{jj} = \frac{A_{H,j}}{\pi^2 \cdot \varrho_j^2} \quad (2.41)$$

mit der Hamaker-Konstanten $A_{H,j}$, einer charakteristischen Energie des Festkörpers, in Verbindung gebracht werden [Ham 37] (ϱ_j ist die Dichte von j). Hier soll zunächst wieder nur Graphit betrachtet werden. Sowohl $A_{H,Gr}$ als auch der Lennard-Jones-Radius $\sigma_{Gr,Gr}$ sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Damit kann $a_{i,Gr}$ unter Verwendung von Gleichung (2.37) für beliebige Gase berechnet werden. Es ergibt sich:

$$a_{i,Gr} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{Gr,Gr}} = \sqrt{\frac{27 \cdot (RT_C^i)^2}{64 \cdot p_C^i}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot N_A^2 \cdot C_{Gr,Gr}}{3 \cdot \sigma_{Gr,Gr}^3}} = \sqrt{\frac{9 \cdot (N_A \cdot RT_C^i)^2 \cdot A_{H,Gr}}{32\pi \cdot p_C^i \cdot \sigma_{Gr,Gr}^3 \cdot \varrho_{Gr}^2}} \quad (2.42)$$

Nun kann Gleichung (2.40) benutzt werden, um aus $a_{i,Gr}$ den für das Adsorptionspotenzial kritischen Wechselwirkungsparameter $C_{i,Gr}$ zu extrahieren. $\sigma_{i,Gr}$ wird auch hier gemäß Gleichung (2.30) durch Mittelung gewonnen. Das Ergebnis lautet:

$$C_{i,Gr} = \frac{9R \cdot (\sigma_{ii} + \sigma_{Gr,Gr})^3}{64 \cdot \varrho_{Gr} \cdot N_A} \cdot \sqrt{\frac{A_{H,Gr}}{2 \cdot \pi^3 \cdot \sigma_{Gr,Gr}^3}} \cdot \frac{T_C^i}{\sqrt{p_C^i}} \quad (2.43)$$

Mit dieser Konstanten und dem Sutherland-Potenzial (2.38) kann die Henry-Konstante nach der Potenzialtheorie berechnet werden, das heißt es wird wieder über eine Graphitebene integriert und über die unendlich vielen Ebenen summiert. In der Praxis reicht es wiederum, wenn nur der Beitrag der ersten vier Ebenen betrachtet wird.

Um die Henry-Konstante für die Adsorption an Aktivkohle zu erhalten, gehen die Autoren analog zu dem Fall Graphit vor, das heißt Formel (2.43) bleibt gültig, nur müssen statt der Parameter für Graphit die entsprechenden Parameter für Aktivkohle verwendet werden. Der Lennard-Jones-Radius $\sigma_{AC,AC}$ ist gleich mit $\sigma_{Gr,Gr}$, da er eine reine Eigenschaft der Kohlenstoffatome ist. Die Hamaker-Konstante $A_{H,AC}$ ist für Aktivkohle nicht bekannt. Sie wird daher durch die Hamaker-Konstanten der strukturell verwandten Kohlenstoffibren angenähert (siehe Tabelle 2.1). Die Dichte der Aktivkohle ϱ_{AC} hängt von dem individuell verwendeten Produkt ab und kann nicht pauschal angegeben werden. Als zusätzliche Schwierigkeit kommt hinzu, dass die Integrationsgrenze z_{max} in Gleichung (2.27) zunächst noch unbekannt ist und bestimmt werden muss. Die Henry-Konstante ist jedoch nur schwach abhängig von z_{max} , da die wirkenden Kräfte mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche schnell abnehmen. [Mau 01] gibt folgende grobe Abschätzung an:

$$z_{max} = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m} - \sigma_{ii} \quad (2.44)$$

Damit sind auch für Aktivkohle alle Parameter bestimmt, die zur theoretischen Vorhersage der Henry-Konstanten notwendig sind. In [Mau 01] wurden auf diese Art Henry-Konstanten für die Adsorption von über 20 Adsorptiva an Graphit und vielen verschiedenen Aktivkohlen ermittelt und mit experimentellen Daten verglichen. Die gefundenen Werte stimmen für einen Bereich von über vier Größenordnungen mit den experimentellen Werten überein. Dabei zeigt sich, dass sich verschiedene Aktivkohlen bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Ein interessantes Ergebnis ist, dass auch die Adsorption von Molekülen, die sehr weit von der in dem Modell angenommenen Kugelgestalt abweichen, noch mit zufriedenstellender Genauigkeit beschrieben werden kann. In einem einzigen Fall, nämlich für Wasser, versagt das Modell, denn Wasser fällt aufgrund seiner ausgeprägten Polarität aus dem Rahmen dieser Beschreibung heraus.

Generell sagt das hier vorgestellte Modell die Henry-Konstanten mit deutlich verbesserter Genauigkeit voraus, als das Modell von Steele. Eine der wichtigsten Schlussfolgerungen aus dem neuen Modell ist, dass die Adsorptionseigenschaften eines Adsorptivs an Aktivkohle gemäß $T_C^i / \sqrt{p_C^i}$ mit den kritischen Größen des Adsorptivs zusammenhängen. Tabelle 2.2 gibt

Gas	T_C [K]	P_C [bar]	$\frac{T_C}{\sqrt{P_C}}$ $\left[\frac{\text{K}}{\sqrt{\text{bar}}} \right]$	Quelle
Helium	5,2	2,3	3,4	[Atk 96]
Neon	44,4	27,2	8,5	[Atk 96]
Wasserstoff	33,2	13,0	9,2	[Atk 96]
Argon	150,7	48,6	21,6	[Atk 96]
Stickstoff	126,3	34,0	21,6	[Atk 96]
Sauerstoff	154,8	50,8	21,7	[Atk 96]
Methan	190,6	46,2	28,0	[Atk 96]
Krypton	209,4	55,0	28,2	[Atk 96]
Kohlendioxid	304,2	73,8	35,4	[Atk 96]
Xenon	289,8	58,8	37,8	[Atk 96]
Ethan	305,4	48,8	43,7	[Atk 96]
Radon	377,0	62,8	47,6	[Fle 03]

Tabelle 2.2: Die kritischen Drücke und Temperaturen verschiedener Gase.

eine Übersicht über die kritischen Drücke und Temperaturen einiger Gase. Ist $T_C^i/\sqrt{p_C^i}$ für ein Gaspaar sehr ähnlich (zum Beispiel für Ar/N₂ oder Kr/CH₄), so besagt das Modell, dass auch das Adsorptionsverhalten dieser Gase sehr ähnlich sein wird. [Mau 01] haben auch eine empirische Gleichung für die Henry-Konstanten gefunden, in der sich die Abhängigkeit von $T_C^i/\sqrt{p_C^i}$ widerspiegelt. Sie lautet:

$$H \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{Pa}} \right] = \exp \left\{ \left(-0,05 + \frac{81}{T[\text{K}]} \right) \cdot \frac{T_C^i[\text{K}]}{\sqrt{p_C^i[\text{bar}]}} - 17,5 \right\} \quad (2.45)$$

Die Autoren zeigen, dass sich mit dieser Gleichung Henry-Konstanten mit etwa der gleichen Genauigkeit vorhersagen lassen wie mit dem hier beschriebenen Modell. Damit hängt also die Henry-Konstante exponentiell von dem Verhältnis $T_C^i/\sqrt{p_C^i}$ ab. Aufgrund ihrer Einfachheit ist Gleichung (2.45) ein nützliches Werkzeug für die praktische Anwendung, insbesondere wenn man die Adsorptionsgleichgewichte zweier Gase miteinander vergleichen will.

2.1.6 Mehrkomponentige Systeme

Die bisherigen Betrachtungen beschäftigten sich ausschließlich mit einkomponentigen Adsorptionsgleichgewichten. Diese Gleichgewichte können durch das Vorhandensein weiterer Komponenten verändert werden, insbesondere wenn die Bindungsenergien zweier Adsorbate ähnlich sind. Daher ist es für die Praxis wichtig auch Verfahren zu entwickeln, die in der Lage sind, das Verhalten von zwei- und mehrkomponentigen Systemen vorherzusagen. Dazu existieren viele Ansätze, von denen einige in [San 00] diskutiert und mit experimentellen Werten verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass das erweiterte Leerstellen-Lösungsmodell [Suw 80b] insbesondere für den in dieser Arbeit wichtigen Tieftemperaturbereich hinreichend gute Vorhersagen liefert. Da es zudem als Eingangsparameter ausschließlich auf einkomponentige Isothermen, das heißt experimentell einfach zugängliche Daten zurückgreift, soll es hier vorgestellt werden.

Die Erweiterung des Leerstellen-Lösungsmodell besteht in der Betrachtung eines ternären Systems (2 Adsorptiva sowie die Leerstellen). Ausgangspunkt ist wieder die Betrachtung des chemischen Potentials im Gleichgewicht. Die Abweichung des Systems vom nicht-idealen Verhalten wird auch in diesem Fall durch einen weiteren Faktor, die Fugazität f berücksichtigt. Diese lässt sich mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten ϕ auch schreiben als $f = \phi \cdot p$. Das Analogon zu Gleichung (2.12) lautet daher:

$$\mu_i^g = \mu_i^{0g} + RT \cdot \ln(\phi_i y_i^g \cdot p) \quad (2.46)$$

wobei y_i^g die Molfraktion der Komponente i in der (Leerstellen-freien) Gasphase ist. Im Folgenden werden die beiden Adsorptiva mit den Indizes 1 und 2 bezeichnet. Die Leerstellen erhalten den Index 3. x_i sei der Molenbruch der Komponente i in der adsorbierten Phase, allerdings nur auf die Plätze bezogen, die bereits mit Adsorbat besetzt sind. Für den Zusammenhang zu dem Molenbruch von i in der adsorbierten Phase unter Berücksichtigung der Leerstellen x_i^s gelten folgende Relationen:

$$x_i^s = x_i \cdot \theta \quad \text{falls } i = 1, 2 \quad (2.47)$$

$$x_3^s = 1 - \theta \quad (2.48)$$

θ ist dabei der gesamte Bedeckungsgrad, das heißt es wird nicht zwischen den beiden Adsorptiva unterschieden. Die adsorbierte Phase kann nicht mehr länger als ein Reinstoff betrachtet werden. Gleichung (2.11) muss daher ersetzt werden durch

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \cdot \ln(\gamma_i^s x_i^s) + \pi \bar{a}_i \quad (2.49)$$

Die Gleichgewichtsrelation lässt sich nun aus Kombination der Gleichungen (2.46) bis (2.49) gewinnen. Dabei ist zu beachten, dass nun nicht mehr $\mu_i^{0s} = \mu_i^{0g}$ gilt. Vielmehr muss die freie Standard-Energie der Adsorption $\Delta G_i^0 \equiv \mu_i^{0s} - \mu_i^{0g}$ mit in die Gleichgewichtsrelation aufgenommen werden. Mit dem Partialdruck der i -ten Komponente $p_i = y_i^g \cdot p$ folgt dann:

$$\phi_i \cdot p_i = \gamma_i^s x_i \cdot \theta \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\pi \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (2.50)$$

Gleichung (2.13) bleibt auch weiterhin gültig – es muss nur der Index 2 durch 3 ersetzt werden. Damit fehlt nur noch ein Modell für γ_i^s . Dieses wird wiederum durch die Wilsongleichung geliefert, die in ihrer allgemeinen Form lautet [Pra 69]:

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n (x_j \cdot \Lambda_{kj}) \right] - \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i \cdot \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^n (x_j \cdot \Lambda_{ij})} \right] \quad (2.51)$$

Diese Gleichung hat den Vorteil, dass sich die Eigenschaften des Mehrkomponentensystems allein aus binären Parametern ergeben. Für ein binäres System sind das die sechs Konstanten Λ_{13} , Λ_{23} , Λ_{31} , Λ_{32} , Λ_{12} und Λ_{21} . Die ersten vier stehen für die Wechselwirkung des Adsorbats mit den Leerstellen und können direkt aus der Einkomponenten-Isothermen (Gleichung (2.22)) gewonnen werden. Λ_{12} und Λ_{21} repräsentieren die Wechselwirkung der beiden Adsorptiva untereinander ohne Berücksichtigung des Adsorbens. Sie muss aus unabhängigen Betrachtungen gewonnen werden. Will man ein System aus einander ähnlichen Adsorptiven beschreiben, so kann diese Wechselwirkung vernachlässigt werden. Λ_{12} und Λ_{21} können in

ϕ_i	Fugazitätskoeffizient von i
p_i	Partialdruck von i
γ_i^s	Aktivitätskoeffizient von i in der Oberflächenphase
n_m^s	Zahl der Mole der Mischung (keine Leerstellen) in der Oberflächenphase ($n_m^s = n_1^s + n_2^s$)
x_i	Molfraktion von i in der Leerstellen-freien Oberflächenphase ($x_i = n_i^s/n_m^s$)
$n_i^{s,\infty}$	maximale Zahl der Mole von i in der Oberflächenphase (Fitparameter)
$n_m^{s,\infty}$	maximale Zahl der Mole der Mischung (keine Leerstellen) in der Oberflächenphase. Es gilt: $n_m^{s,\infty} = x_1 \cdot n_1^{s,\infty} + x_2 \cdot n_2^{s,\infty}$
x_i^s	Molfraktion von i in der Oberflächenphase ($x_i^s = n_i^s/n_m^{s,\infty}$)
H_i	Henry-Konstante für i
$H_{0,i}$	charakteristisch temperaturunabhängige Konstante für jedes Adsorbat- Adsorbenssystem (Fitparameter)
$q_{st,i}^0$	isostere Adsorptionswärme von i bei unendlicher Verdünnung (Fitparameter)
V_i^L/V_j^L	Verhältnis der molaren Volumina von i und j (Fitparameter)
$\lambda_{i3} - \lambda_{ii}$	Differenz zweier Wechselwirkungsenergien zwischen i und den Leerstellen sowie zwischen den Teilchen von i untereinander (Fitparameter)
$\lambda_{3i} - \lambda_{33}$	Differenz zweier Wechselwirkungsenergien zwischen den Leerstellen und i sowie zwischen den Leerstellen untereinander (Fitparameter)
Λ_{kl}	Wilson-Koeffizienten

Tabelle 2.3: Zusammenstellung und Bedeutung der verschiedenen Parameter und Variablen des Leerstellen-Lösungsmodells.

diesem Fall gleich eins gesetzt werden. An diesem Punkt ist die verbleibende Aufgabe wiederum eine sinnvolle Definition für die „trennende“ Oberfläche zwischen dem Adsorbat und der Gasphase zu finden sowie einen Ausdruck für die freie Standard-Energie zu erhalten. Das Vorgehen kann im Detail in [Suw 80b] nachgelesen werden. Als Ergebnis ergeben sich aus Gleichung (2.50) folgende beiden Gleichgewichtsrelationen ($i = 1,2$):

$$\phi_i \cdot p_i = \gamma_i^s x_i \cdot n_m^s \cdot \frac{n_i^{s,\infty} \cdot \Lambda_{i3}}{n_m^{s,\infty} \cdot H_i} \cdot \exp(\Lambda_{3i} - 1) \cdot \exp\left(\frac{\pi \cdot \bar{a}_i}{RT}\right) \quad (2.52)$$

wobei $\frac{\pi \cdot \bar{a}_i}{RT} = -\left(1 + \frac{n_m^{s,\infty} - n_i^{s,\infty}}{n_m^s}\right) \cdot \ln(\gamma_3^s x_3^s)$

Die in dieser Gleichung neu eingeführten Größen sowie eine Zusammenfassung aller für das hier beschriebene Leerstellen-Lösungsmodell relevanten Parameter sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Bei nicht zu hohen Drücken kann der Fugazitätskoeffizient ϕ_i gleich eins gesetzt werden [Suw 80b]. H_i ist temperaturabhängig und analog zum einkomponentigen Fall gegeben durch:

$$H_i(T) = H_{0,i} \cdot \exp\left(\frac{-q_{st,i}^0}{RT}\right) \quad (2.53)$$

Die Autoren geben auch einen Ausdruck für die Wechselwirkungsterme der Adsorptiva untereinander (Λ_{12} und Λ_{21}) an. Die zu diesem Zwecke neu eingeführten Parameter haben

jedoch keine physikalische Bedeutung. Dennoch sind die angegebenen Zusammenhänge wichtig, denn sie führen eine Temperaturabhängigkeit der Wilsonparameter ein. In [Mun 99] wird die so eingeführte Temperaturabhängigkeit auch auf die Wechselwirkungsterme zwischen den Adsorptiva und den Leerstellen, das heisst für den Fall eines binären Systems auf Λ_{13} , Λ_{23} , Λ_{31} und Λ_{32} übertragen. Die entsprechenden Ausdrücke lauten (zur Erläuterung der neu eingeführten Größen siehe Tabelle 2.3):

$$\Lambda_{i3} = \frac{V_3^L}{V_i^L} \cdot \exp \frac{-(\lambda_{i3} - \lambda_{ii})}{RT} \quad (2.54)$$

$$\Lambda_{3i} = \frac{V_i^L}{V_3^L} \cdot \exp \frac{-(\lambda_{3i} - \lambda_{33})}{RT} \quad (2.55)$$

Damit sind alle für das Modell benötigte Beziehungen bekannt und die beiden Isothermen $p_1(n_1^s, n_2^s)$ und $p_2(n_1^s, n_2^s)$ können abgeleitet werden. Es muss wie folgt vorgegangen werden: Zunächst wird die Gleichgewichtsadsorption für die beiden interessierenden einkomponentigen Systeme für verschiedene Partialdrücke und verschiedene Temperaturen gemessen. Durch Anpassen der theoretischen Isothermen-Gleichungen (2.22) sowie der temperaturabhängigen Gleichungen (2.53), (2.54) und (2.55) an die Messdaten erhält man daraus für jede der beiden Komponenten $i = 1, 2$ die Werte der Parameter $H_{0,i}$, $n_i^{s,\infty}$, $q_{st,i}^0$, V_i^L/V_3^L , $(\lambda_{i3} - \lambda_{ii})$ und $(\lambda_{3i} - \lambda_{33})$. Mit diesen Parametern lassen sich dann aus Gleichung (2.52) unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.51) für $n = 3$ und Gleichung (2.53) die beiden Isothermen des binären Systems berechnen. Dabei wird $\phi_i = 1$ und $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ angenommen.

2.2 Chromatographie

Im vorherigen Kapitel wurden theoretische Modelle zur Vorhersage von Adsorptionsgleichgewichten vorgestellt. In der Praxis hat man es oft mit strömenden Gasen zu tun. Die adsorbierten Teilchen werden daher im Falle ihrer Desorption ein Stück transportiert, bevor sie wieder adsorbiert werden. Da die Adsorptionsgleichgewichte für verschiedene Gase verschieden sind, kann mit diesem Vorgang, den man Chromatographie nennt, eine Trennung der Gase erfolgen. Im folgenden sollen zunächst einige Grundbegriffe der Chromatographie erläutert werden. Danach werden wichtige Messgrößen innerhalb der Chromatographie diskutiert. Der größte Teil dieses Kapitels wird von der Bödentheorie ausgefüllt, mit deren Hilfe es möglich ist, einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsverhalten und dem chromatographischen Verhalten eines Adsorptivs an einem Adsorbens herzustellen. Schließlich werde ich am Ende noch kurz die Auflösung und das Trennvermögen eines Chromatographen diskutieren.

2.2.1 Grundbegriffe der Chromatographie

Die Chromatographie ist ein physikalisches Trennverfahren, bei der die zu trennenden Komponenten (auch *Analyten* genannt) zwischen zwei Phasen verteilt werden, einer *mobilen Phase* und einer *stationären Phase*. Die Verteilung zwischen den beiden Phasen kann entweder durch Lösungs- oder durch Adsorptionsprozesse hervorgerufen werden. In dieser Arbeit werde ich mich auf die *Adsorptionschromatographie* beschränken. Findet der Adsorptionsprozess in einer Säule statt, so spricht man auch von *Säulenchromatographie*. Ein weiteres wichtiges Merkmal ist der Aggregatzustand der mobilen Phase, nach dem man zwischen *Flüssigchromatographie* und *Gaschromatographie* unterscheidet. Die meisten der hier vorgestellten Relationen sind sowohl für die Gaschromatographie als auch für die Flüssigchromatographie gültig.

Dem chromatographischen Trennprozess liegt folgende Idee zugrunde: Zum Zeitpunkt t_0 werde ein Gasgemisch aus zwei Komponenten, von denen eine nahezu inert ist, mit einer bestimmten Startgeschwindigkeit auf eine Adsorptionssäule gegeben. Der kontinuierliche Trennprozess soll nun als diskreter Prozess in der folgenden Art betrachtet werden: Im ersten Teilabschnitt der Säule soll sich ein Gleichgewicht zwischen der mobilen und der stationären Phase ausbilden. Im zweiten Schritt soll die mobile Phase sich nun um einen Teilabschnitt weiterbewegen. Danach soll sich sowohl im ersten als auch im zweiten Teilabschnitt wieder ein neues Gleichgewicht ausbilden. Der ganze Prozess soll sich bis zum Ende der Säule wiederholen. Die inerte Komponente, das Trägergas, wird überhaupt nicht adsorbiert und läuft daher mit konstanter Geschwindigkeit durch die Säule durch. Dagegen läuft die nicht-inerte Komponente mit langsamerer Geschwindigkeit durch die Säule und bleibt hinter der inerten Komponente zurück. Verschiedene nicht-inerte Komponenten laufen damit mit verschiedenen Geschwindigkeiten über die Säule, je nach der relativen Lage ihres jeweiligen Adsorptionsgleichgewichtes. Dabei ist ihnen allen gemeinsam, dass ihr Konzentrationsprofil mit zunehmender Zahl von Teilabschnitten immer breiter wird. Die Teilabschnitte werden *theoretische Böden* genannt (siehe Abschnitt 2.2.3).

2.2.2 Chromatographische Messgrößen und ihre Bedeutung

Befindet sich am Ende der Säule ein Detektor, der in der Lage ist dort ankommende Gaskomposition als Funktion der Zeit aufzuzeichnen, so wird dadurch ein Chromatogramm erstellt. Aus dem Chromatogramm lassen sich dann die relevanten Messwerte ablesen. Die Zeit zwischen dem Einlass der Probe und ihrem Maximum am Ende der Säule wird *Retentionszeit* t_R genannt. Die Retentionszeit der inerten Komponente heißt *Retentionszeit t_M des nicht zurückgehaltenen Analyten* oder auch einfach *Durchflusszeit* t_M . Sie entspricht der Zeit, die für den ungehinderten Durchfluss durch die Säule benötigt wird. Die Differenz $t_R - t_M$ entspricht damit der Zeit, in der sich die Teilchen der nicht-inerten Komponente in der stationären Phase befinden. Sie wird *reduzierte Retentionszeit* $t'_R = t_R - t_M$ genannt. Eng verknüpft mit dem Begriff der Retentionszeit ist das *Retentionsvolumen* V_R , das sich durch Multiplikation der Retentionszeit t_R mit dem auf Säulentemperatur umgerechneten Volumenstrom F am Säulenausgang ergibt. Ganz analog definiert man auch hier *Durchflussvolumen* V_M und *reduziertes Retentionsvolumen* V'_R . Im Falle der Gaschromatographie kann noch eine Korrektur nötig werden, da das Trägergas in der Säule komprimiert wird. V'_R wird häufig auf die Gesamtmasse m des Adsorbens in der Säule bezogen. Der Quotient V'_R/m wird *spezifisches Retentionsvolumen* V_g genannt.

Die Retentionszeiten und -volumina beziehen sich auf das Maximum des Peaks im Chromatogramm. Weitere wesentliche Kenngrößen sind die Peakbreite, die Peakasymmetrie sowie die Peakfläche. Es bestehen mehrere Möglichkeiten die Peakbreite zu definieren. In dieser Arbeit werde ich die Peakbreite an der Basis verwenden. Diese wird begrenzt durch die Schnittpunkte der Tangenten in den beiden Wendepunkten mit der Grundlinie (siehe dazu Abbildung 2.5). Sie behält auch für nicht-symmetrische Peaks ihre Gültigkeit. Die Ursache für nicht-symmetrische Peaks können vielfältig sein. Eine häufige Quelle für asymmetrische Peaks ist Heterogenität der Adsorbensoberfläche. Unterscheiden sich die verfügbaren Adsorptionsplätze hinsichtlich ihrer Bindungsenergie, wie es bei porösen Adsorbentien mit einer breiten Porengrößenverteilung (zum Beispiel Aktivkohle) der Fall ist, so werden zunächst die energetisch günstigeren Plätze besetzt. Die Adsorbateilchen, die an diesen Stellen angelagert werden, haben eine relativ geringe Desorptionswahrscheinlichkeit. Dagegen können die nachfolgenden Teilchen nur noch energetisch ungünstigere Plätze besetzen, da die günstigsten Plätze bereits von den zuerst ankommenden Teilchen besetzt wurden. Damit bleiben sie aber auch weniger fest gebunden und werden schneller desorbiert. Folglich bleiben die stark gebundenen Adsorbateilchen beim Durchlauf durch die Säule hinter dem Maximum des Peaks zurück. Der Peak erhält einen Schwanz. Der Prozess wird im Englischen *Tailing* genannt. Auch der umgekehrte Prozess, das *Fronting* ist möglich. Dabei wird das Peakmaximum relativ nach hinten verschoben. Erklären lässt sich das *Fronting* damit, dass die Menge des Adsorptives, die adsorbiert werden kann, mit steigendem Partialdruck stärker als linear zunimmt. Das kann zum Beispiel bei der Adsorption in mehreren Lagen geschehen, wenn die Adsorptionsenergie auf bereits besetzten Plätzen höher ist, als die direkt auf dem Adsorbens. In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, dass es normalerweise eine maximale Besetzung der Oberfläche gibt. Überschreitet die Probenmenge diese maximale Besetzungszahl, so ändern sich die Adsorptionseigenschaften und es kann ebenso zu Peakasymmetrien kommen. Desweiteren spielen Temperatur- und Geometrieeffekte eine Rolle. Eine theoretische Vorhersage der zu erwartenden Peakasymmetrie ist aufgrund der vielen verschiedenen einwirkenden Effekten nur in einem sehr begrenzten Rahmen möglich.

Die Fläche des Peaks im Chromatogramm ist ein Maß für die Gasmenge und hat für die quantitative Gaschromatographie eine wichtige Bedeutung. In dieser Arbeit werden die chromatographischen Prozesse nur zur Gastrennung eingesetzt. Die Bestimmung der Gasmenge erfolgt in einem unabhängigen zweiten Schritt. Dennoch ist es manchmal nützlich die Peakfläche zumindest zu einem Quervergleich heranzuziehen. Bei asymmetrischen Peaks gibt es viele Arten diese abzuschätzen. Bei der sogenannten Condal-Bosch-Methode [Gui 88] werden die Breiten der Peaks w_{15} und w_{85} in 15 % und in 85 % der maximalen Höhe h bestimmt. Die Fläche A ergibt sich dann näherungsweise aus $A = h \cdot (w_{15} + w_{85})/2$. Die erwartete Genauigkeit für dieses Verfahren liegt bei etwa 2 %.

2.2.3 Bödentheorie

In Abschnitt 2.2.1 wurde bereits angedeutet, dass chromatographische Prozesse in einer Säule als stufenartig ablaufende Prozesse beschrieben werden können. Die Segmentierung der Säule wird dabei so vorgenommen, dass in jeder Stufe ein Gleichgewichtszustand für die Adsorption erreicht wird. Nach dieser Einteilung wird jede Stufe ein *theoretischer Boden* n genannt. Die Zahl der Stufen wird demnach auch *Zahl der theoretischen Böden* genannt und mit N bezeichnet. Im folgenden soll der chromatographische Prozess quantitativ untersucht werden. Dazu werde ich im Prinzip der in [Sai 81] beschriebenen Methode folgen. Zunächst soll die Materialbilanz für einen infinitesimalen Schritt betrachtet werden, bei dem die mobile Phase um das infinitesimale Volumenelement dV_{mob} entlang der Säule verschoben wird. Bei diesem Schritt wird die Gasmenge $c_{n-1} \cdot dV_{mob}$ aus dem $(n-1)$ -ten theoretischen Boden neu in den n -ten theoretischen Boden transferiert. Gleichzeitig wird die Gasmenge $c_n \cdot dV_{mob}$ aus dem n -ten theoretischen Boden herausgeschoben. Die Differenz der beider Gasmengen entspricht gerade der Gasmenge, die in dem n -ten Boden adsorbiert wird. In Formeln:

$$c_{n-1} \cdot dV_{mob} - c_n \cdot dV_{mob} = dn_n^{ads} \quad (2.56)$$

Nach dem Henryschen Gesetz (2.24) werden $n = H \cdot p$ Mole pro Kilogramm Adsorbens adsorbiert, wenn der Partialdruck des Adsorptivs p ist. Ein Partialdruck p im Volumen V_{Gas}^n der Gasphase des n -ten theoretischen Bodens entspricht einer Molzahl von $n_n^{gas} = p \cdot V_{Gas}^n / (R \cdot T)$. Mit der Masse m_{Ads}^n des Adsorbens im n -ten Boden kann dann die Zahl der adsorbierten Mole in dem n -ten theoretischen Boden berechnet werden. Es gilt:

$$n_n^{ads} = H \cdot R \cdot T \cdot \frac{m_{Ads}^n}{V_{Gas}^n} \cdot n_n^{gas} \quad (2.57)$$

Das Verhältnis der im Gleichgewicht adsorbierten Mole eines Adsorptivs zur Zahl der Mole in der Gasphase ist die für die Chromatographie entscheidende Gleichgewichtsgröße, denn sie beinhaltet nicht nur die Henry-Konstante, sondern auch die geometrischen Gegebenheiten der verwendeten Säule (Masse des Adsorbens pro Volumeneinheit sowie Volumen der Gasphase über dem Adsorbens). Sie wird *Adsorptionskoeffizient* α genannt:

$$\alpha \equiv \frac{n_n^{ads}}{n_n^{gas}} = H \cdot R \cdot T \cdot \frac{m_{Ads}}{V_{Gas}} = H \cdot R \cdot T \cdot \frac{m_{Ads}}{V_{Säule} - V_{Ads}} \equiv \frac{V_{Ret}}{V_{Säule} - V_{Ads}} \quad (2.58)$$

Hierbei wurde der Zusammenhang zwischen dem reduzierten Retentionsvolumen V'_R (das der Einfachheit halber ab hier nur noch V_{Ret} genannt wird) und der Henrykonstanten $V_{Ret} \equiv H \cdot R \cdot T \cdot m_{Ads}$ vorweggenommen, der im nächsten Abschnitt begründet wird. Die Änderung von n_n^{Ads} aus Gleichung (2.57) gibt an, wieviele Mole des Adsorptivs in dem n -ten theoretischen Boden adsorbiert oder desorbiert werden. Hat man eine Säule mit N theoretischen Böden, so ist das Volumen eines Bodens gegeben durch $V^{Säule}/N$. Damit lässt sich folgender Ausdruck für die Veränderung der Molzahl im n -ten Boden finden:

$$dn_n^{ads} = \alpha \cdot dn_n^{gas} = \alpha \cdot V_{Gas}^n \cdot dc_n = \alpha \cdot \frac{V_{Gas}}{N} \cdot dc_n = \alpha \cdot \frac{V_{Säule} - V_{Ads}}{N} \cdot dc_n = \frac{V_{Ret}}{N} \cdot dc_n \quad (2.59)$$

Damit kann aus Gleichung (2.56) die Materialbilanzgleichung aufgestellt werden. Sie lautet unter Einführung der Abkürzung $a \equiv N/V_{Ret} = n/(H \cdot R \cdot T \cdot m_{Ads})$:

$$\frac{dc_n}{dV_{mob}} + a \cdot c_n = a \cdot c_{n-1} \quad (2.60)$$

Diese Differentialgleichung ist die zentrale Gleichung der Bödentheorie der Chromatographie und kann nun für verschiedene Randbedingungen gelöst werden. Der Einfachheit halber werde ich in Zukunft den Index mob an V_{mob} weglassen. Zunächst soll angenommen werden, dass zu Beginn in allen theoretischen Böden eine Anfangskonzentration $c_n(V=0) = c_n^0$ vorliegt und dass die mobile Phase adsorptivfrei in den ersten theoretischen Boden eingebracht wird ($c_0^0 = 0$). Die Lösung lautet:

$$c_N = \sum_{r=0}^{N-1} \left[c_r^0 \cdot \phi_{N-r}^{a \cdot V} \right] = \sum_{r=1}^{N-1} \left[c_r^0 \cdot \phi_{N-r}^{a \cdot V} \right] \quad (2.61)$$

$$\text{mit } \phi_r^x = e^{-x} \cdot \frac{x^r}{r!} \quad (\text{Poisson - Verteilung}) \quad (2.62)$$

Zwei für die Praxis relevante Spezialfälle lassen sich von dieser Gleichung ableiten. Im ersten Fall wird angenommen, die gesamte Säule mit Ausnahme des ersten theoretischen Bodens sei adsorptivfrei. Das Adsorptiv wird dann über die Säule wandern und sie nach der Retentionszeit verbreitert wieder verlassen. Dieser Fall tritt in der klassischen Anwendung der Chromatographie zur Gastrennung auf. Gleichung (2.61) vereinfacht sich damit und mit der Näherung $N-1 \approx N$ für große N zu folgendem Ausdruck:

$$\text{Gastrennung : } c_N = c_1^0 \cdot \phi_{N-1}^{a \cdot V} \approx c_1^0 \cdot \phi_N^{a \cdot V} \quad (2.63)$$

Der Verlauf von c_N nach der Säule ist also ein Poisson-Peak. Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft einen Poisson-Peak für eine Säule mit fünf theoretischen Böden.

Im zweiten Fall wird davon ausgegangen, dass die gesamte Säule bereits gleichmäßig mit Adsorbat beladen ist ($c_1^0 = c_2^0 = \dots = c_N^0 = c^0$). Auch dieser Fall tritt in der Praxis auf, beispielsweise wenn eine der Atmosphäre ausgesetzte und damit mit Luft gesättigte Säule gereinigt werden soll. Solche Operationen werden (meist bei erhöhter Temperatur) durchgeführt, um eine Säule für die Anwendung zu präparieren. In diesem Fall wird aus Gleichung (2.61)

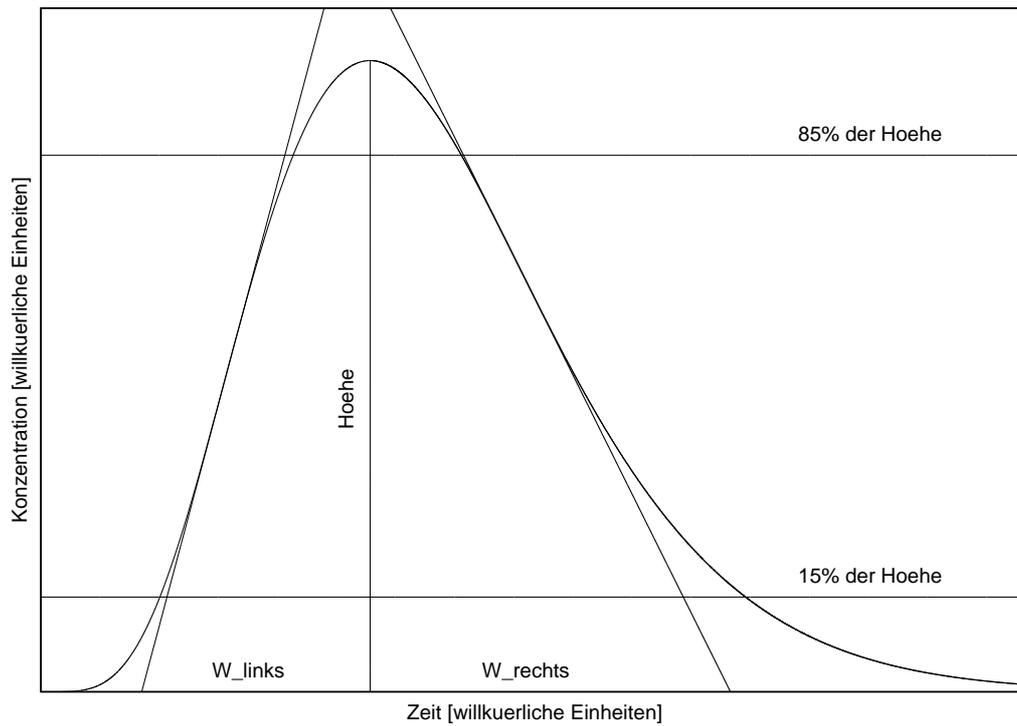


Abbildung 2.5: Der Verlauf der Konzentration einer Gaskomponente am Ende einer Chromatographiesäule mit fünf theoretische Böden. Die Kurve ist ein Poisson-Peak, an den zusätzlich noch die beiden Wendetangenten sowie die Marken, die 15 % und 85 % der Höhe angeben, eingezeichnet wurden. W_{links} und W_{rechts} geben die zeitlichen Abstände der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der x-Achse vom Peakmaximum an.

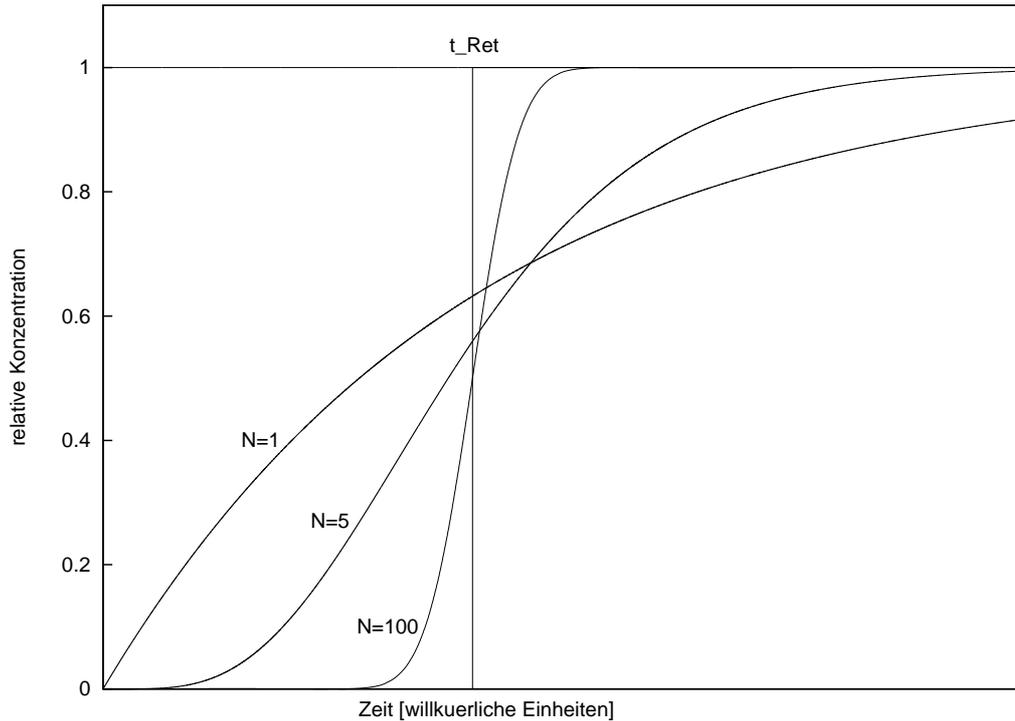


Abbildung 2.6: Der Verlauf dreier Durchbruchkurven für einen, fünf und 100 theoretische Böden. Für kleine N beginnt der Durchbruch unverzögert.

Präparation:

$$c_N = c^0 \cdot \sum_{r=1}^{N-1} \phi_{N-r}^{a \cdot V} \approx c^0 \cdot \sum_{r=1}^N \phi_{N-r}^{a \cdot V} = c^0 \cdot \sum_{r=0}^{N-1} \phi_r^{a \cdot V} = c^0 \cdot \left(\sum_{r=0}^{\infty} \phi_r^{a \cdot V} - \sum_{r=N}^{\infty} \phi_r^{a \cdot V} \right) = c^0 \cdot \left(1 - \sum_{r=N}^{\infty} \phi_r^{a \cdot V} \right) \quad (2.64)$$

Nun soll Gleichung (2.60) für den Fall gelöst werden, dass alle theoretischen Böden frei von Adsorptiv sind und die mobile Phase mit einer konstanten Adsorptivkonzentration c_0 in den ersten Boden eingebracht wird. In einem solchen Fall wirkt das Adsorptiv in der Säule zurückgehalten. Die Säule stellt damit (bis zur Retentionszeit, an der der Durchbruch erfolgt) eine Reinigungseinheit für das Trägergas dar. Als Lösung für diesen Fall ergibt sich:

$$\text{Reinigung :} \quad c_N = c_0 \cdot \left(1 - \sum_{r=0}^{N-1} \phi_r^{a \cdot V} \right) = c_0 \cdot \sum_{r=N}^{\infty} \phi_r^{a \cdot V} \quad (2.65)$$

Abbildung (2.6) zeigt den Verlauf von c_N , die sogenannte Durchbruchkurve, für drei verschiedene N (1, 5 und 100). Man erkennt, dass nur für große N eine effektive Reinigung bis fast zum Retentionsvolumen möglich ist. Für $N = 1$ beginnt der Durchbruch praktisch unverzögert.

Da es sich bei Gleichung (2.60) um eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung handelt, lassen sich die Lösungen der beiden Fälle (2.61) und (2.65) addieren, wenn man an einer allgemeinen Lösung mit beliebigen Anfangsbedingungen interessiert ist.

Für sehr große N geht die Poisson-Verteilung ϕ_r^x über in die Gaußverteilung. Aus den Gleichungen (2.63), (2.64) und (2.65) werden dann

$$\text{Gastrennung : } c_N = c_1^0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot N}} \cdot e^{-\frac{t^2}{2}} \quad (2.66)$$

$$\text{Präparation : } c_N = c^0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_t^\infty e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (2.67)$$

$$\text{Reinigung : } c_N = c_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_t^\infty e^{-\frac{y^2}{2}} dy \right) \quad (2.68)$$

$$\text{mit } t = \frac{a \cdot V - N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N} \cdot \left(\frac{V}{H \cdot R \cdot T \cdot m_{Ads}} - 1 \right) \quad (2.69)$$

Interpretation der Ergebnisse

Die erhaltenen Ausdrücke (2.63) bis (2.65) beziehungsweise (2.66) bis (2.68) geben den Verlauf der Konzentration am Ende der Säule, das heißt nach dem N -ten Boden, an. Das Retentionsvolumen ist im Falle der Gastrennung durch das Maximum von $c_N(V)$ gegeben, während es analog bei der Präparation und der Reinigung durch die Stelle der Wendepunkte der Kurven $c_N(V)$ gegeben ist. An den Gleichungen (2.66) bis (2.68) lässt sich der Wendepunkt leicht bestimmen. Er liegt an der Stelle $t = 0$. Aus Gleichung (2.69) folgt damit

$$V_{Ret} = H \cdot R \cdot T \cdot m_{Ads} \quad (2.70)$$

und somit die nachträgliche Bestätigung des oben bereits eingeführten Zusammenhangs zwischen V_{Ret} und H .

In der Praxis wird man c_N bei verschiedenen Volumina messen und dann die theoretischen Kurven an die Messdaten anpassen. Daraus lassen sich die Zahl der theoretischen Böden N und V_{Ret} ermitteln. Um die Wirksamkeit von Säulen verschiedener Längen miteinander zu vergleichen, führt man den Begriff des *Höhenäquivalents eines theoretischen Bodens* (engl: *Height Equivalent of a Theoretical Plate, HETP*) ein. *HETP* wird definiert als Verhältnis aus der Gesamtlänge einer Säule zur Zahl der theoretischen Böden: $HETP \equiv L/N$. Je kleiner *HETP* ist, desto wirksamer ist die Säule. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass *HETP* wie auch N von den dynamischen Verhältnissen in der Säule abhängt. Hierbei gehen Flußgeschwindigkeiten, Dichte der Säulenpackung, Durchmesser der Partikel, Diffusion des Adsorptivs im Trägergas und nicht zuletzt die Kompression des Gases in der Säule ein. Die theoretische Vorhersage dieser einzelnen Beiträge ist mit zahlreichen Unsicherheiten verbunden und daher für die experimentelle Praxis nur von verminderter Bedeutung. Ansätze zur Lösung dieser Probleme sind zum Beispiel in [Ett 96] gegeben. Sie werden jedoch in dieser Arbeit nicht verwendet. Um dennoch zumindest eine grobe Übertragbarkeit der Ergebnisse von einer Säule auf eine andere, die das gleiche Adsorbens enthält, zu erreichen, wird hier näherungsweise davon ausgegangen, dass die Zeit zum Erreichen des Gleichgewichts (t_{GlG}) unabhängig von der Säule ist und nur vom Adsorbens abhängt. Mit Hilfe der Gasgeschwindigkeit u längs der Säule und *HETP* lässt sich diese Bedingung ausdrücken als $HETP/u = t_{GlG} = \text{const}$. Ich weise aber darauf hin, dass die Zahl der theoretischen Böden für jede Säule neu bestimmt werden muss, falls man genau an ihr interessiert ist.

Die wichtigere Information über das chromatographische Verhalten eines Stoffes in einer Säule ist durch Gleichung (2.70) gegeben und steckt damit im Henry-Koeffizienten. Im Fal-

le der Reinigung wird $c_N(V)$ für Säulen mit großem N lange Zeit sehr klein sein und erst für $V = V_{Ret}$ umkippen. Man hat dann einen scharf definierten Durchbruchzeitpunkt, ab dem man die Säule nicht mehr zur Reinigung benutzen kann und vorher fast unabhängig vom bereits durchströmten Volumen eine effektive Reinigung. Problematisch kann die Situation nur für sehr kleine N werden, da dann $c_N(V)$ bereits von Beginn an merklich ansteigt und die Reinigungseffizienz schnell nicht mehr ausreichend sein kann (siehe Abbildung 2.6). Daher ist es hilfreich zumindest die Größenordnung von N zu bestimmen. Dazu kann auch die im nächsten Abschnitt beschriebene Auflösung einer Chromatographiesäule herangezogen werden.

2.2.4 Peakbreite, Auflösung und Trennvermögen

Die Ergebnisse der Bödentheorie der Chromatographie ergeben nicht nur Vorhersagen für die Retentionszeiten beziehungsweise -volumina, sondern auch über die Form der Konzentrationskurven nach der Säule. Im Fall der Gastrennung erwartet man nach der Säule einen Peak mit einer charakteristischen Höhe und Breite. Definiert man die Breite w als Abstand der Schnittpunkte der beiden Tangenten an den Wendepunkten mit der Grundlinie (siehe Abbildung 2.5), so ergibt sich aus Gleichung (2.63) folgender Zusammenhang:

$$w_{links} + w_{rechts} = w = \frac{4 \cdot \sqrt{N}}{a} \quad (2.71)$$

Mit der Definition von a folgt daraus:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{V_{Ret}}{w} \right)^2 \quad (2.72)$$

Diese Relation bietet die Möglichkeit die Zahl der theoretischen Böden N direkt aus Messgrößen abzuleiten. Es lässt sich zeigen, dass Gleichung (2.72) auch für große N , das heißt für ein Konzentrationsprofil der Form (2.66) gültig bleibt. Ein analoger Zusammenhang zwischen N , V_{Ret} und einer Breite w' existiert auch für die Durchbruchkurven (2.64) beziehungsweise (2.65). Die Breite w' wird dabei definiert als der horizontale Abstand der Schnittpunkte der Wendetangente mit der Grundlinie und der Linie der Anfangskonzentration c_0 (siehe Abbildung 2.7). Aus den Eigenschaften der Poisson-Verteilung folgt $a \cdot V_{Ret} = N - 1$, wobei V_{Ret} das Retentionsvolumen, das heißt in diesem Fall die Stelle des Wendepunktes von $c_N(V)$ ist. Die Steigung der Wendetangente ist näherungsweise gegeben durch $c_0 / \sqrt{2\pi \cdot (N - 1)}$. Daraus folgt:

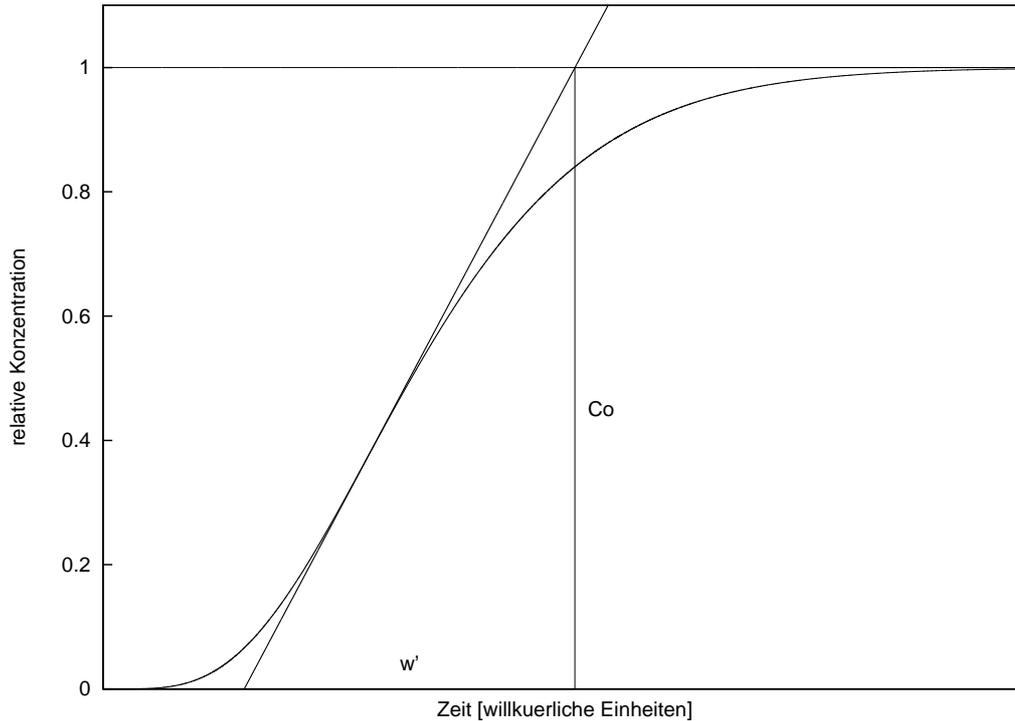
$$N = 1 + 2\pi \cdot \left(\frac{V_{Ret}}{w'} \right)^2 \quad (2.73)$$

Für große N , das heißt für die Grenzfälle (2.67) und (2.68) geht Gleichung (2.73) über in

$$N = 2\pi \cdot \left(\frac{V_{Ret}}{w'} \right)^2 = 2\pi \cdot \left(\frac{V_{1/2}}{w'} \right)^2 \quad (2.74)$$

wobei das Retentionsvolumen $V_{1/2}$ an der halben Höhe der maximalen Konzentration liegt.

Die Auflösung einer Säule spielt eine wichtige Rolle bei der Gastrennung mittels Chromatographie, denn nur bei guter Auflösung haben eng benachbarte Peaks einen hinreichend

Abbildung 2.7: Die Breite einer Durchbruchskurve für $N=5$

großen Abstand, um noch vollständig getrennt zu werden. Die Auflösung R zweier aufeinanderfolgender Peaks 1 und 2 ist für eine Säule definiert durch den Quotienten aus dem Abstand der Peakmaxima und der mittleren Peakbreite:

$$R = \frac{V_{Ret}^2 - V_{Ret}^1}{\frac{w_2 + w_1}{2}} = \frac{2 \cdot \Delta V_{Ret}}{w_1 + w_2} \quad (2.75)$$

Für eng benachbarte Peaks sind die Breiten meist ähnlich ($w_1 \approx w_2 \equiv w$) und Gleichung 2.75) vereinfacht sich zu $R = \Delta V/w$.

Ein Wert von $R = 1$ entspricht einer 4σ -Trennung, das heißt einer 94%-igen Trennung zweier Peaks, während $R = 1,5$ einer 6σ -Trennung entspricht. Gleichung (2.75) kann nur dann angewendet werden, wenn die beiden benachbarten Peaks noch einigermaßen deutlich voneinander trennbar sind. Bei $R < 1$ liegt keine vollständige Auflösung mehr vor. Um dennoch verschiedene Säulen miteinander vergleichen zu können, wird für unvollständig aufgelöste Peaks der Begriff der *Trennkraft* oder *Selektivität* δ eingeführt [Kai 60]. Dieser empirische Parameter wird mit Hilfe einer Geraden definiert, die die beiden Maxima sehr eng benachbarter Peaks verbindet. Nun muss noch eine Senkrechte zur Grundlinie durch das Minimum zwischen den beiden Peaks konstruiert werden. Vom Schnittpunkt dieser Senkrechten mit der Geraden, die die beiden Maxima verbindet, lassen sich zwei Strecken ablesen: Die Höhe dieses Schnittpunktes über dem Minimum wird mit F bezeichnet, wohingegen die Höhe über der Grundlinie mit G bezeichnet wird. Die Trennkraft δ wird dann als prozentuale Größe definiert gemäß

$$\delta = 100 \cdot \frac{F}{G} \quad (2.76)$$

Bei vollständiger Trennung ist $F = G$ und damit $\delta = 100 \%$. Je kleiner δ ist, desto schlechter sind die beiden Peaks getrennt. δ hängt auch von der Relativhöhe zweier Peaks ab und ist damit eine Kenngröße für jedes individuelle Peakpaar. Die Auflösung R ist demgegenüber in erster Näherung unabhängig von der Relativhöhe der beiden zu untersuchenden Peaks und bietet daher eine bessere Möglichkeit zum direkten Vergleich des Trennvermögens zweier Säulen. In der Praxis wird daher nach Möglichkeit R statt δ als Maß für die Auflösung herangezogen.

Kapitel 3

Experimentelle Anlagen

3.1 Die Anlage zur Bearbeitung von Edelgasproben

Für die verschiedenen Messungen mit Edelgasen in dieser Arbeit wurde eine Anlage benötigt, mit der immer wiederkehrende Operationen an gasförmigen Proben durchgeführt werden können. Zu diesen Operationen gehören das Messen von Gasmengen, das Mischen von Gasen und das Trennen von Gasgemischen sowie das Füllen der Proportionalzählrohre, mit denen die Aktivitätsmessungen durchgeführt wurden. Die wichtigste Anforderung an die Anlage war eine vielfältige Einsetzbarkeit. Da in dieser Arbeit neue Messtechniken entwickelt werden sollten, war zunächst weder im Detail klar, welche Operationen angewendet werden mussten, noch konnte die Anlage für ein bestimmtes Gas optimiert werden. In diesem Punkt unterscheidet sie sich von der seit langem in den Sonnenneutrinoexperimenten GALLEX, GNO und BOREXINO eingesetzten Anlagen, die für spezielle Anwendungen entwickelt wurden [Ric 88], [Heu 00]. Dennoch dienten sie als Vorbild und Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebene Apparatur.

Bei der Anlage handelt es sich um eine evakuierbare Glasapparatur. Zentrale Elemente sind sieben Glasrohre, die mit verschiedenen Adsorbentien gefüllt sind und als Gasfallen dienen (siehe Tabelle 3.1), und eine Toeplerpumpe, die zum Messen von Gasmengen und zum Füllen und Leeren der Zählrohre verwendet wird. Außerdem ist die Anlage mit einem Flussmesser, mehreren Druck- und Vakuummessgeräten, einem Quecksilbermanometer, einem Kühlfinger und einer Zirkon-Aluminium-Getterpumpe ausgestattet. Abbildung 3.1 zeigt eine Skizze der Apparatur. Da mit der Anlage auch Gaschromatographie gemacht werden soll, ist oberhalb einer Falle ein Thermistor angebracht, der die Wärmeleitfähigkeit der vorbeiströmenden Gase misst und in ein elektrisches Signal umwandelt. Die Differenz des Signals am Ein- und Ausgang der Falle kann dann gegen die Zeit geplottet werden. So erhält man ein Chromatogramm. Die Falle unterhalb des Thermistors ist austauschbar, so dass verschiedenen Adsorbentien getestet werden können. Im Folgenden soll zunächst die prinzipielle Funktionsweise der Apparatur erläutert werden, bevor in den nachfolgenden Abschnitten im Zusammenhang mit der jeweiligen Anwendung auf die individuellen Prozessschritte eingegangen wird.

Der Transport von Gasen ist auf zwei verschiedene Arten möglich: Mit und ohne Trägergas. Als Trägergas wurde in dieser Arbeit meist Helium verwendet. Um eine Kontamination der

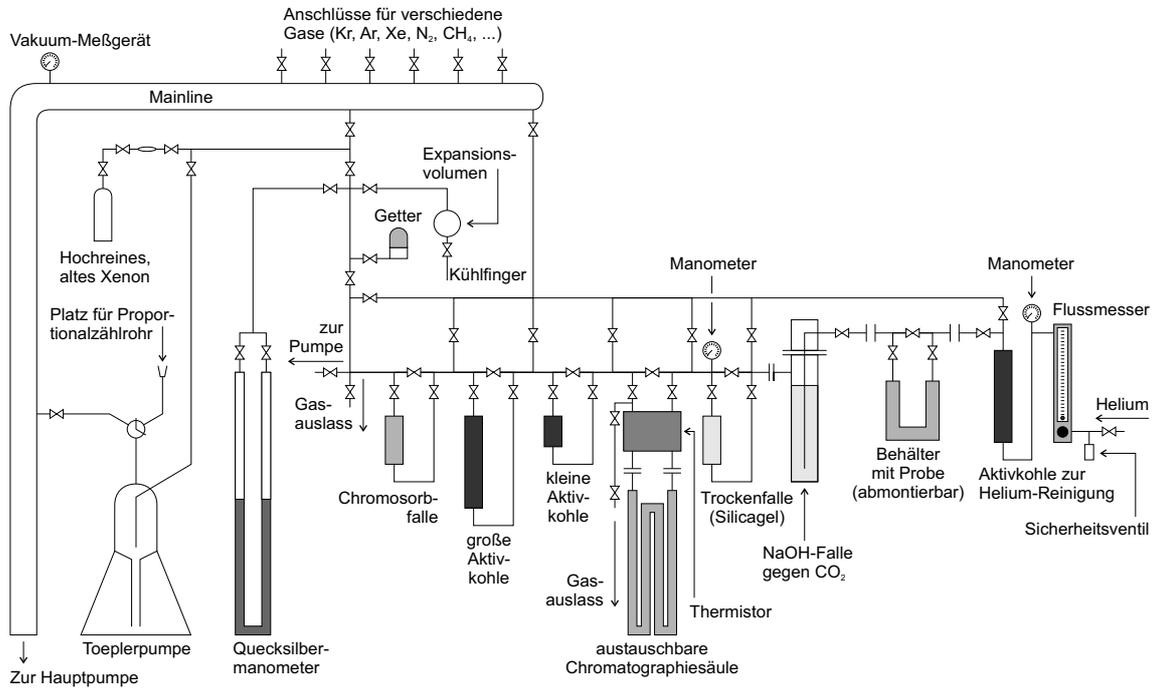


Abbildung 3.1: Skizze der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Anlage zur Bearbeitung von Edelgasproben. Die Beschreibung der einzelnen Elemente wird im Text gegeben.

Falle	Innen-Ø [mm]	Länge [cm]	Volumen [cm ³]	Masse [Gramm]
Aktivkohlefalle zur Helium-Reinigung	9	5,8	3,7	nicht bestimmt
NaOH-Falle	33	7,5	64	nicht bestimmt
Silikagelfalle	9	11,5	7,3	nicht bestimmt
Kleine Aktivkohlefalle	6	2,3	0,65	0,08
Große Aktivkohlefalle	9	7,7	4,9	0,6
Chromosorb-falle	6	86	2,4	0,7
Chromatographiesäule	siehe Tabelle 4.1			

Tabelle 3.1: Übersicht über die verschiedenen Fallen an der Apparatur zur Bearbeitung von Edelgasproben (siehe auch Abbildung 3.1). Details zu den verwendeten Chromatographiesäulen sind in Tabelle 4.1 gegeben.

Gasprobe durch das Trägergas zu vermeiden, steht eine mit Aktivkohle gefüllte Kühlfalle zur Reinigung zur Verfügung. Auch die Aktivkohle selbst stellt eine potenzielle Kontaminationsquelle dar. Sie wurde mit großer Sorgfalt ausgesucht und insbesondere auf ihren ^{226}Ra -Gehalt und ihre dadurch bedingte ^{222}Rn -Emanation getestet. Die verwendete synthetische Aktivkohle der Firma *CarboAct* (im Folgenden der Einfachheit halber oft nur als *CarboAct* bezeichnet) hat eine ^{222}Rn -Emanationsrate von nur $\sim 300 \mu\text{Bq/kg}$ [Heu 00]. Bei einer Messung wird diese Aktivkohlefallene zunächst mindestens 30 Minuten bei etwa 200°C unter leichtem Heliumgasstrom gehalten. Bei diesem Ausheizprozess desorbieren an der Oberfläche und in den Poren der Aktivkohle angelagerte Gase und werden mit dem Gasstrom fortgeführt. Um den Vorgang effektiver zu gestalten, wird die andere Seite der Falle dabei meist noch bepumpt. Nachdem dieser Reinigungsschritt erfolgt ist, wird die Falle in ein Kältebad aus flüssigem Stickstoff (-196°C) gestellt. Die meisten der in dem Heliumstrom mitgeführten Verunreinigungen adsorbieren dann an der kalten Aktivkohle, so dass das weiterströmende Helium von den meisten seiner Verunreinigungen befreit ist.

Das so gereinigte Helium wird dann durch das Gefäß, das die Probe enthält, geleitet. Je nach Situation wird das Probengefäß bei diesem Vorgang ebenfalls beheizt. Danach wird die Probe im Heliumträgergasstrom mittransportiert. Je nach Probe werden nun unterschiedliche Operationen durchgeführt. Normalerweise sind das verschiedene hintereinander ausgeführte Adsorptions- und Desorptionsschritte, die meist zum Reinigen der Probe von verschiedenen unerwünschten Komponenten dienen. Dabei ist vielen Versuchsreihen eine Trocknung der Probe sowie eine Entfernung von CO_2 gemeinsam. Letzteres geschieht in der (bei Nichtbenutzung abnehmbaren) NaOH -Falle. CO_2 reagiert in Anwesenheit von Feuchtigkeit mit NaOH und wird so gebunden. Zur Trocknung der Probe befindet sich ein Silikagelfalle in dem Aufbau. Das Silikagel kann zur Verstärkung seiner trocknenden Wirkung auch in ein Kältebad gestellt werden kann.

Am Ende der Adsorptions- und Desorptionsschritte ist die Probe gewöhnlich in einer der Fallen adsorbiert. Die weitere Verarbeitung geschieht dann meist ohne Trägergas: Die Probe kann durch Erhitzen wieder desorbiert werden und zum Beispiel mit der Zirkon-Aluminium-Getterpumpe in Kontakt gebracht werden. Wird diese erhitzt, so werden die meisten chemisch aktiven Gase an ihrer Oberfläche zersetzt und in den Zirkon-Aluminium-Materialverbund eingebaut. Es bleiben nur noch Edelgase übrig.

Ist eine Messung der Gasmenge notwendig oder soll ein Zählrohr gefüllt werden, so steht dafür eine Toeplerpumpe zur Verfügung. Gasmengen von etwa $0,05 \text{ cm}^3$ sind dabei noch mit 5-10%iger Genauigkeit messbar. Je nach Anwendung ist es manchmal auch von Vorteil, bereits den Transfer zwischen den Fallen trägergasfrei zu gestalten. Das geschieht durch sogenanntes Überfrieren, das heißt durch Erhitzen der Falle, in der sich die Probe zunächst befindet, und gleichzeitiges Kühlen einer anderen Falle (oder auch irgendeiner anderen Stelle in der Apparatur). Die Probe wird dann an der heißen Falle desorbiert und an der kalten Stelle wieder adsorbiert.

Weitere Komponenten der Apparatur und ihre Bedeutung werden in Kapitel 4 im Detail vorgestellt, wenn ich auf spezielle Anwendungen zu sprechen komme.

3.2 Das Zählsystem

Viele der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit den miniaturisierten Low-Level-Proportionalzählrohren durchgeführt, die ursprünglich für das GALLEX-Experiment entwickelt wurden [Win 93]. Sie besitzen eine Eisen- oder Siliziumkathode und einen Wolfram-Anodendraht. Der Körper des Zählrohres ist aus hochreinem synthetischen Quartz hergestellt. Bei einer Messung wird das höchstens 1 cm^3 große Aktivvolumen des Zählrohres normalerweise mit einer Gasmenge befüllt, die einem Druck von einer Atmosphäre entspricht. Das Zählgas wird dabei mit Hilfe einer Quecksilbersäule in das Aktivvolumen gedrückt. Das Quecksilber verbleibt im Schenkel des Zählrohres, wo es gleichzeitig der Abdichtung dient. Die hochsensitiven Detektoren befinden sich während der Messung in eigens für sie entwickelten Vorverstärkerboxen, die gleichzeitig eine erste kleine Bleiabschirmung bieten. Da in dieser Arbeit neben dem α -Strahler ^{222}Rn auch β -strahlende Nuklide, die bei ihrem Zerfall nur wenig Energie im Zählrohr deponieren können, mit hoher Nachweisempfindlichkeit untersucht werden sollten, musste ein gut abgeschirmtes Messsystem inklusive Myonenveto aufgebaut werden. Um insbesondere die hadronische Komponente der kosmischen Strahlung abzuschirmen, wurde das System im Heidelberger Low-Level-Labor aufgebaut. Dieses unterirdischen Labor am Max-Planck-Institut für Kernphysik bietet eine Abschirmung von etwa 15 m w.e. In dem Messsystem besteht die Möglichkeit die Zählrohre in ihren jeweiligen Vorverstärkerboxen in einen Plastiksintillatorblock zu stecken, der zu diesem Zweck einige Bohrungen hat. Dieser Plastiksintillator ist zur Abschirmung gegen die äußere Gammastrahlung als Ganzes von einer etwa 15 cm dicken Bleischicht umgeben.

Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der Messelektronik. Das System bietet die Möglichkeit zwei Zählrohre in gleicher Weise anzuschliessen. Das positive Signal aus der Vorverstärkerbox eines Zählrohres wird zunächst verstärkt und invertiert, danach verzögert und schließlich aufgeteilt. Die Invertierung ist deshalb notwendig, weil der verwendete FAN IN/FAN OUT nur mit negativen Signalen arbeiten kann. Ein Teil des Signals wird dann zur Generierung eines externen Triggers für den ADC verwendet, während das andere Signal nach einer neuerlichen Invertierung und Verzögerung in den ADC, der ein positives Signal benötigt, gelangt. Der für den Trigger vorgesehene Zweig des Signals wird dabei nur dann diskriminiert und kann somit nur dann das Triggersignal erzeugen, wenn der Diskriminator nicht von einem Myonensignal gevetot wird.

Die Myonenereignisrate in dem Plastiksintillator liegt bei dem Aufbau bei etwa 100 Ereignissen pro Sekunde. Jedes dieser Myonen kann auch das Zählrohr treffen und dort zum Untergrund beitragen. Deswegen wird der Diskriminator, der zur Erzeugung des externen Triggers für den ADC notwendig ist, nach jedem Myonenereignis für etwa $35 \mu\text{s}$ gevetot. Dabei ergibt sich folgendes Problem: Während der $35 \mu\text{s}$, in der das Zählrohrsignal gevetot wird, kann kein weiteres Gate erzeugt werden. Trifft also in diesen $35 \mu\text{s}$ ein weiteres Myon auf den Plastiksintillator, so wird kein neuerliches Veto erzeugt und falls dieses nachfolgende Myon nach dem $35 \mu\text{s}$ -Vetosignal des ersten Myons im Zählrohr detektiert wird, dann würde dieses Ereignis zum Untergrund beitragen. Deshalb wurde eine logische Schaltung aufgebaut, die dies verhindert: Jedes Myonensignal wird dabei zunächst diskriminiert und aufgeteilt. Mit dem einen Teil des Signals wird ein 200 Nanosekunden langer Normpuls erzeugt, der als Indikator für das Auftreten eines Myons genutzt wird, während der andere Teil des Signals zur Erzeugung des eigentlichen $35 \mu\text{s}$ -Veto-Gates verwendet wird. Mit einer Koinzidenzeinheit wird

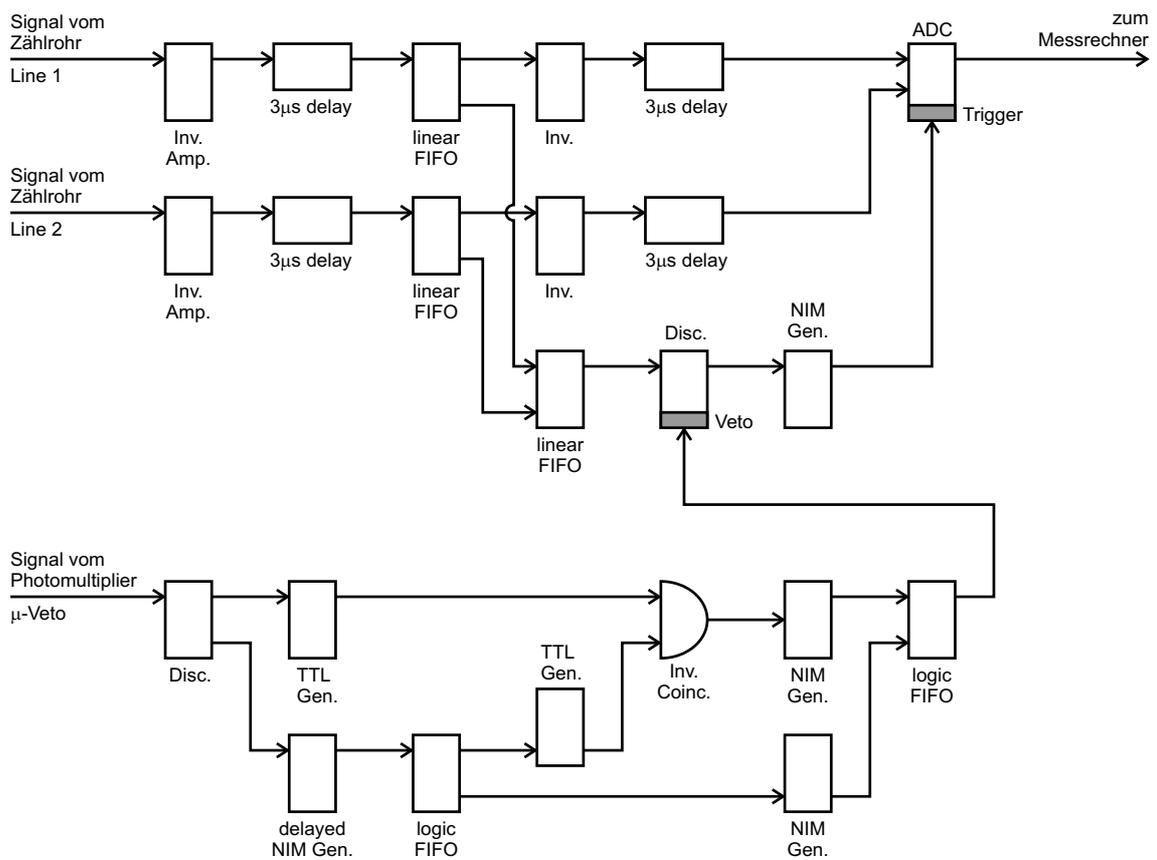


Abbildung 3.2: Der Aufbau der Messelektronik im Heidelberger Low-Level-Labor (Erläuterungen im Text).

dann bei jedem Myonenereignis geprüft, ob während des 35 μs -Veto-Gates ein 200 Nanosekunden langer Indikatorpuls anzeigt, dass ein weiteres Myonenereignis stattgefunden hat. Ist das der Fall, so wird ein erneutes 35 μs -Veto-Gate generiert, das mit dem vorhergehenden zu einem entsprechend verlängerten Gate verschmolzen wird. Diese Schaltlogik funktioniert jedoch nur für zwei Myonen. Sollte der Fall eintreten, dass 3 Myonen kurz hintereinander eintreffen, so würde dem dritten Myon kein volles 35 μs Veto mehr folgen. Dieser Fall ist jedoch nochmals um einige Größenordnungen unwahrscheinlicher, als der Fall zweier fast gleichzeitiger Myonen. Zudem wird nur etwa jedes 20000. Myon, das ein Signal im Plastikszieltillator macht, auch im Zählrohr nachgewiesen, so dass der Untergrundbeitrag durch Dreifach-Myonenereignisse vernachlässigbar ist.

Die Vetozeit von 35 μs wurde so lange gewählt, um den Myon-induzierten Untergrund mit größtmöglicher Effizienz zu unterdrücken. Andererseits bedeuten 35 μs Totzeit bei einer Myonenereignisrate von etwa 100 Myonen pro Sekunde nur eine Gesamttozeit von weniger als einem halben Prozent. Dieser Anteil ist bei den hier durchgeführten Messungen gegenüber den statistischen Fehlern normalerweise vernachlässigbar.

3.3 Das Massenspektrometer

Als weiteres in dieser Arbeit benutztes Messinstrument stand am Max-Planck-Institut für Kernphysik ein empfindliches Edelgasmassenspektrometer zur Verfügung. Es handelt sich um ein VG 3600-Spektrometer, das bereits anderswo im Detail beschrieben wurde (siehe zum Beispiel [Hop 02]). Hier soll nur auf die wichtigsten Elemente eingegangen und die Aufbereitungsprozedur beschrieben werden.

Die Ionenquelle des Spektrometers ist eine Ionisationsionenquelle. Für die Messung von Bedeutung ist ein konstanter Strom der ionisierenden Elektronen, der durch die Anpassung des Heizfadenstroms über einen Regelkreis gewährleistet wird. Die erzeugten Ionen werden dann über eine 5 kV Beschleunigungsspannung aus der Ionenquelle extrahiert und durchlaufen die fokussierende Ionenoptik. Die e/m -Trennung findet in einem 120 °-Dipolelektromagneten statt. Je nach eingestellter Magnetfeldstärke lassen sich die interessierenden Massen für den Nachweis auswählen. Der Nachweis kann bei dem Spektrometer auf zwei Arten durchgeführt werden: Zum einen kann der Ionenstrom direkt gemessen werden, doch diese Methode ist vor allem bei kleinen Strömen unpräzise. Für präzisere Messungen steht ein Channeltron, das heißt ein Elektronenvervielfacher, zur Verfügung. Da ein auftreffendes Ion hier in einen messbaren Strom umgewandelt wird, lassen sich einzelne auftreffende Ionen nachweisen. Das Channeltron kann Zählraten bis zu 500 kHz nachweisen. Für höhere Raten muss auf eine direkte Strommessung zurückgegriffen werden.

Die Bedingung für eine hohe Sensitivität ist neben einer hohen Ionisationseffizienz ein niedriger Untergrund. Daher muss die Messung im Ultrahochvakuum ($p < 10^{-9}$ mbar) stattfinden. Doch dies allein reicht nicht aus. Auch im Ultrahochvakuum können die Wände des Massenspektrometers noch mit Gasen besetzt sein. Diese werden durch die Stöße der Atome in den nachfolgenden Proben aus der Wand herausgestoßen und tragen dann zum Untergrund bei. Aus diesem Grund muss – nach einer gründlichen Reinigung durch hinreichend langes

Ausheizen und Abpumpen – vermieden werden, dass mit einer Probe große Gasmengen in das Spektrometer gelangen. In dieser Arbeit wurden nur Stickstoffproben auf ihren Krypton- und Argongehalt mit dem Spektrometer gemessen. Nach idealer Vorbereitung, das heißt bei minimal erreichbarem Untergrund, ist die nachweisbare Menge für Krypton etwa 10^{-13} cm³ und für Argon etwa 10^{-9} cm³.

Hauptproblem bei den Messungen ist der Stickstoff, der zuerst entfernt werden muss, bevor die Edelgase in das Massenspektrometer eingelassen werden können. Dazu steht in dem Probenaufbereitungsteil eine große Getterpumpe zur Verfügung. Sie ist in der Lage, größere Mengen Stickstoff (in der Größenordnung von 150 ml) zu verarbeiten. Typische Proben sind weniger als 1 cm³ (STP) groß. Mit dieser Probenmenge ist es einerseits möglich den Stickstoff zu entfernen und andererseits ist die resultierende Empfindlichkeit ausreichend, um die radioaktive Reinheit des Stickstoffs für das BOREXINO-Experiment zu überprüfen (siehe Abschnitt 1.2.4). Nach der Entfernung des Stickstoffs werden die Edelgase trägergasfrei in das Spektrometer übertragen, wo die Messung stattfindet.

Kapitel 4

Mess- und Reinigungsverfahren für Edelgase

Nachdem in Kapitel 3 die verwendeten Apparaturen vorgestellt wurden, soll nun im Detail auf die verschiedenen Messverfahren eingegangen werden. Dabei werde ich in diesem Kapitel nur auf direkte Aktivitätsmessungen und die dazu notwendigen Trenn- und Reinigungsverfahren eingehen. In Kapitel 5 werde ich im Rahmen der Suche nach Adsorbentien für Krypton auch auf die Edelgasmassenspektrometrie eingehen.

4.1 Prinzipielle Überlegungen

Im Kapitel 1.2 wurde dargelegt, dass für BOREXINO vor allem die drei Edelgasisotope ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn eine Gefährdung darstellen. Daher müssen sie aus dem Szintillator und aus dem Stickstoff, der zum Spülen des Szintillators verwendet wird, herausgehalten werden. Grundlegend für die erfolgreiche Entfernung dieser Komponenten ist die Verfügbarkeit hinreichend sensitiver Messverfahren. Die für BOREXINO benötigten Reinheiten sind so hoch, dass Standardmessverfahren meist keine hinreichende Sensitivität besitzen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit an der Realisierung neuer und verbesserter Messverfahren gearbeitet.

Der direkte Nachweis von radioaktiven Edelgasisotopen mit hoher Empfindlichkeit erfordert in der Regel drei Schritte: Aufkonzentrierung, Reinigung und Messung. Eine Aufkonzentrierung ist deshalb notwendig, weil ohne sie bei den niedrigen Nachweisgrenzen, die von den Messverfahren gefordert werden, selbst bei sehr niedrigen Blankwerten der beteiligten Apparaturen kein hinreichend großes Messsignal erreicht werden kann. Der zweite Schritt ist die Reinigung. In dieser Arbeit wurden die Messungen mit miniaturisierten untergrundarmen Proportionalzählrohren, wie sie auch in GALLEX und GNO verwendet werden [Win 93], durchgeführt. Diese empfindlichen Detektoren können die interessierenden Nuklide nicht oder nur sehr begrenzt anhand ihres Zerfalls voneinander unterscheiden. Daher ist es wichtig keine weiteren radioaktiven Komponenten außer dem Probengas selbst in die Zählrohre zu füllen. Dies erfordert eine sorgfältige Aufbereitung und Reinigung der Probe. Eine solche ist auch für die Entfernung elektronegativer Gase notwendig, die die Arbeitsweise des Zählrohres stören. Die eigentliche Messung muss, insbesondere wenn niederenergetische Ereignisse von Bedeutung sind, in einer gut abgeschirmten Umgebung stattfinden. Zur Verminderung des Einflusses der

kosmischen Strahlung wurde der Messplatz in einem Untergrundlabor aufgebaut.

Historisch wurden innerhalb von BOREXINO zuerst Messtechniken für Radon entwickelt [Heu 00, Rau 00, Sim 03]. Daher standen für ^{222}Rn bereits optimierte Anlagen und Verfahren zur Verfügung. Meine Beiträge zu den Radonmessungen bestanden demzufolge neben Routinemessungen vor allem in der Optimierung und Vereinfachung der Messprozeduren, sowie in ^{222}Rn -Messungen, deren Ziel es war, Aussagen über seinen Vorgänger ^{226}Ra zu machen. Die Ergebnisse dieser Beiträge, die sich hauptsächlich mit dem Nachweis von ^{226}Ra in Wasser beschäftigten, werden in Kapitel 6 präsentiert.

Die Situation war für ^{39}Ar und ^{85}Kr zu Beginn dieser Arbeit anders. Zwar wurden die hier verwendeten Zählrohre in der Vergangenheit schon für Argon-Messungen eingesetzt [Heu 77]. Damals handelte es sich jedoch um Messungen, bei denen der Schritt des Aufkonzentrierens nicht notwendig war. Im Rahmen meiner Arbeit zeigte sich bald, dass das Problem des Aufkonzentrierens aus großen Stickstoffproben für Argon nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte (siehe Kapitel 5.1). Dennoch wurde Argon in viele der Voruntersuchungen mit einbezogen, da auch ohne Aufkonzentrierung die Möglichkeit einer empfindlichen Argon-Aktivitätsmessung von vielfachem Interesse ist. Schließlich wurde auch eine Reihe von Tests mit Xenon durchgeführt, die das langfristige Ziel einer ^{235}U -Messung über das Spaltprodukt ^{133}Xe hatten (siehe Kapitel 7.7).

Die Entwicklungsarbeit konzentrierte sich somit auf ^{85}Kr . Neben den technischen Gründen der im Vergleich zu Argon einfacheren Aufkonzentrierbarkeit, haben auch wissenschaftliche Gründe zu der zunehmenden Fokussierung auf ^{85}Kr beigetragen. Während Argon mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Edelgas-Massenspektrometers leicht mit hinreichender Empfindlichkeit gemessen werden konnte (siehe Kapitel 5.3), liegen die Anforderungen für Krypton nahe an der Messgrenze. Dies macht eine zusätzliche unabhängige Bestimmung von Krypton wünschenswert. Zudem ist das Verhältnis zwischen ^{85}Kr und nicht-aktivem Krypton in der Atmosphäre nicht konstant. Bei der Wiederaufbereitung von abgebrannten Kernbrennstäben werden von Zeit zu Zeit größere Mengen an ^{85}Kr freigesetzt. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der ^{85}Kr -Konzentration in der Luft in Freiburg seit 1980. Die deutlich erkennbaren kurzzeitige Spitzen beweisen, dass die Konzentrationsschwankungen auch in einiger Entfernung von den Wiederaufbereitungsanlagen noch messbar sind. Diese Aktivitätsschwankungen können sich auch auf Stickstoff übertragen, der durch Rektifikation aus der Luft gewonnen wird. Damit hat eine direkte Aktivitätsmessung von ^{85}Kr nicht nur die Funktion einer unabhängige Überprüfung der Massenspektrometriemessungen. Vielmehr kann nur eine direkte Messung Unsicherheiten in der spezifischen Aktivität von atmosphärischem Krypton überwinden helfen. Die Notwendigkeit einer solchen Messung gewinnt vor allem dann an Bedeutung, wenn der Krypton-Gehalt in den verwendeten Medien sehr nahe an der tolerierbaren Obergrenze ist. Dies ist bei den hohen Reinheitsanforderungen in Low-Level-Experimenten oft der Fall.

Im Folgenden wird zunächst die Reinigung einer Gasprobe von verschiedenen unerwünschten Komponenten mit der in Kapitel 3.1 beschriebenen Anlage im Detail besprochen. Aus den durchgeführten Messreihen ergaben sich schließlich definierte Abfolgen von Arbeitsschritten, die eine saubere, nahezu verlustfreie Trennung von Argon, Krypton, Xenon oder Radon voneinander und von anderen Gasen ermöglichten. Damit war die Grundlage für eine Aktivitätsmessung der interessierenden radioaktiven Nuklide ^{39}Ar , ^{85}Kr , ^{133}Xe und ^{222}Rn gelegt. Da ^{85}Kr und ^{222}Rn für das BOREXINO-Experiment die größte Gefährdung darstellen, habe ich

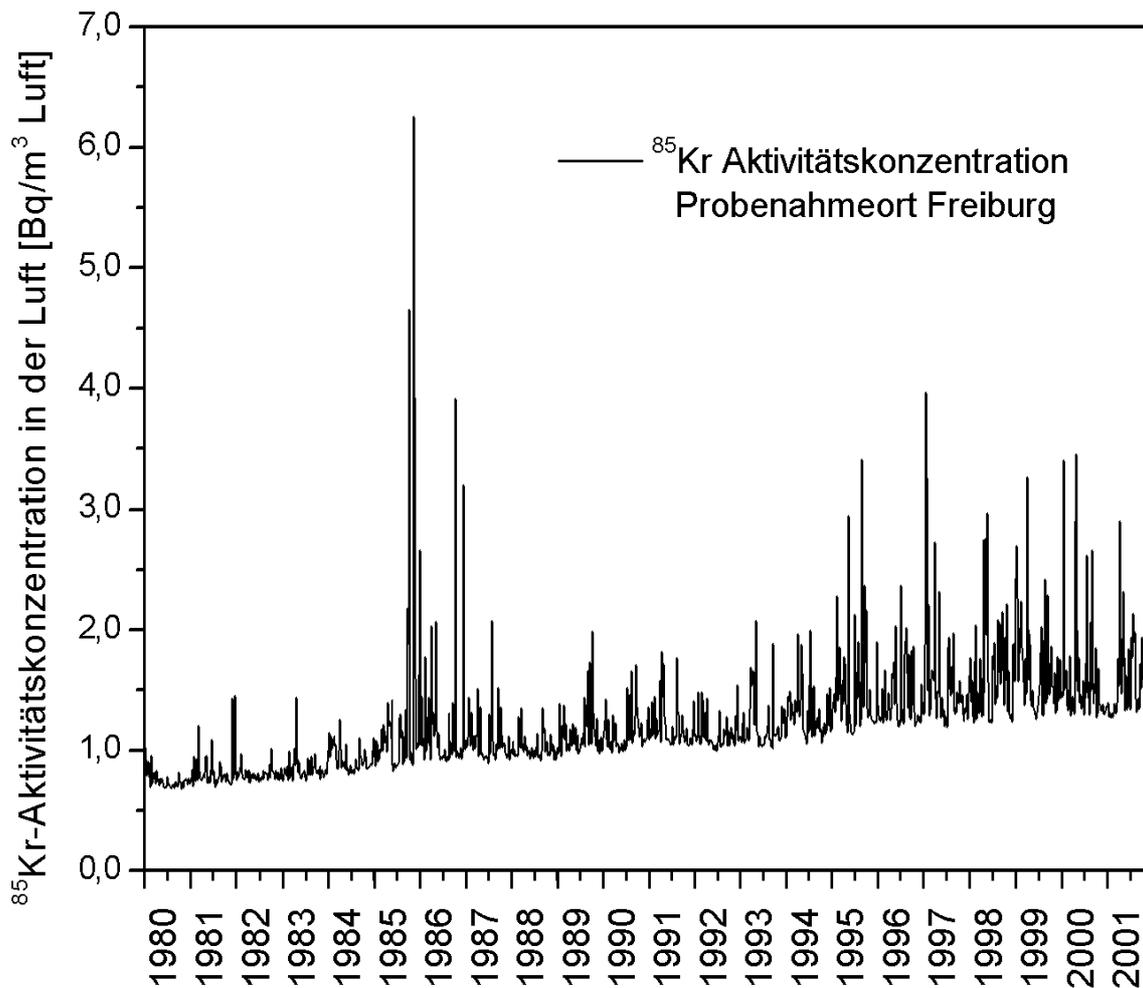


Abbildung 4.1: Die in Freiburg gemessene Konzentration von ^{85}Kr in der Atmosphäre [BfS 01]. Die Konzentration ist nicht konstant, sondern steigt seit einigen Jahren langsam an. Der generelle Trend ist von kurzzeitigen Konzentrationsspitzen überlagert, die an Operationszyklen von Wiederaufbereitungsanlagen gekoppelt sind.

	Aktivkohle	Chromosorb 102	Molekularsieb MS 5Å
Innendurchmesser	6 mm	6 mm	7 mm
Länge	34,2 cm	73 cm	4,5 cm
Volumen	9,7 cm ³	20,6 cm ³	1,7 cm ³
Masse	1,2 g	6,1 g	1,3 g
Schüttdichte	0,12 g/cm ³	0,3 g/cm ³	0,8 g/cm ³
Körnung	0,85-2,8 mm	100 mesh	1–2 mm

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Chromatographiesäulen

mich danach vorwiegend mit diesen beiden Nukliden beschäftigt. Für ²²²Rn existierten schon Untergund- und Kalibrationsmessungen, wohingegen diese für ⁸⁵Kr von mir durchgeführt wurden. Schließlich waren beide Messverfahren routinemäßig anwendbar und es konnten Proben gemessen werden. Darüber hinaus werden es die systematisch durchgeführten Voruntersuchungen in der Zukunft erlauben, die Anlage schnell für verschiedene andere Anwendungen einsetzbar zu machen.

4.2 Chromatographiemessungen

Bei den hier vorgestellten Messreihen wurden drei verschiedene Adsorbentien in drei verschiedenen Säulen verwendet. Es handelte sich dabei um die bereits in Kapitel 3.1 vorgestellte synthetische Aktivkohle CarboAct, um ein zeolithisches Molekularsieb (MS 5Å) und um Chromosorb 102, ein Adsorbens aus reinen Kohlenwasserstoffen, der auch in GALLEX und GNO zum Einsatz kommt. Einzelheiten zu den verwendeten Chromatographiesäulen können aus Tabelle 4.1 entnommen werden. Chromosorb 102 wurde aufgrund der guten Erfahrungen bei GALLEX/GNO von Anfang an als optimaler Kandidat für das Adsorbens in der Trennsäule dieser Arbeit angesehen. Dagegen wurde die Aktivkohle sowie das Molekularsieb auch deswegen getestet, weil ein geeignetes Adsorbens für die Reinigung des in BOREXINO verwendeten Stickstoffs gesucht wurde. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Kapitel 5 nochmals in einem allgemeineren Rahmen diskutiert. Die Messwerte werden aber bereits hier vorgestellt, um sie mit den Daten des Chromosorb 102 vergleichen zu können.

Jede Messreihe startete damit, dass die Chromatographiesäule unter Vakuum oder unter Heliumfluss bei einer Temperatur von ungefähr 200 °C bis 250 °C ausgeheizt wurde. Dabei werden adsorbierte Verunreinigungen von dem jeweiligen Adsorbens desorbiert und entweder abgepumpt oder mit dem Heliumgasstrom fortgetragen. Eine Ausheizzeit von wenigen Minuten ist dabei ausreichend, da diese Messungen nur der Bestimmung der chromatographischen Kenngrößen dienen und geringe Restkontaminationen noch keine Rolle spielen. Bei den eigentlichen Aktivitätsmessungen kann der Ausheizvorgang auf einige Stunden ausgedehnt werden. Als nächster Schritt wurde eine kleine Menge (meist etwa 1 cm³ bis 2 cm³) einer definierten Mischung aus Gasen oder auch nur ein einzelnes Gas auf den Anfang der Chromatographiesäule gefroren. Das bedeutet, dass die Säule in ein Kältebad aus flüssigem Stickstoff (−196 °C) getaucht wurde und die Gasprobe dann mit oder ohne Trägergas auf

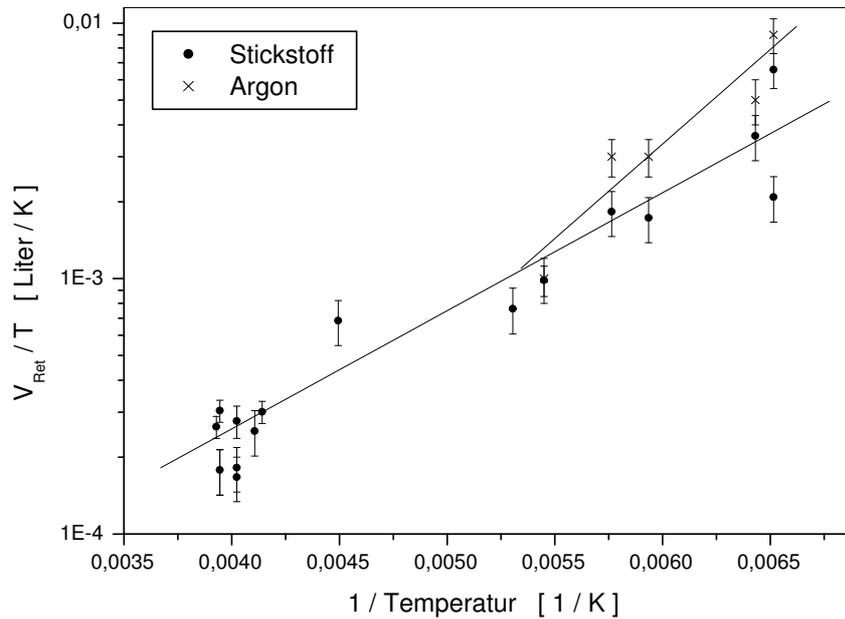


Abbildung 4.2: Die Retentionsvolumina V_{Ret} für Stickstoff und Argon an der in dieser Arbeit benutzten Chromosorbssäule. Aufgetragen ist V_{Ret}/T in Abhängigkeit von $1/T$. In halblogarithmischer Darstellung wird eine Gerade erwartet.

den Anfang der Säule aufgebracht wurde. Da die chromatographische Bewegung der meisten Gase bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ sehr langsam ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Gasprobe in den wenigen Minuten, die die Vorbereitung der nächsten Schritte benötigt, selbst unter ständigem Heliumfluss praktisch nicht weiterbewegt. Dies geschieht erst, wenn die Temperatur signifikant erhöht wird. Da die Kühlung dabei aus einem Ethanol-Kältebad besteht, ist ein Temperaturbereich unter etwa $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht erreichbar. Dagegen sind höhere Temperaturen problemlos erreichbar, wobei eine gute Langzeit-Stabilität des Temperaturbades mit der verwendeten Methode nicht immer möglich ist. Die Gase werden am Ende der Säule mit dem Thermistor nachgewiesen. Neben der Temperatur kann als weiterer wichtiger Parameter der Trägergasfluss variiert werden. Man erhält dann als Messwerte die Durchbruchzeit sowie die Peakhöhen, -breiten und -flächen für die jeweilige Gaskomponente als Funktion von Adsorbens, Trägergasfluss und Temperatur.

4.2.1 Retentionszeiten und -volumina

Zunächst sollen nur die Retentionszeiten- und volumina, das heißt die Zeiten und Volumina, die der Position des Peakmaximums entsprechen, betrachtet werden. Die Konzentration einer jeden Komponente nach der Säule als Funktion des durchströmten Trägergasvolumens wird dabei durch Gleichung (2.63) beziehungsweise (2.66) beschrieben. Bei bekanntem Fluss lässt sich aus der Retentionszeit das Retentionsvolumen und damit gemäß Gleichung (2.70) die Henry-Konstante für die jeweiligen Adsorbentien berechnen. Deren Temperaturabhängigkeit ist durch Gleichung (2.23) gegeben. Die Messwerte sind in den Tabellen A.1 bis A.4 im Anhang zusammengestellt. Es ist zu beachten, dass nicht alle Werte aus diesen Tabellen zur Auswer-

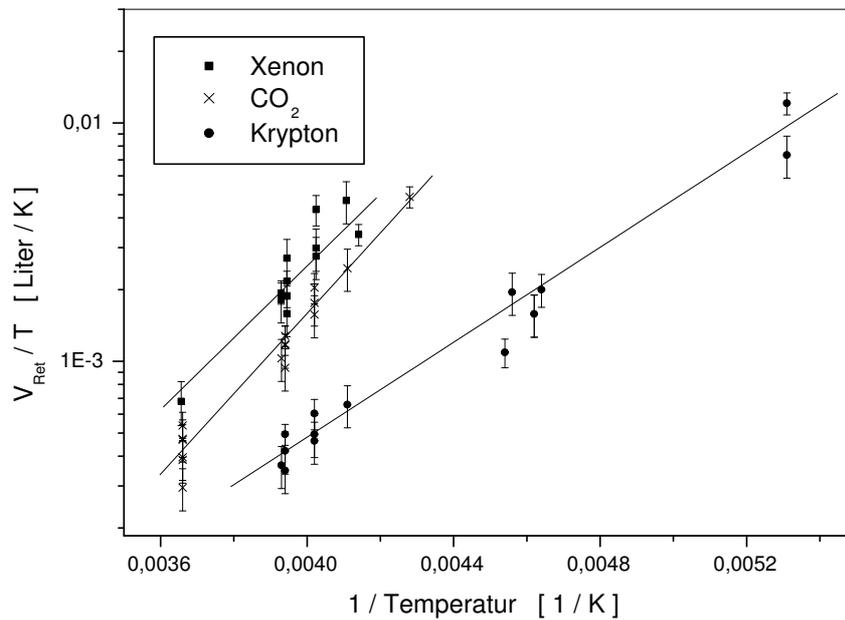


Abbildung 4.3: Die Retentionsvolumina für Krypton, Kohlendioxid und Xenon an der in dieser Arbeit benutzten Chromosorbsäule. Wie in Diagramm 4.2 ist V_{Ret}/T gegen $1/T$ in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen.

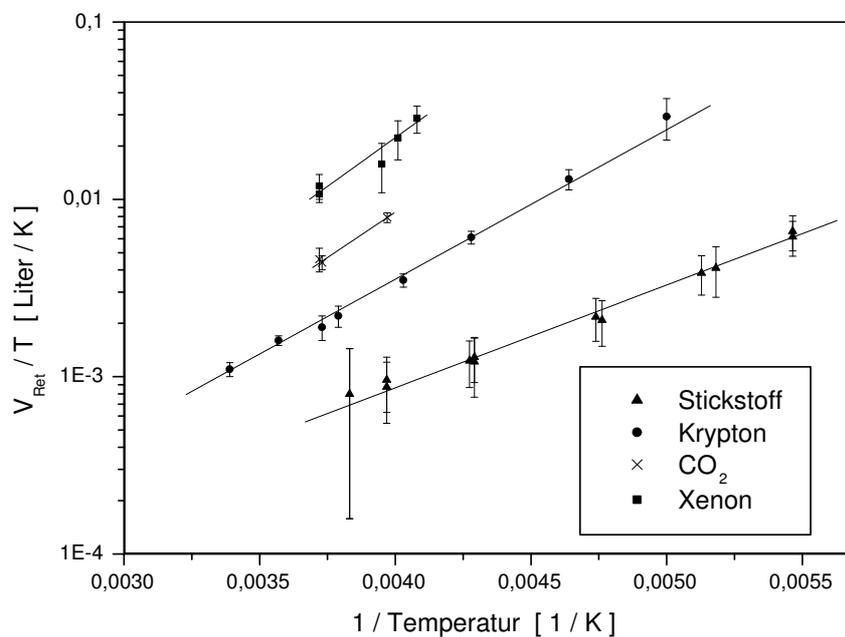


Abbildung 4.4: Die Retentionsvolumina für N_2 , Kr, CO_2 und Xe an der Aktivkohle CarboAct in der Auftragung V_{Ret}/T gegen $1/T$. Die Daten der Stickstoff-Messreihe wurden mir freundlicherweise von B. Freudiger zur Verfügung gestellt [Fre 03].

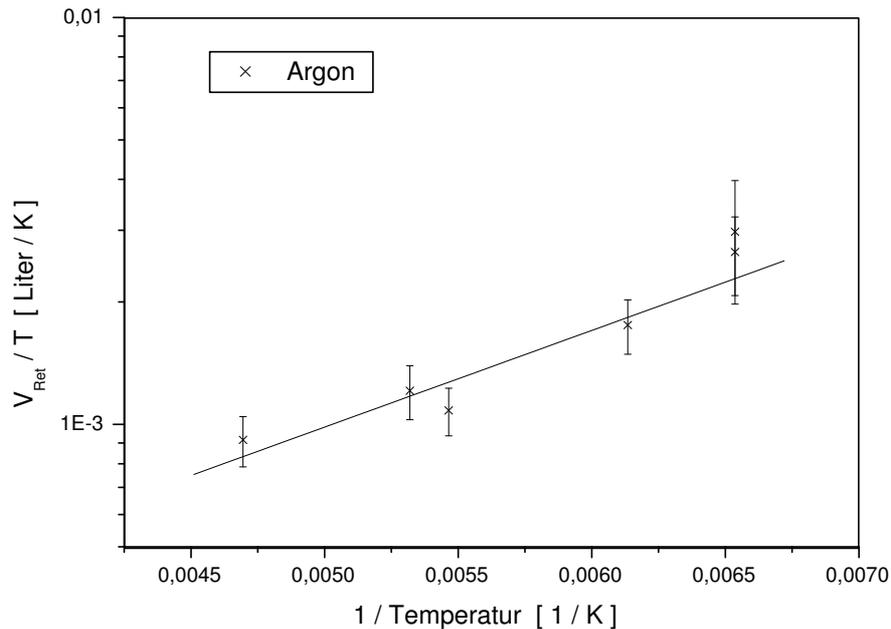


Abbildung 4.5: Die Retentionsvolumina für Argon an dem zeolithischen Molekularsieb MS 5Å in der Auftragung V_{Ret}/T gegen $1/T$.

tung der Retentionsgrößen herangezogen werden können. Der Grund dafür sind Asymmetrieffekte, die zu einer relativen Verschiebung des Peakmaximums nach vorne oder nach hinten führen (vergleiche Abschnitt 2.2.2: Tailing und Fronting). Die Größe dieser systematischen Effekte hängt von verschiedenen Parametern ab (zum Beispiel Trägergasfluss, Testgasmenge). Bei manchen Messungen wichen diese Parameter sehr stark von den Durchschnittswerten der übrigen Messungen ab. Die daraus resultierenden systematischen Abweichungen sind entsprechend groß. Daher werden diese Messungen, auf die ich im Abschnitt 4.2.2 nochmals zurückkommen werde, nicht zur Ermittlung des Henry-Konstanten herangezogen.

Die Abbildungen 4.2 bis 4.5 zeigen graphische Darstellungen der erhaltenen Ergebnisse. Dabei wurde V_{Ret}/T gegen $1/T$ aufgetragen, da dann für jedes Gas ein exponentieller Zusammenhang, das heißt bei halblogarithmischer Darstellung eine Gerade erwartet wird (Kombination von Gleichung (2.23) und Gleichung (2.70)). Es ist zu erkennen, dass sich die Messwerte an Aktivkohle viel genauer an die theoretische Erwartungen anpassen lassen, als die Messwerte an Chromosorb 102. Dies liegt nicht an unverständlichen Effekten bei der Wechselwirkung zwischen den Gasen und dem Chromosorb 102, sondern an einer unterschiedlichen Optimierung. Während die meisten Messwerte an Chromosorb 102 als Nebenprodukte bei der Suche nach einer optimalen Vorgehensweise bei den verschiedenen Gastrennverfahren aufgenommen wurden, wurde das Adsorptionsverhalten an der Aktivkohle systematisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Insbesondere wurden bei der Aktivkohle für jede Messung immer nur zwei Temperaturen verwendet: -196 °C zum Auffrieren und die Temperatur, für die die Retentionszeit untersucht werden sollte. Bei den Messungen an Chromosorb 102 wurde die Temperatur dagegen oft in mehreren Schritten erhöht. Daher muss davon ausgegangen werden, dass das Testgas teilweise schon entlang der Säule zu laufen begann, bevor die ei-

Adsorbens	Testgas	$q_{st}^0 = -B \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$A \left[10^{-12} \frac{\text{m}^3}{\text{K}} \right]$	$H_0 = \frac{A}{R \cdot m_{Ads}} \left[10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{Pa}} \right]$
Chromosorb	N ₂	-8,9 ± 0,6	3650 ± 1270	73 ± 26
Chromosorb	Ar	-14,2 ± 2,7	< 480 (90% C.L.)	< 9,7 (90% C.L.)
Chromosorb	Kr	-19,1 ± 0,9	50 ± 24	1,0 ± 0,5
Chromosorb	CO ₂	-32,3 ± 1,5	< 0,6 (90% C.L.)	< 0,011 (90% C.L.)
Chromosorb	Xe	-28,9 ± 4,8	< 10 (90% C.L.)	< 22 (90% C.L.)
Aktivkohle	N ₂	-11,1 ± 0,3	4160 ± 780	420 ± 80
Aktivkohle	Kr	-16,1 ± 0,4	1500 ± 310	150 ± 30
Aktivkohle	CO ₂	-19,7 ± 1,3	660 ± 40	66 ± 40
Aktivkohle	Xe	-21,0 ± 2,1	< 2070 (90% C.L.)	< 210 (90% C.L.)
MS 5Å	Ar	-4,5 ± 0,8	63800 ± 34100	5910 ± 3170

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der aus der Bestimmung der Retentionsvolumina für verschiedene Temperaturen abgeleiteten Messwerte für H_0 und q_{st}^0 .

gentlich interessierende Temperatur eingestellt wurde. Diese systematischen Effekte sind je nach Trennproblem unterschiedlich stark und bedingen damit die größere Ungenauigkeit bei den Chromosorbmessungen.

Für das Molekularsieb MS 5Å liegen nur für Argon ausreichend viele Messdaten vor, um einen funktionalen Zusammenhang für die Henry-Konstante zu ermitteln. Dass dies für die anderen untersuchten Gase nicht möglich war, lag an der kleinen Säule, die für die Molekularsiebmessungen verwendet wurde (vergleiche Tabelle 4.1). Dadurch geschah der Durchbruch bei höheren Temperaturen praktisch unverzögert, so dass nur ein oberes Limit angegeben werden kann. Wie bereits erwähnt, wurde diese Messung nicht im Hinblick auf eine genaue Bestimmung der Henry-Konstanten optimiert. Vielmehr sollte qualitativ getestet werden, ob das Molekularsieb bessere oder schlechtere Rückhalteeigenschaften als die bis dahin verwendete Aktivkohle CarboAct hat (siehe Kapitel 5). Dazu wurde es auch bei sehr tiefen Temperaturen getestet, bei denen für viele Adsorptiva ein Durchbruch bis zum Ende der Messung nicht beobachtet wurde. In diesem Fall kann für das Retentionsvolumen nur eine untere Grenze angegeben werden.

Zu jeder Messreihe in den Diagrammen wurde die beste Regressionsgerade berechnet, das heißt es wurde eine Funktion der Form

$$\frac{V_{Ret}}{T} = A \cdot \exp \frac{B}{RT} \quad (4.1)$$

angepasst, aus der A und B entnommen werden können. Aus Gleichung (2.23) folgt, dass B gleich dem Negativen der isotheren Adsorptionswärme q_{st}^0 ist. Unter Hinzunahmen von Gleichung (2.70) folgt ein Zusammenhang zwischen A und der Henry-Konstanten H_0 . Es gilt $A = H_0 \cdot R \cdot m_{Ads}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Interpretation der Ergebnisse

Eine weitergehende Interpretation der erhaltenen Messdaten wird wie schon mehrfach erwähnt in Kapitel 5 im Zusammenhang mit weiteren Messdaten vorgenommen. Hier sollen die Ergebnisse nur im Hinblick auf die Trennfähigkeit von Krypton von den übrigen Gasen analysiert werden.

Die Messdaten sind für sich allein genommen nicht aussagekräftig genug, um zu entscheiden, welches Adsorbens für die Trennung von Krypton von anderen Komponenten am geeignetsten ist. Das liegt darin begründet, dass aufgrund der guten Erfahrungen in GALLEX/GNO von Anfang an die Tendenz dahingehend war, Chromosorb 102 zu benutzen. Daher waren die meisten Messungen daraufhin ausgelegt zu bestätigen, dass Chromosorb 102 auch für Krypton geeignet ist. Wie man aus Tabelle 4.2 erkennt, unterscheiden sich die verschiedenen Testgase sowohl an Chromosorb 102 als auch an Aktivkohle deutlich in ihren isothermen Adsorptionswärmen q_{st}^0 . Da sich q_{st}^0 nach Gleichung (2.23) exponentiell in der Henry-Konstanten niederschlägt, ist seine Bedeutung für die Trennbarkeit der Gase wichtiger, als die von H_0 . Damit lässt sich feststellen, dass im Hinblick auf Retentionszeiten oder -volumina sowohl Chromosorb 102 als auch Aktivkohle für die Reinigung von Krypton von anderen Komponenten geeignet ist. Wird die Temperatur geeignet gewählt, so unterscheiden sich die Durchbruchzeiten von Krypton hinreichend stark von denen der benachbarten Komponenten im Chromatogramm, so dass eine Trennung in jedem Falle möglich wird. Die bedeutsamere Größe im Hinblick auf die geeignete Adsorberwahl ist die Peakform, die im nächsten Abschnitt behandelt wird.

4.2.2 Peakformen und Trennvermögen

Die Formen der Peaks in den Chromatogrammen einer Säule haben in zweierlei Hinsicht eine Bedeutung für die Trennbarkeit verschiedener Gase mit dieser Säule. Zum einen sollen die einzelnen Peaks schmal sein, das heißt die Säule soll eine möglichst hohe Auflösung besitzen. Zum anderen ist es vorteilhaft, wenn die Peaks möglichst symmetrisch sind, da ansonsten selbst bei guter Auflösung der Schwanz eines Peaks noch bis zum Beginn des nächsten Peaks reichen kann. In diesem Abschnitt werde ich deshalb die Einflüsse der beiden Parameter Temperatur und Trägergasfluss auf die Peakform auswerten. Ich werde mich dabei nur auf Messwerte mit Krypton beziehen. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich qualitativ auf andere Gase übertragen. Zu jedem Peak von Krypton wurde dazu neben der Retentionszeit zusätzlich die Höhe, sowie die rechte und linke Breite (vergleiche Abbildung 2.5) aus dem Chromatogramm abgelesen. Die Messwerte sind in Tabelle A.5 im Anhang zusammengestellt.

Tabelle A.5 enthält neben den Messwerten noch drei weitere Spalten. Die mit *HETP* bezeichnete Spalte gibt die Höhe eines theoretischen Bodens während der entsprechenden Messung an. Laut Gleichung (2.72) lässt sich die Zahl der theoretischen Böden N aus dem Retentionsvolumen sowie der Gesamtbreite eines Peaks ermitteln. Bei bekannter Säulenlänge (siehe Tabelle 4.1) kann somit *HETP* ermittelt werden. Gleichung (2.72) besagt zudem, dass die Breite w eines Peaks mit zunehmender Zahl der Böden N , das heißt kleinerem *HETP*, abnimmt. Daher ist für eine gute Trennfähigkeit ein möglichst kleines *HETP* anzustreben.

Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die Abhängigkeit von *HETP* von der Temperatur beziehungsweise dem Trägergasfluss für die Aktivkohle CarboAct sowie für Chromosorb 102.

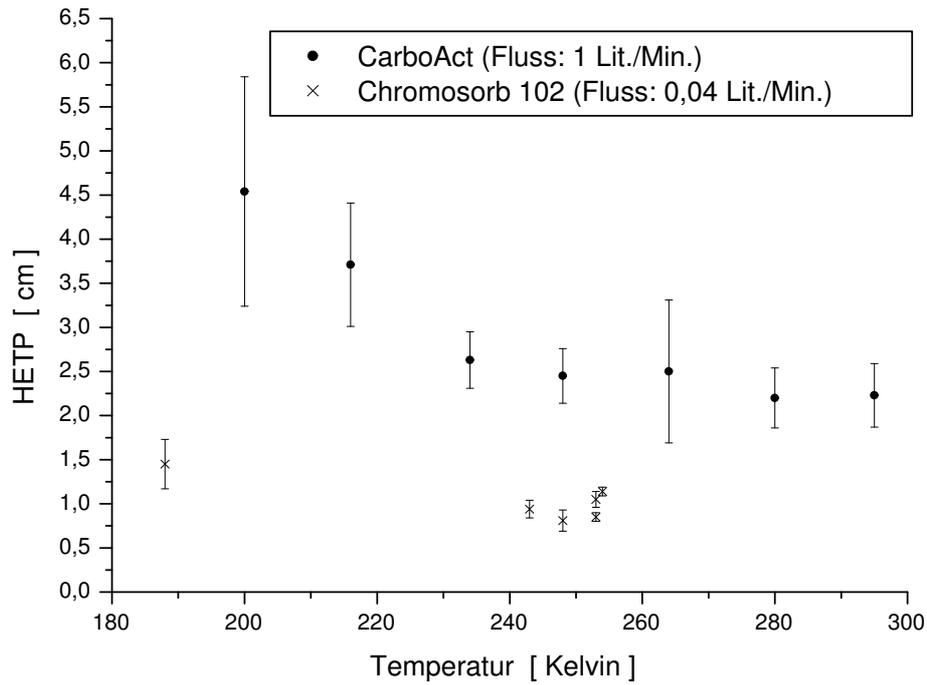


Abbildung 4.6: HETP der CarboAct- und Chromosorbsäule für Krypton als Funktion der Temperatur.

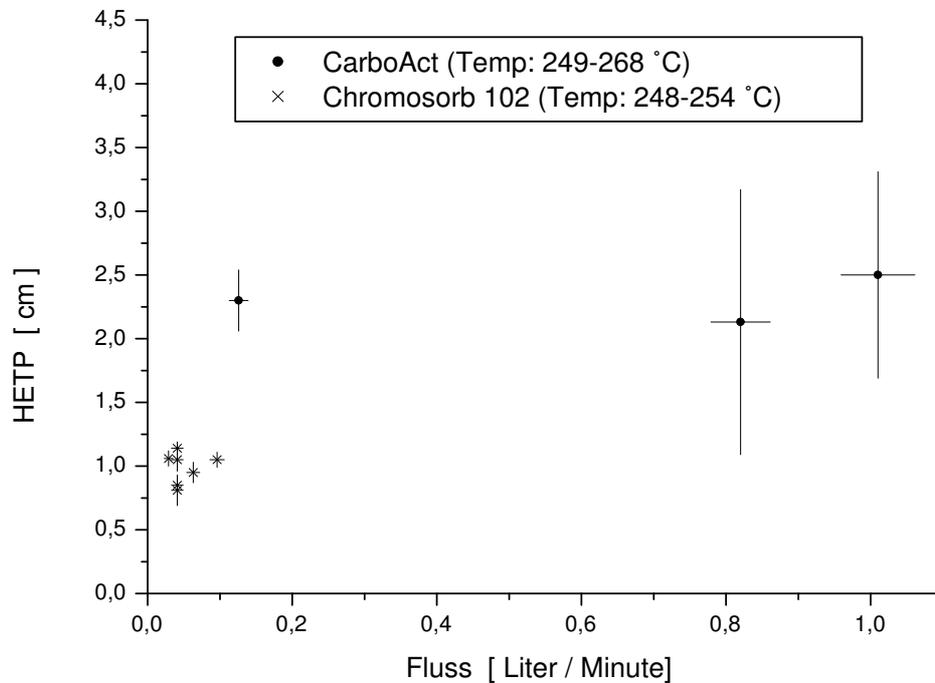


Abbildung 4.7: HETP der CarboAct- und Chromosorbsäule als Funktion des Heliumflusses.

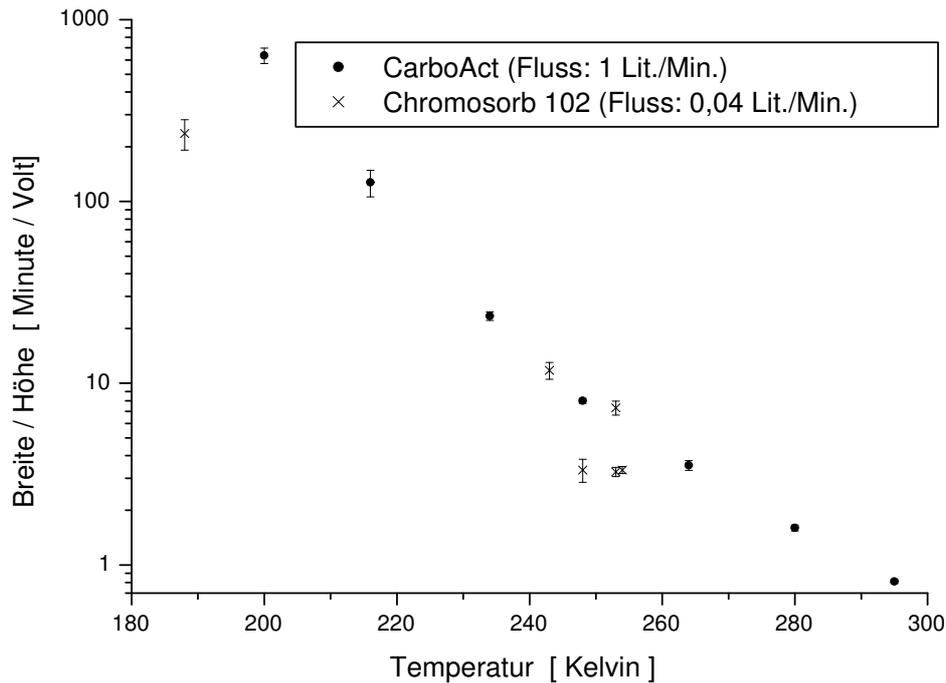


Abbildung 4.8: Die Breite der Kryptonpeaks an der CarboAct- und Chromosorbsäule normiert auf die Höhe als Funktion der Temperatur.

Es fällt auf, dass das *HETP* für CarboAct systematisch größer ist, als für Chromosorb 102. Nach dem oben Gesagten resultiert daraus eine bessere Auflösung der Chromosorbsäule. Hierbei ist es wichtig, dass die Durchmesser der Säulen gleich waren. Das ist eine Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der beiden Resultate, da nur in diesem Fall die durch eine Querschnittsfläche der Säule strömende Gasmenge bei gleichem Fluss gleich ist. Die Abhängigkeit von *HETP* von der Temperatur ist schwach, jedoch ist für CarboAct der Trend zu erkennen, dass *HETP* mit sinkender Temperatur ansteigt und damit die Auflösung abnimmt. Ob dies auch für Chromosorb 102 gilt, lässt sich mit den wenigen Datenpunkten nicht entscheiden. Für die Praxis zur Gastrennung ist es aus einem weiteren Grund nicht zu empfehlen, bei zu niedrigen Temperaturen zu arbeiten: Dann werden nämlich die Peaks stark in die Länge gezerrt und die Gastrennung dauert sehr lange. Die Abhängigkeit von *HETP* von der Strömungsgeschwindigkeit, die proportional zum eingestellten Fluss ist, ist theoretisch untersucht worden. Die van-Deemter-Gleichung beschreibt den genannten Zusammenhang für gepackte Säulen (siehe zum Beispiel [Ett 96]). Im Wesentlichen spielen hierbei Diffusionseffekte eine Rolle, die dazu führen, dass das Adsorptiv verschieden schnell den Weg zu den verfügbaren Adsorptionsplätzen findet. Bei sehr kleinen Gaseschwindigkeiten u fällt *HETP* zunächst mit $1/u$ ab, um dann nach Durchqueren eines Minimums wieder linear anzusteigen.

In Abbildung 4.7 ist kein Hinweis auf einen abfallenden Anteil zu erkennen. Auch ein ansteigender Anteil ist mit den weniger Datenpunkten nicht erkennbar. Da die Messwerte bei kleinen Flüssen offensichtlich noch zu keiner Verschlechterung der Auflösung führen, kann angenommen werden, dass die verwendeten Flüsse bereits größer als der Fluss sind, der einem

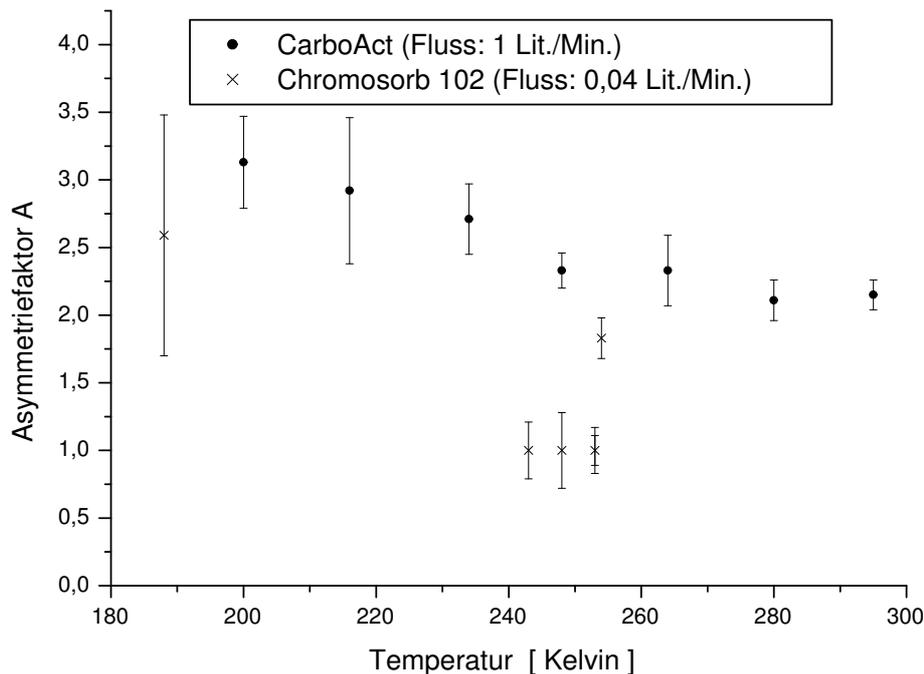


Abbildung 4.9: Die Asymmetrie der Kryptonpeaks an der CarboAct- und Chromosorbsäule als Funktion der Temperatur.

minimalen *HETP* entspricht. Deshalb wurden für die späteren Gastrennungsanwendungen die kleinsten Flüsse verwendet, die mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Flussmessers noch einstellbar waren, da diese theoretisch zur schärfsten Trennung der Peaks führen.

Die Situation sieht anders aus, wenn nur die Breite der Peaks betrachtet wird. Diese steigt ungefähr exponentiell mit sinkender Temperatur an, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist. Dabei wurde die gemessene Breite in Bezug zur Höhe der Peaks gesetzt, da auch durch einen größeren Peak bereits eine Verbreiterung eintritt – ein Effekt der hier nicht von Interesse ist. In dem starken Anstieg der Verbreiterung spiegelt sich die Tatsache wider, dass die Henry-Konstante und damit die Retentionszeit ebenfalls stark mit abnehmender Temperatur ansteigt. Dadurch wird das Chromatogramm in die Länge gezerrt, was sich auch in der Verbreiterung der Peaks bemerkbar macht. Dieser Effekt verändert die Auflösung einer Säule nicht.

Ich habe bereits erwähnt, dass neben der Breite auch die Asymmetrie der Peaks das Trennvermögen einer Säule mitbestimmt. Eine sinnvolle Definition der Peakasymmetrie ist durch das Verhältnis A der späteren zur früheren Peakflanke gegeben. Für Peaks mit Tailing ist dieses Verhältnis größer als eins, während es im Falle von Fronting kleiner als eins ist. Die in den Abbildungen 4.9 sowie 4.10 aufgetragenen Messwerte lassen keine Abhängigkeit von A vom Fluss und höchstens eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur (je tiefer desto asymmetrischer) erkennen. Dagegen ist zu erkennen, dass die Peaks generell auf der Aktivkohle CarboAct asymmetrischer sind als auf dem Chromosorb 102. Dies lässt sich durch die weite Porengrößenverteilung von Aktivkohle erklären und ist ein weiterer Grund für die

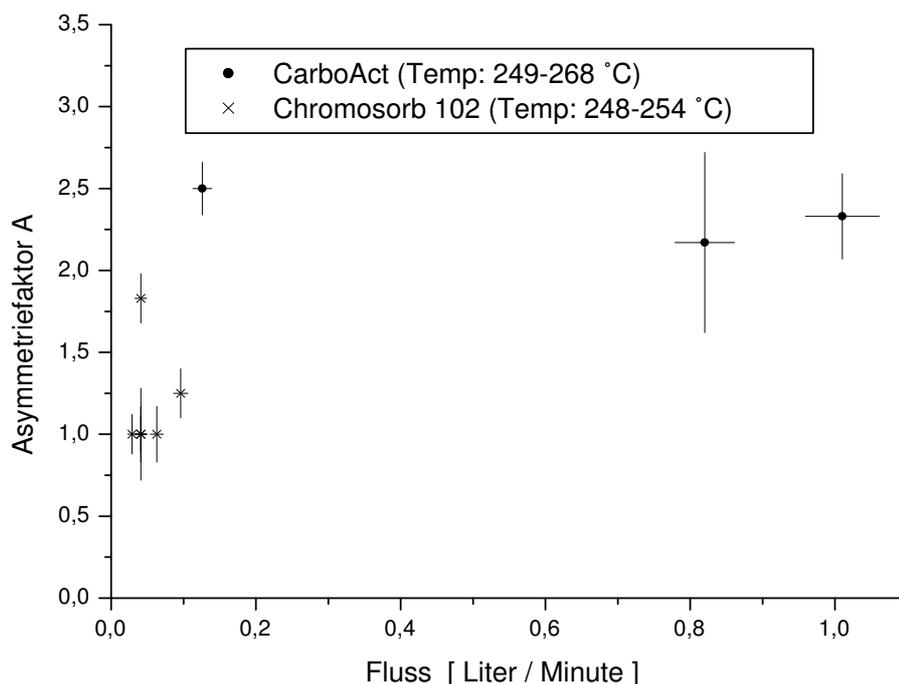


Abbildung 4.10: Die Asymmetrie der Kryptonpeaks an der CarboAct- und Chromosorbsäule als Funktion des Heliumflusses.

Verwendung von Chromosorb 102 als Adsorbens für die Kryptonmessungen.

4.2.3 Weitere Beobachtungen und Fehlerquellen

Die Peakformen wurden auch bei den Messungen am Molekularsieb 5Å beobachtet, aufgrund der wenigen Datenpunkte aber nicht quantitativ analysiert. Dennoch konnte ein systematischer Unterschied festgestellt werden: Während die Peaks sowohl bei der Aktivkohle als auch beim Chromosorb 102 ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Tailing aufweisen, war beim Molekularsieb MS 5Å ausnahmslos Fronting zu beobachten. Dies liegt an der Porosität. Wie der Name sagt, weist das verwendete Molekularsieb nur Poren, oder besser gesagt Kanäle, mit einem fest definierten Durchmesser im Bereich von 5 Å auf. Wie ich in Kapitel 5.1 erläutern werde, sind diese Kanäle für Krypton zu eng. Das Kryptonatom kann nicht eindringen und es „bemerkt“ nichts von der porösen Struktur. Dadurch entfallen Tailing-Effekte wie bei porösen Adsorbentien und eventuell vorhandene Fronting-Effekte werden sichtbar (vergleiche Abschnitt 2.2.2).

Ein anderer Effekt, der zu Tailing führt, wurde beobachtet, als große Mengen (einige zehn Normkubikzentimeter) Atmosphärenluft über die Säule geleitet wurden. Die entsprechenden Stickstoff-Peaks hatten einen Asymmetriefaktor von größer als sechs und lagen damit deutlich über den Asymmetriefaktoren aus den Diagrammen 4.9 beziehungsweise 4.10. Der Grund hierfür ist die Säulenüberladung, die dazu führt, dass bereits bevor sich ein Gleichgewicht einstellt alle Adsorptionsplätze belegt sind und der Rest des Adsorptivs in der mobilen Phase gar

nicht mehr in Kontakt mit der Oberfläche des Adsorbens kommt. Da eine Adsorption in vielen Lagen energetisch ungünstig ist, läuft der nicht-adsorbierte Teil des Adsorptivs mit größerer Geschwindigkeit über die Säule. Das Peakmaximum wird relativ nach vorne verschoben. Da die Probenmenge in diesen Luftmessungen signifikant von der Probenmenge in den übrigen Messungen abweicht und damit eine maßgebliche Verfälschung der scheinbaren Retentionszeit bedingt, wurden die entsprechenden Resultate nicht in die Berechnung der Henry-Konstanten mit einbezogen.

Ebenso nicht zur Auswertung herangezogen wurden Messungen, bei denen andere Parameter wie zum Beispiel der Trägergasfluss stark von dem gewöhnlichen Fluss abwichen. Auch wenn eine Messung bei mehreren verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde und sehr lange dauerte, wurde ihr Ergebnis nicht verwendet, wenn nicht mehr gesichert war, dass später durchbrechende Gaskomponenten nicht bereits bei tiefen Temperaturen ein großes Stück entlang der Säule gewandert sind.

Durch das Weglassen dieser kritischen Messungen ergab sich eine gute Vergleichbarkeit der Daten untereinander. Dennoch schwanken die Messwerte in einigen der obigen Diagramme stärker, als der statistische Fehler alleine dies erlauben würde. Die zugrunde liegenden systematischen Ursachen können vielfältig sein. Neben der gerade beschriebenen teilweisen Wanderung der Gaskomponenten bei tiefen Temperaturen ist einer der dominanten Fehler die Unsicherheit der Temperatur. Da das Kältebad aus Ethanol besteht, welches zuvor mit flüssigem Stickstoff auf die gewünschte Temperatur abgekühlt wurde, können viele ungewünschte Effekte eintreten. In jedem Fall wird sich ein Temperaturgradient innerhalb des Kältebades einstellen, da das kältere Ethanol zu Boden sinkt, während die oberen Schichten durch die Umgebungsluft aufgewärmt werden. Dieses Problem konnte teilweise durch Umrühren behoben werden, doch da nicht ständig gerührt wurde, stellte sich der Gradient immer wieder neu ein. Zudem wärmt sich durch den Kontakt mit der Umgebung das Ethanol auf, so dass insbesondere während einer langen Messung die Temperatur ständig ansteigt. Schließlich ist kaltes Ethanol so viskos, dass es fest an der Säule haftet und nur sehr langsam abtropft, wenn – zum Beispiel bei einer Temperaturerhöhung von -110 °C auf -60 °C – das Ethanolgefäß unter der Säule entfernt wird. Dadurch wird das wärmere Ethanol mit dem noch an der Säule haftenden kälteren Ethanol gemischt und die tatsächliche Temperatur liegt unter den gewünschten -60 °C . Es ist jedoch ausgeschlossen, für den Austausch länger als einige Sekunden zu warten, da ansonsten die Gefahr besteht, dass sich die oberen Teile der Säule aufwärmen und damit das Messergebnis verfälschen würden.

Ich habe keine weiteren Anstrengungen unternommen, diese systematischen Fehler zu vermindern oder zu quantifizieren, denn wie ich bereits betont habe, war das Ziel nicht die Ausmessung von Adsorptions- beziehungsweise Chromatographieparametern, sondern die Entwicklung eines funktionsfähigen Trennverfahrens für Edelgase. Es zeigte sich anhand der durchgeführten Messungen, dass dies auch mit den bestehenden systematischen Unsicherheiten mit hinreichender Präzision reproduzierbar möglich war. Die entwickelten Reingungsverfahren werden nun beschrieben.

4.3 Die Reinigungsprozeduren für Edelgasproben

Nach den Ergebnissen aus dem vorhergehenden Abschnitt ist klar, dass Chromosorb 102 ein geeignetes Adsorbens für die vorliegenden Trennprobleme ist. Um eine Prozedur für die Reinigung einer Gasprobe aufzustellen, muss man sich zunächst klar machen, welche Komponenten darin von Interesse sind und welche störenden Gase man abtrennen will. Im Falle dieser Arbeit lag das Interesse auf den Edelgasen Argon, Krypton, Radon sowie Xenon. Während die drei ersten Gase aufgrund ihrer in der Natur vorkommenden Nuklide ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{222}Rn in BOREXINO eine potenzielle Untergrundquelle darstellen (siehe Abschnitt 1.2), wurde Xenon deswegen untersucht, weil das ^{235}U -Spaltprodukt ^{133}Xe einen möglichen Zugang zum empfindlichen Nachweis von Uran bietet, der für das LENS-Experiment von Interesse war (siehe Kapitel 7.7). Die hauptsächlich störenden Gase sind die jeweils anderen Edelgasnuklide sowie die atmosphärischen Gase N_2 , O_2 und CO_2 . Daneben stellen auch organische Verbindungen, die aus Fetten, Lösungsmitteln oder Elastomerdichtungen stammen, mögliche Störquellen dar, die beachtet werden müssen. Im Folgenden werde ich erläutern, wie die Prozeduren zur Abtrennung der störenden Gase in jedem der vier Fälle auszusehen hat. Für alle Messungen wurde die in Abschnitt 3.1 beschriebene Apparatur benutzt. Der einzige zu ändernde Parameter ist die Temperatur, denn wie ich im vorhergehenden Abschnitt erläutert habe, wird für den Fluss immer ein möglichst kleiner Wert, meist 30 bis 60 Milliliter pro Minute, gewählt.

4.3.1 Reinigungsprozedur für Argon

Chromosorb 102 ist ein Adsorbens mit einer geringen inneren Polarität. Daher findet die Adsorption dominierend über die van-der-Waals Wechselwirkung statt. Das in Abschnitt 2.1.5 vorgestellte Modell von Maurer sollte daher qualitativ auch für Chromosorb 102 gültig bleiben. Das bedeutet nach Gleichung (2.45) insbesondere, dass sich die Retentionszeiten der verschiedenen Gase gemäß $T_C/\sqrt{P_C}$ anordnen werden. Eine tabellarische Übersicht der kritischen Drücke und Temperaturen einiger Gase ist in Tabelle 2.2 gegeben. Aus ihr ist zu entnehmen, dass Stickstoff, Argon und Sauerstoff sehr eng beeinanderliegende Peaks erzeugen werden. Da die Henry-Koeffizienten zudem für diese Gase sehr klein sind (siehe Abbildung 4.2), wird der Durchbruch sehr schnell geschehen, wenn die Arbeitstemperatur nicht möglichst niedrig gewählt wird. Da das abgetrennte Gas in einer Kühlfalle wieder aufgefangen werden soll, muss für den Experimentator genügend Zeit zur Verfügung stehen, um die entsprechenden Ventile zu betätigen. Deswegen wird für Argon eine Temperatur des Ethanolbades in der Nähe des Gefrierpunktes gewählt. In diesem Fall liegt der Durchbruchzeitpunkt für Stickstoff bei der verwendeten Chromosorbsäule bei etwa 20 Minuten. Während in keinem Fall zu beobachten war, dass der Sauerstoffpeak vollständig vom Stickstoffpeak trennbar war, konnte im Falle des binären Systems Stickstoff/Argon eine fast vollständige Trennung erreicht werden. Der Überlapp kann anhand der Flächeninhalte der Chromatographiepeaks zu weniger als 5 % abgeschätzt werden.

In der Praxis wird man auf der abfallenden Flanke des Stickstoffpeaks mit der Sammlung des Argons in der Kühlfalle beginnen. Dadurch lässt sich ein Verlust von Argon vermeiden. Der unerwünschte Anteil an Stickstoff, der dann noch mit dem Argon vermischt ist, ist klein genug, um in einem nachfolgenden Schritt von der Getterpumpe vollständig eliminiert zu werden. Es ist jedoch zu beachten, dass dies nur so lange gilt, bis die Menge an Stickstoff

nicht wesentlich größer als etwa 1 cm^3 ist. Ansonsten würde die Breite des Stickstoffpeaks zu groß werden und das Trennvermögen würde stark absinken. In einem solchen Fall könnte eine (mehrfache) Wiederholung des Prozesses helfen. Die nächste potenziell gefährliche Komponente nach Argon ist bereits Krypton. Da Krypton ein deutlich größeres Verhältnis $T_C/\sqrt{P_C}$ hat, ist auch dessen Adsorption stärker. In der Praxis bedeutet dies, dass man genügend Zeit hat, um das Sammeln des Argons zu stoppen, ohne der Gefahr zu erliegen, die Probe mit Krypton zu kontaminieren.

4.3.2 Reinigungsprozedur für Krypton

Will man Krypton von anderen Gaskomponenten befreien, so muss man bei höheren Temperaturen arbeiten. Hierbei ist es zunächst sinnvoll, vorhandene Luft-, Stickstoff- oder Argonreste bei niedrigen Temperaturen, das heißt mit hoher Auflösung, über die Säule laufen zu lassen. Dadurch kann man unerwartete Effekte frühzeitig erkennen und unter Umständen noch die geeigneten Maßnahmen ergreifen, bevor Krypton durchbricht. Wenn der Argonpeak oder, falls Argon in einer Probe nicht vorhanden ist, der Stickstoff- beziehungsweise Sauerstoffpeak wieder auf Null zurückgegangen ist, kann die Temperatur erhöht werden. Ein Verharren bei der kalten Temperatur würde den Durchbruch des Kryptons sehr lange hinauszögern. In Abschnitt 4.2.2 wurde ausgeführt, dass die ideale Arbeitstemperatur möglichst hoch ist. Die Begrenzung nach oben wird auch hier wie im Falle von Argon dadurch gegeben, dass genügend Zeit für die notwendigen Operationen zur Verfügung stehen muss. Es erwies sich als praktikabel bei einer Temperatur von etwa $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu arbeiten. Nach dem Wechsel des Kältebades vergehen dann noch etwa fünf bis zehn Minuten, bis der Kryptondurchbruch beginnt, wobei der Peak dann relativ scharf ist (Breite ungefähr fünf Minuten). Auch beim Krypton gibt es keinen direkten Nachfolger im Chromatogramm, der eine ernsthafte Kontaminationsgefahr darstellen würde. Das CO_2 als nächster Kandidat folgt erst, wenn man die Temperatur nochmals signifikant erhöht.

4.3.3 Reinigungsprozedur für Xenon

Im Vergleich zu Argon und Krypton ist Xenon bereits ein unedles Gas, wie sich auch an dem sehr viel größeren $T_C/\sqrt{P_C}$ -Verhältnis zeigt. Dementsprechend können auch höhere Temperaturen verwendet werden. In den Versuchen zur Xenonabtrennung zeigte sich, dass $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ gut geeignet ist, um sowohl die Gesamtzeit des Trennvorgangs möglichst kurz zu halten und um andererseits genügend Zeit zwischen dem Durchbruch des Xenons und seinem Vorgänger, dem CO_2 , zu haben. Ob dabei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ von Anfang an gewählt wird oder ob analog zum Krypton die sehr frühen Peaks (N_2 , O_2 , Ar) bei tieferen Temperaturen aufgelöst werden und erst dann die Temperatur erhöht wird, bleibt zunächst offen. Die Entscheidung hängt davon ab, wie gut die in einer Probe enthaltenen Verunreinigungen vorher bekannt sind. Ist man beispielsweise daran interessiert herauszufinden, ob und wie stark eine Probe mit Luft verschmutzt ist, so ist es empfehlenswert, zu Beginn mit tieferen Temperaturen zu arbeiten.

Im Gegensatz zu Argon und Krypton hat man im Falle von Xenon einen Vorteil: Das Systems CO_2/Xe hat ähnliche Henry-Koeffizienten. Daher brechen die beiden Gase bei der gleichen Temperatur nur wenig verzögert durch. Die Verzögerung ist aber bei den gewählten Bedingungen lange genug (etwa 5 Minuten), um beide Peaks scharf auflösen zu können. Da CO_2 als erstes der beiden Gase durchbricht, kann es als Indikator für Xenon verwendet werden:

Bricht es erst relativ spät durch (zum Beispiel weil die Säule etwas kälter ist als angenommen), so wird auch Xenon relativ spät durchbrechen und umgekehrt. Das Vorhandensein eines solchen Indikators wird vor allem dann nützlich, wenn nur sehr geringe Mengen an Xenon vorhanden sind, die nicht zu einem sichtbaren Peak führen (das gilt insbesondere für den Nachweis weniger radioaktiver Atome von ^{133}Xe). Während man in diesem Fall anhand von CO_2 verifizieren kann, dass man ungefähr zur richtigen Zeit mit der Sammlung des durchbrechenden Xenons beginnt, ist man im Falle von Krypton auf zuvor erlangte Erfahrungswerte angewiesen. Für Argon wäre N_2 als Indikator denkbar, aber die Durchbruchzeiten der beiden Gase liegen zu nah beieinander. Natürlich ist nur in den seltensten Fällen so viel CO_2 in einer Probe, dass man den entsprechenden Peak sieht. Man kann aber als eine Standardprozedur in Erwägung ziehen, die ^{133}Xe -Probe vor der Reinigung mit etwas CO_2 zu mischen, um nicht auf den Indikator verzichten zu müssen.

4.3.4 Reinigungsprozedur für Radon

Radon hat keine stabilen Isotope. Da auch das langlebigste Nuklid, ^{222}Rn , nur eine Halbwertszeit von 3,8 Tagen hat, ist es nicht möglich mit Mengen an Radon zu experimentieren, die groß genug wären, um einen Peak in einem Chromatogramm der in dieser Arbeit verwendeten Art zu sehen. Da Radon zudem aufgrund seiner Größe schon einen sehr unedlen Charakter besitzt und damit auch bei höheren Temperaturen fest an Adsorbentien haftet, bieten sich hier einfachere Möglichkeiten der Reinigung als die Gaschromatographie. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels erwähnt, wurde die ^{222}Rn -Problematik im Rahmen von BOREXINO intensiv untersucht. Bei den entwickelten Reinigungsverfahren wurden Komponenten, die stärker als Radon adsorbiert werden, bei Temperaturen oberhalb von -55 °C an Adsorbentien mit kleiner spezifischer Oberfläche (Kupferwolle, Glaswolle) ausgefroren [Rau 00, Sim 03]. Radon und alle schwächer adsorbierten Komponenten werden dabei nicht festgehalten, sondern mit dem Trägergas weitertransportiert. Sie werden dann an einer Aktivkohlefalle bei -196 °C festgehalten. Diese wird nachfolgend bei etwa -100 °C bepumpt, so dass die flüchtigen Komponenten entfernt werden. Unter Umständen muss dieser Prozess mehrmals an immer kleiner werdenden Fallen wiederholt werden. Schließlich bleibt Radon und, falls vorhanden, Xenon und CO_2 übrig. CO_2 kann in einer Falle mit befeuchtem NaOH chemisch gebunden werden. Das Vorhandensein von Xenon und möglichen anderen Verunreinigungen ist im Falle von Radon weniger kritisch als bei den Xenon-, Krypton- und Argonmessungen. Das liegt daran, dass ^{222}Rn ein α -Strahler ist und damit viel mehr Energie in den Zählrohren deponieren kann, als die β -Strahler ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{133}Xe . Das Anlegen einer relativ hohen Energieschwelle von 50 keV führt zu einer effektiven Unterdrückung aller β -Strahler (siehe Abschnitt 4.5).

In dieser Arbeit wurde Chromosorb 102 als Adsorbens für Radon getestet. Bei einem relativ unedlen Gas wie Radon spielen auch die Desorptionseigenschaften des verwendeten Adsorbens eine Rolle, denn sie bestimmen mit welcher Effizienz sich das Radon nach vollzogener Trennung in das Proportionalzählrohr übertragen lässt. Die Tatsache, dass die Peaks in den Chromatogrammen bei Chromosorb 102 schmalere sind, als bei Aktivkohle, entspricht einer besseren Desorptionseigenschaft des Chromosorbs. Daher ist es möglich, eine größere Adsorbensmasse pro Reinigungsschritt einzusetzen, was wiederum die Zahl der notwendigen Schritte und damit den Arbeitsaufwand für eine Messung reduziert. Das Verfahren hat sich als erfolgreich herausgestellt und die bestehenden Radonreinigungsanlagen wurden daraufhin teilweise umgerüstet. Weitere Einzelheiten werden in Kapitel 4.4 präsentiert.

4.3.5 Komplexe Reinigungsprozeduren

Die Konzeption der Apparatur zur Bearbeitung von Edelgasen war von Anfang an so gestaltet, dass sie möglichst vielseitig einsetzbar ist (vergleiche Kapitel 3.1). Deswegen wurden die verschiedenen Kühlfallen linear angeordnet und mit je zwei Bypässen versehen, einem individuellen für jede Falle und einem globalen, der an allen Fallen vorbeiführt. Damit ist es möglich die Fallen auf viele verschiedene Arten hintereinander zu schalten, um für jedes Reinigungsproblem eine individuelle Lösung zu finden. Da Proben häufig einmalig oder zumindest schwer wiederzubeschaffen sind, ist es auch wünschenswert, aus einer Probe mehrere Komponenten zu extrahieren und zu messen. Beispielsweise kann es von Interesse sein, aus einer Stickstoffprobe sowohl Argon als auch Krypton zu extrahieren oder das Interesse liegt auf Krypton und Radon. Nach einer Bestrahlung von ^{235}U in einem Reaktor entsteht sowohl ^{133}Xe wie auch ^{85}Kr , welches zur unabhängigen Überprüfung herangezogen werden kann. Um möglichst vielen dieser denkbaren Kombinationen gerecht zu werden, habe ich mich nach der Chromatographiesäule für drei Fallen entschieden: Eine kleine und eine große Aktivkohlefalle sowie eine kleine Chromosorb-falle (siehe Abbildung 3.1 und Tabelle 3.1). Um das sehr edle Argon wieder aufzufangen, bietet nur die bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte große Aktivkohlefalle genügend Sicherheit. Xenon und Radon können dagegen auch mit einer der anderen Fallen aufgefangen werden. Für Krypton war zum Zeitpunkt der Konstruktion der Anlage nicht klar, ob die kleineren Fallen ausreichend sein würden, doch die im nächsten Abschnitt präsentierten Ergebnisse beweisen das. Damit lassen sich drei beliebige der vier Edelgase Argon, Krypton, Xenon und Radon aus einer einzigen Probe heraustrennen und separat sammeln.

Eine besondere Herausforderung stellen Messungen dar, bei denen sehr viel mehr einer störenden Komponente vorhanden ist, als für die Chromatographie-Testmessungen verwendet wurde. Ein Beispiel hierfür ist die direkte Messung von ^{85}Kr aus der Luft. Man benötigt etwa einen Liter Luft, um eine hinreichende Sensitivität zu erlangen, das heißt statt eines Kubikzentimeters der störenden Komponenten Stickstoff und Sauerstoff hat man in diesem Fall etwa die tausendfache Menge. Der Versuch einer direkten chromatographischen Zerlegung würde scheitern, da die Säule durch die großen Gasmengen stark überbeladen wäre, was auch die Adsorptionseigenschaften des Kryptons verändern würde, so dass das Ergebnis unvorhersagbar wäre. Die Flexibilität der Anlage erlaubt es aber, die Gasprobe zunächst über die große Aktivkohlefalle abzupumpen. Wird diese bei dem Prozess auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, so bleibt das Krypton an ihr haften, während der Großteil des Stickstoffs und Sauerstoff abgepumpt wird. Danach kann der in der Menge stark reduzierte Rest des Gases zurück auf die Chromatographiesäule übertragen werden, an welcher dann der normale Trennprozess stattfindet. Die Effizienz dieser Methode sowie der meisten anderen hier vorgestellten Methoden wurde in dieser Arbeit getestet. Die Ergebnisse werde ich im Folgenden vorstellen.

4.4 Test der entwickelten Messprozeduren

4.4.1 Xenon

Um die ausgearbeitete Reinigungsprozedur für Xenon zu testen, wurde die verwendete Xenonmenge mit der Toeplerpumpe bestimmt, bevor sie über die Chromatographiesäule laufen

gelassen wurde. Nach dem Durchlauf wurde das Xenon in der kleinen Chromosorb-falle bei -196 °C aufgefangen. Misst man die aufgefangene Gasmenge wieder mit der Toeplerpumpe, so kann man nachprüfen, ob das gesamte Xenon wieder aufgefangen wurde oder ob die Reinigungsprozedur zu Verlusten geführt hat. In der Praxis ergibt sich dabei die Schwierigkeit, zuvor das Trägergas Helium zu entfernen, das die Messung ansonsten verfälschen würde. Zu Beginn habe ich versucht, das Helium bei -196 °C von der kleinen Falle abzupumpen. Nach etwa 8 Minuten Pumpzeit nahm ich die Messung vor. Das Ergebnis war, dass etwa 0,1 Milliliter mehr Gas in der Falle waren, als ich von dem Xenon erwartet habe (2,3 statt 2,2 Milliliter – sofern nicht anders erwähnt beziehen sich alle Gasmengenangaben auf Standarddruck und -temperatur). Ähnliche Ergebnisse habe ich auch bei längerem Pumpen erzielt. Das bedeutet, dass bei der Temperatur von flüssigen Stickstoffs immer eine gewisse Menge Helium auf dem Chromosorb adsorbiert bleibt und auch durch weiteres Abpumpen nicht oder nur unwesentlich reduziert werden kann.

Das Problem des Trägergases wurde im Falle von Radon durch Abpumpen bei einer Temperatur von etwa -100 °C in kaltem Ethanol gelöst. Es ist denkbar das gleiche Verfahren auch für Xenon anzuwenden, auch wenn die Gefahr einen Teil des Xenons zu verlieren in Folge der geringeren Henrykonstanten für Xenon größer ist. In dieser Arbeit wurde ein anderes Verfahren eingesetzt, welches in GALLEX/GNO erfolgreich zur Helium-Entfernung von GeH_4 eingesetzt wurde. Die Idee dieser Methode ist, die Xenon/Helium-Gasmischung an die flache Glaswand eines Kühlfinger (siehe Abbildung 3.1) festzufrieren. Da somit das poröse Adsorbens mit der großen spezifischen Oberfläche fehlt, kann das Helium leicht weggepumpt werden. Da in diesem Fall aber die Gefahr besteht, dass auch signifikante Teile des Xenons weggepumpt werden, wird folgender Trick angewendet: Es wird nicht direkt an der Stelle gepumpt, an der die Gasmischung festgefroren ist. Stattdessen wird ein etwa 180 Milliliter großes Volumen, das von dem Gasgemisch nur durch ein Ventil getrennt ist (das Expansionsvolumen in Abbildung 3.1), evakuiert und abgeschlossen. Das Trennventil wird daraufhin kurz geöffnet und wieder geschlossen. Erst danach wird das Expansionsvolumen wieder zur Pumpe geöffnet und erneut evakuiert. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass zu keiner Zeit dynamisch an der Gasmischung gepumpt wird, sondern das System immer nahe an einem statischen Gleichgewichtszustand ist. Liegt das Gleichgewicht des einen Gases (in meinem Fall Helium) wesentlich weiter in der Gasphase als das des anderen Gases (Xenon), so kann durch dieses Verfahren eine fast vollständige Entfernung des flüchtigen Gases bei vernachlässigbaren Verlusten des anderen Gases erreicht werden. Die Effizienz mit der das Xenon nach Durchführung einer Reinigung und nach Entfernung des Heliums nach genannter Methode wiedergefunden wurde, betrug $(99,5 \pm 0,2)\%$. Damit ist gezeigt, dass man mit der erstellten Prozedur Xenon praktisch verlustfrei reinigen kann.

4.4.2 Krypton und Argon

Analoge Tests wie für Xenon wurden auch für Krypton durchgeführt. Dabei wurde zunächst auch versucht, das Helium direkt von der kleinen Chromosorb-falle abzupumpen. Statt der erwarteten $0,82\text{ cm}^3$ fand ich $0,92\text{ cm}^3$, ein Ergebnis, das den Erwartungen entspricht, dass nach dem Abpumpen noch etwa $0,1\text{ cm}^3$ Helium in der Falle verbleiben. Ebenso wie für Xenon wurde auch im Falle von Krypton versucht, das Helium mit Hilfe des Kühlfingers und des Expansionsvolumens „quasistatisch“ zu entfernen. Dabei stellte sich heraus, dass auch das Krypton fast vollständig weggepumpt wurde. Die Methode ist daher für Krypton nicht

anwendbar. Zur Zeit gibt es keine Lösung für dieses Problem. Da das zusätzliche Helium die Arbeitsweise des Proportionalzählrohres nicht beeinträchtigt und da $0,1 \text{ cm}^3$ nur etwa 10 % bis 15 % des Gesamtvolumens des Zählrohres ausmachen, kann es toleriert werden. Es besteht lediglich die Gefahr, dass das Helium während längeren Messungen aus dem Zählrohr herausdiffundiert und sich dadurch der Druck und damit die Gasverstärkung ändert. Das lässt sich durch eine regelmäßige Kalibrierung während der Messung erkennen und durch Ändern der Hochspannung ausgleichen.

Für Krypton wurde nicht nur der Gesamtprozess überprüft, sondern auch verschiedene Teilschritte. Zunächst wurde geprüft, ob es möglich ist, Krypton bei -196 °C trägergasfrei von der Toeplerpumpe auf die große Aktivkohlefalle zu frieren. Nach 45 Minuten Zeit zum Überfrieren wurde die Falle geschlossen und die Gasmenge gemessen, die nicht innerhalb der Falle war. Außerdem wurde die Falle danach aufgeheizt und das desorbierte Gas gemessen. Es zeigte sich, dass bei kleinen Gasmengen (unter einem halben Milliliter) das Überfrieren praktisch vollständig gelingt, während bei Gasmengen oberhalb von einigen Millilitern signifikante Anteile nicht übergefroren werden können. Ab welchen Mengen das Überfrieren nicht mehr vollständig gelingt, kann nicht genau gesagt werden. Eine Möglichkeit die Effizienz zu erhöhen besteht darin, die Aktivkohlefalle am Anfang des Frierens nur unten zu kühlen und den Flüssigstickstoffpegel erst im Laufe der Zeit zu erhöhen. Dadurch wird vermieden, dass das gesamte Krypton an der gleichen Stelle am Eingang der Falle haften bleibt, so dass die gesamte Aktivkohle ausgenutzt werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich Krypton in größeren Mengen nur schlecht trägergasfrei durch Überfrieren transferieren lässt. Daher wird nach Möglichkeit darauf verzichtet.

Demgegenüber werden $\sim 2 \text{ cm}^3$ Krypton bei -196 °C selbst durch einstündiges Pumpen nicht von der kleinen Chromosorbefalle entfernt. Dabei ist es egal, ob sich das Krypton pur oder mit Helium gemischt in der Falle befindet. Im ersten Fall wurde das volle Signal wieder entdeckt, während im zweiten Fall wie erwartet etwa $0,1 \text{ cm}^3$ mehr Gas gefunden wurden.

Ein weiterer Test betraf die Frage, ob die bereits oben erwähnte Entfernung einer großen Menge Luft (Größenordnung ein Liter) möglich ist, ohne Krypton zu verlieren. Dazu wurden etwa 2 cm^3 Krypton mit einem Liter Umgebungsluft gemischt und dann nach dem im Abschnitt 4.3.5 vorgestellten Verfahrens gereinigt. Obwohl wegen des nicht entfernbaren Heliums nach der Reinigung etwa $0,1 \text{ cm}^3$ mehr Gas zu erwarten sind, als zuvor, fand ich bei zwei durchgeführten Messungen jeweils eine reduzierte Gasmenge. Dieser offensichtliche Verlust deutet darauf hin, dass Krypton bei Anwesenheit größerer Mengen Stickstoff wesentlich schlechter adsorbiert wird, als zusammen mit Helium oder ohne anderes Gas. Dieses Ergebnis wird durch theoretische und experimentelle Befunde bestärkt (siehe Kapitel 5). Für die Messung von Krypton aus Luft oder Stickstoff bedeutet dies, dass größere Mengen an Aktivkohle oder einem anderen Adsorbens benötigt werden.

Für Argon ergeben sich ähnliche Probleme wie für Krypton, die aufgrund der kleineren Henry-Konstanten aber schwerwiegender sind. Insbesondere ist es auch für Argon nicht möglich das Trägergas Helium zu entfernen. Im Unterschied zu den Kryptonmessungen wird hier die große Aktivkohlefalle verwendet, die eine größere Kapazität für Helium hat als das Chromosorb. Entsprechend wurden bei zwei Messungen jeweils etwa $0,2 \text{ cm}^3$ mehr Gas wiedergefunden, als Argon für die Tests verwendet wurde.

Aktivität einer ^{226}Ra -Lösung	alte Anlage	neue Anlage
1. Messung	(189 ± 12) mBq	(196 ± 3) mBq
2. Messung	(188 ± 12) mBq	(186 ± 11) mBq
gewichteter Mittelwert	(189 ± 8) mBq	(193 ± 3) mBq

Tabelle 4.3: Die mit der alten und der in dieser Arbeit neu entwickelten Anlage erhaltenen Messwerte für die Aktivität der selben ^{226}Ra -Lösung. Die angegebenen Werte wurden unter der Annahme erhalten, dass die totale ^{222}Rn -Nachweiswahrscheinlichkeit für beide Anlagen gleich (148 ± 2) % ist.

4.4.3 Radon

Die umfangreichen Kenntnisse, die im Rahmen von BOREXINO über das Verhalten von Radon gewonnen wurden, gaben Anlass zu der Hoffnung, dass die neue Reinigungsprozedur problemlos funktionieren sollte. Dennoch musste dies überprüft werden. Zu diesem Zweck wurde eine Radiumlösung präpariert, aus der das durch ^{226}Ra -Zerfall entstehende ^{222}Rn mit Helium herausgespült und zur Messung verwendet werden konnte. Die Lösung wurde sowohl an der alten wie auch an der neuen Apparatur gemessen. Tabelle 4.3 zeigt die Ergebnisse, die sich ergeben, wenn man annimmt, dass die totale Nachweiseffizienz der neuen Anlage gleich der der alten ist, nämlich (148 ± 2) % [Rau 99] (siehe auch Abschnitt 4.5.2). Die Übereinstimmung zeigt, dass mögliche Verluste bei der Messung mit der neuen Apparatur klein gegenüber der Messungenauigkeit sind.

Ein weiterer Test betraf die Desorptionseigenschaften des Chromosorbs. Dazu wurde unmittelbar nachdem das Radon der Radiumlösung durch die Anlage lief und in ein Zählrohr gefüllt wurde, noch eine weitere Messung durchgeführt. Dabei wurde die Prozedur so durchgeführt als sei die Probe noch vollständig in der kleinen Chromosorb-falle und müsse von dort in ein Zählrohr transferiert werden. Da die Chromosorb-falle zwischen den beiden Messungen nicht gereinigt wurde, konnte festgestellt werden, welcher Anteil des Radons beim ersten Versuch nicht desorbiert wurde. Das Ergebnis war nur eine Obergrenze. Es blieben weniger als 1 % an Radon in der Chromosorb-falle zurück. Einen analogen Test habe ich auch mit der älteren Anlage, das heißt mit der Aktivkohle-falle durchgeführt. Das Ergebnis war, dass fast 3 % nicht desorbiert werden konnten. Das ist ein weiterer Beweis für die besseren Desorptionseigenschaften von Chromosorb 102, die sich auch schon durch die schmalere Peaks in den Chromatogrammen gezeigt haben.

4.5 Nachweis im Zählrohr

4.5.1 Zählgas

Das von störenden Komponenten gereinigte Gas muss vor der Messung mit einem geeigneten Zählgas gemischt und in ein Proportionalzählrohr gefüllt werden. Die Hauptkomponente eines guten Zählgases muss sowohl viele Elektron-/Ionenpaare pro deponierter Energieeinheit

liefern, als auch eine geringe Elektronegativität aufweisen. Zusätzlich wird eine quenchende Komponente gefordert, die entstehende Photonen absorbiert, die ansonsten Sekundärlawinen auslösen könnten. Ein Standard-Zählgasgemisch, das diesen Anforderungen entspricht, ist das sogenannte „P10“, eine Mischung aus 90 % Argon und 10 % Methan. Allerdings sind auch andere Mischungen aus einem Edelgas und einem Quencher denkbar, wenn diese für ein spezielles Messproblem Vorteile bieten. Beispielsweise wurde in dem GALLEX/GNO-Experiment eine Mischung aus 70 % Xenon und 30 % GeH₄ eingesetzt, weil das Ziel war, möglichst viel GeH₄ in dem Zählrohr zu haben und gleichzeitig Xenon die Möglichkeit einer leistungsstarken Eichung bot (siehe unten). Vor diesem Hintergrund war ein genereller Vergleich der in Frage kommenden Zählgasmischungen von Interesse. Da es in meinem Fall keinen Grund gab, auf das giftige GeH₄ auszuweichen, wurde als Quencher immer 10 % Methan verwendet. Da Methan aus (altem) Erdgas gewonnen wird, ist das ¹⁴C/¹²C-Verhältnis sehr klein, so dass von ¹⁴C kein signifikanter Beitrag zum Untergrund zu erwarten ist (Ein ¹⁴C/¹²C-Verhältnis von 10⁻¹⁶ würde einem Zerfall in 10000 Tagen entsprechen). Neben Xenon und Argon wurde auch Krypton als Hauptkomponente getestet. Dabei wurde wegen des ⁸⁵Kr nicht angestrebt, Krypton tatsächlich als Hauptkomponente des Zählgases zu verwenden. Vielmehr sollte untersucht werden, wie sich Krypton im Zählrohr verhält, da bei späteren Proben nicht ausgeschlossen werden kann, dass ein beträchtlicher Anteil nicht-aktives Krypton mit in das Zählrohr gefüllt wird.

Abbildung 4.11 zeigt für drei verschiedene Zählgase das Spektrum einer ⁵⁵Fe-Eichquelle, deren 5,9 keV Röntgenquant durch ein 50 μm dünnes Quartzfenster in das Zählrohr gestrahlt wurde. Die Hochspannung und Verstärkung wurde dabei so gewählt, dass das 5,9 keV Maximum des ⁵⁵Fe-Peaks ungefähr bei Kanal 100 liegt. Es ist zu erkennen, dass die Energieauflösung bei Argon am besten ist, sie sich aber durch das Verwenden von Krypton praktisch nicht verschlechtert. Erst mit Xenon nimmt sie deutlich ab, wobei zudem die Ereignisraten bei niederen Energien höher sind als bei Argon und Krypton. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die Reichweite der Röntgenquanten in Xenon aufgrund seiner hohen Kernladungszahl geringer ist. Dadurch wird ein größerer Anteil dieser bereits in dem vorderen Bereich des Zählrohres absorbiert, wo das elektrische Feld durch Endeffekte verzerrt ist. Das führt dazu, dass die Gasverstärkung dort geringer ist und das Ereignis im Spektrum niederenergetischer erscheint. Dieser Nachteil für die Energiekalibrierung ist ein Vorteil für die Messung von β-strahlenden Nukliden wie ³⁹Ar oder ⁸⁵Kr. Da diese Kerne eine β-Endpunktsenergie von 565 keV beziehungsweise 687 keV haben, werden die emittierten Elektronen fast nie vollständig in dem kleinen Zählrohr absorbiert. Um eine möglichst große totale Nachweiswahrscheinlichkeit zu erhalten, müssen sie möglichst viel Energie innerhalb des Zählrohres deponieren. Diesbezüglich ist die größere Kernladungszahl ein Vorteil.

Für die ²²²Rn-Messungen hat die Kernladungszahl des Zählgases keine derartig wichtige Bedeutung, da die Ionisationsdichte von α-Teilchen um ein Vielfaches höher ist, als die von β-Teilchen und daher gewöhnlich ein genügend großes Energiesignal zur Verfügung steht. Dementsprechend wurde für die ²²²Rn-Messungen auch das Standard-Zählgas P10 verwendet. Dagegen wurde aus den genannten Gründen für die ⁸⁵Kr-Messungen eine Mischung aus 90 % Xenon und 10 % Methan vorgezogen. Die Verwendung von Xenon hat noch einen weiteren Vorteil. Durch Anregung zur Röntgenfluoreszenz lässt sich mit Hilfe der drei charakteristischen Röntgenlinien von Xenon bei 1,1 keV, 5,1 keV und 9,8 keV eine Energiekalibrierung inklusive Bestimmung von Nichtlinearitäten durchführen. Dies wird sich zur Kalibrierung

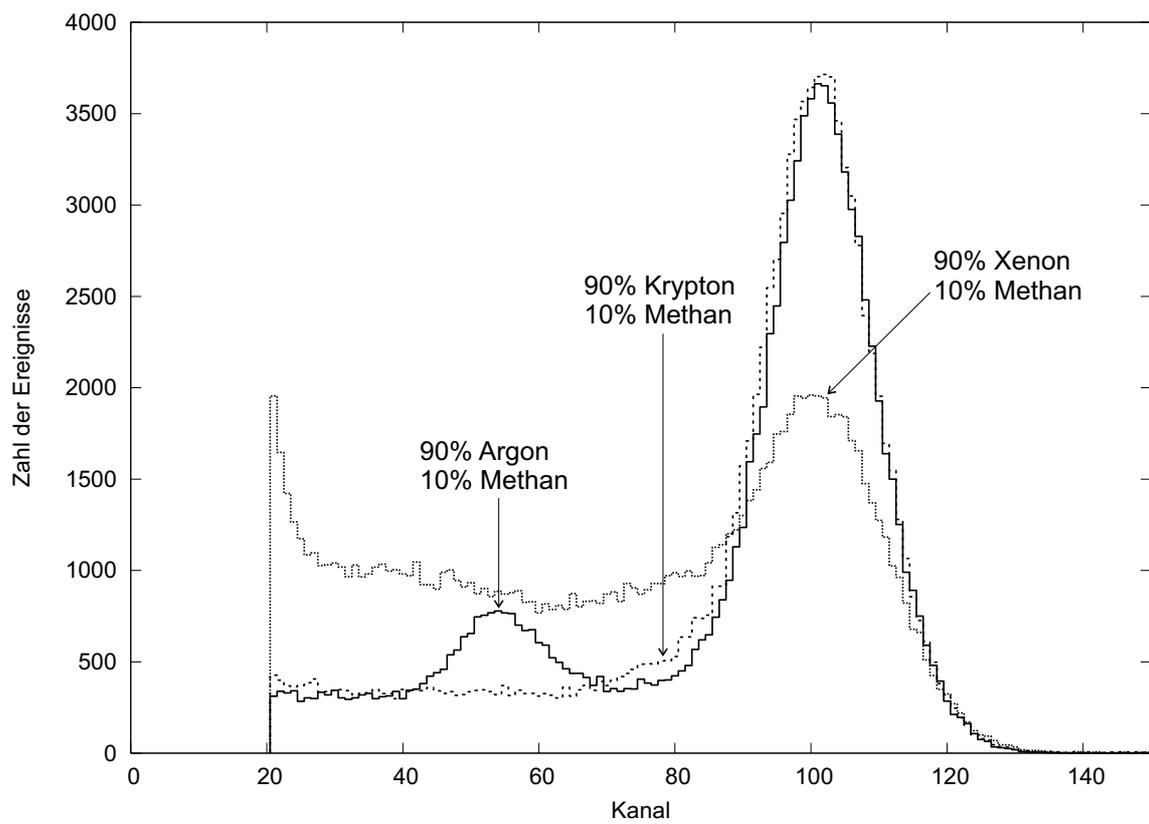


Abbildung 4.11: ^{55}Fe -Eichungen des Proportionalzählrohres #43 mit drei verschiedenen Zählgasmischungen. Jede der drei Kurven entspricht etwa 100000 Ereignissen.

der Zählrohre im GNO-Experiment zu Nutze gemacht, indem die Röntgenfluoreszenz durch die Einstrahlung der 35 keV Röntgenlinie von Cer in das Zählrohr angeregt wird [Kae 03]. Durch die Verwendung von Xenon wird es also denkbar, eine ^{85}Kr -Messung in dem gut abgeschirmten GNO-Messsystem im Gran Sasso-Untergrundlabor durchzuführen, wodurch nochmals eine Verbesserung des Untergrundes erreichbar wird. Die GNO-Kollaboration hat sich freundlicherweise bereit erklärt, eine solche Messung zuzulassen. Sie wird dann zum Einsatz kommen, wenn die ^{85}Kr -Aktivität in einer Probe mit dem Heidelberger Messsystem nicht mehr vom Untergrund unterscheidbar ist.

4.5.2 Kalibrierung

Der größte Teil der bisher präsentierten Entwicklungsarbeit diente dem Zweck – unabhängig von der speziellen Anwendung – für radioaktive Edelgasmessungen aller Art nützlich zu sein. Die im Folgenden vorgestellten Kalibrierungs- und Untergrundmessungen konzentrieren sich auf ^{222}Rn und ^{85}Kr . Die ^{133}Xe -Messungen wurden deshalb eingestellt, weil Ytterbium nicht mehr länger als Target für das LENS-Projekt anvisiert wurde und damit die dringende Notwendigkeit einer hochempfindlichen Messmethode für ^{235}U entfiel. Warum ich nicht mehr weiter an einer direkten Messmethode für ^{39}Ar gearbeitet habe, werde ich in Kapitel 5 erläutern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde keine direkte Absolutkalibrierung der Nachweismethode für ^{222}Rn durchgeführt, da dies bereits in der Vergangenheit getan wurde [Rau 99]. In Abschnitt 4.4.3 habe ich aber bei der Diskussion der Übertragungseffizienzen bereits die Ergebnisse einer Vergleichsmessung der alten und neuen Apparatur präsentiert. Die übereinstimmenden Resultate (siehe Tabelle 4.3) zeigen, dass die totale Nachweiseffizienz der neuen Anlage nicht oder nur sehr wenig von der der alten Anlage abweicht. Für eine Energieschwelle von 50 keV ist sie $(148 \pm 2) \%$, das heißt von den drei α -Zerfällen, die von einem ^{222}Rn -Atom bis zum langlebigen ^{210}Pb erzeugt werden, werden etwa die Hälfte nachgewiesen.

Zur Eichung der Messmethode für ^{85}Kr stand ein ^{85}Kr -Standard mit einer Aktivität von 5,4 MBq verdünnt in etwa 14 cm^3 natürlichem Krypton zur Verfügung. Aufgrund von Totzeiteffekten beim Wegschreiben der Daten ist diese Aktivität viel zu groß, um sie direkt in ein Zählrohr zu füllen. Deswegen wurde in einem ersten Verdünnungsschritt etwa $1/400$ der Probe abgezweigt. Diese Fraktion, die nur noch einer Gasmenge von $0,04\text{ cm}^3$ entspricht, wurde dann mit etwa 6 cm^3 natürlichem Krypton vermischt und nochmals verdünnt. Wieder wurde etwa $1/400$ der Probe abgezweigt, was einer Aktivität von ungefähr 40 Bq entsprach. Diese wurde schliesslich mit etwa 5 cm^3 Xenon vermischt und in ein Gefäß gefüllt, aus dem man Fraktionen von etwa $0,1\text{ cm}^3$ Xenon mit einer Aktivität von ungefähr 800 mBq abzapfen kann. Diese Aktivität reicht für eine präzise Kalibrierung aus. Xenon wurde im letzten Schritt als Trägergas verwendet, weil es aus oben genannten Gründen auch als Zählgas benutzt wird und damit im Zählrohr keine zusätzliche Komponente darstellt. Die Menge an Krypton, die wegen der zuvor durchgeführten Verdünnung noch in das zu kalibrierende Zählrohr gelangt, ist mit $3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3$ vernachlässigbar. Es wäre auch möglich gewesen ohne Trägergas zu arbeiten, doch bietet die gewählte Methode den Vorteil, dass die ins Zählrohr gefüllte Aktivität über das mit der Toeplerpumpe messbare Volumen nochmals unabhängig überprüft werden kann.

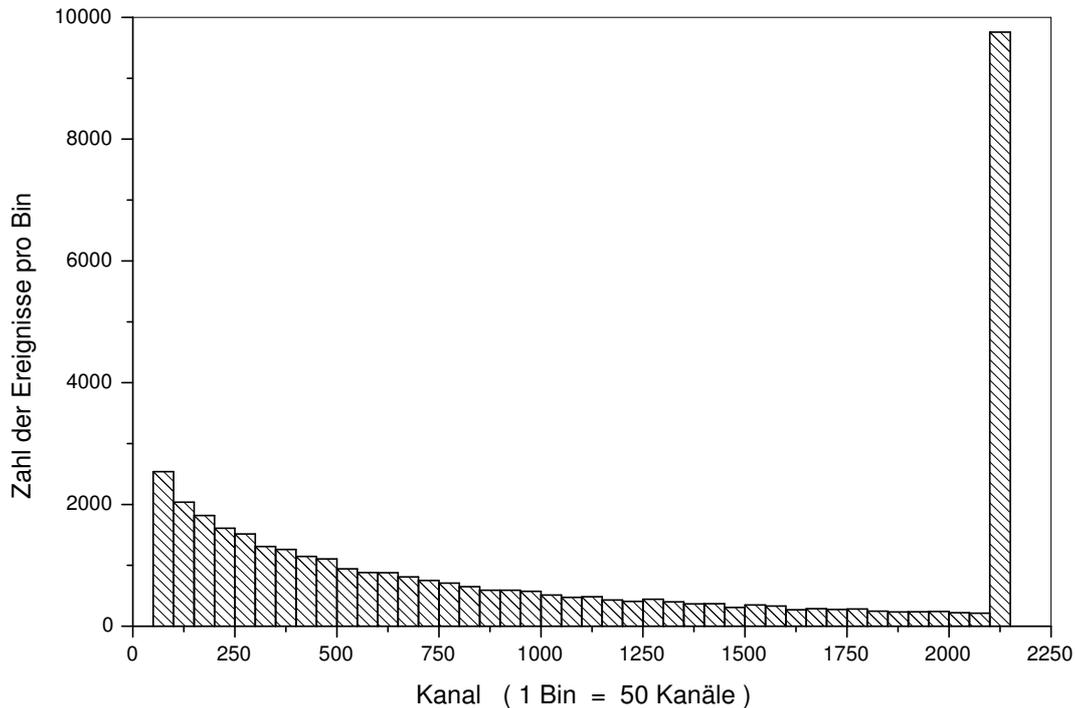


Abbildung 4.12: ^{85}Kr -Eichspektrum. Die Kanalnummer 1600 entspricht der Energie der ^{55}Fe -Eichquelle (5,9 keV).

Zwei Effekte vermindern die Nachweiseffizienz der β -Strahlung von ^{85}Kr (das mit einem Verzweungsverhältnis von 0,43 % entstehende γ -Quant wird in dem Zählrohr nur selten nachgewiesen.). Zum einen weist jedes Zählrohr aufgrund seiner Bauart ein Totvolumen von ungefähr 15 % bis 20 % auf. Zweitens können diejenigen Ereignisse, die nur sehr wenig Energie im Zählrohr deponieren nicht nachgewiesen werden. Zudem kommt hinzu, dass der Untergrund im niederenergetischen Bereich (unter 500 eV) stark ansteigt (siehe Abschnitt 4.5.3 und Abbildung 4.13), so dass die dort liegenden Ereignisse – obwohl nachweisbar – bei Low-Level-Messungen nicht zur Auswertung herangezogen werden können. Deshalb ist eine totale Nachweiseffizienz von deutlich unter 100 % zu erwarten. Abbildung 4.12 zeigt ein während der Eichmessungen aufgenommenes Spektrum von ^{85}Kr . Die niederenergetischsten Ereignisse sind bei dem nahezu exponentiellen Verlauf am häufigsten. Daher hängt die totale Nachweiswahrscheinlichkeit von der Energieschwelle ab. Um Verschiebungen der Hochspannung schnell zu bemerken und auszugleichen, wurde die Energiekalibrierung des Zählrohr mit der ^{55}Fe -Quelle sofern möglich täglich einmal durchgeführt.

Da sich die in Handarbeit gefertigten Zählrohre individuell voneinander unterscheiden, ist zu erwarten, dass sich auch die totale Nachweiswahrscheinlichkeit von Zählrohr zu Zählrohr unterscheidet. Deshalb muss jedes benutzte Zählrohr kalibriert werden. Das ist bisher noch nicht geschehen. Der verwendete ^{85}Kr -Eichstandard wies bereits eine Ungenauigkeit von 5 % auf, der sich durch die weiter oben beschriebene Verdünnung auf 6,3 % erhöhte. Es zeigte sich, dass die Abweichungen zwischen den beiden kalibrierten Zählrohren weitaus kleiner sind, als 6,3 %. Deswegen wurde der Mittelwert der beiden Messungen als totale Nachweiseffizienz

Zählrohr	# 43	# 130
eingefüllte Aktivität [mBq]	762 ± 49	748 ± 49
Messdauer [Tage]	2,6	2,1
Ereignisse (total)	88480	73707
Ereignisse ($E > 590$ eV)	80067	64113
Nachweiseffizienz [%]	$47,8 \pm 3,1$	$48,5 \pm 3,2$
mittlere Nachweiseffizienz [%]	$48,2 \pm 3,2$	

Tabelle 4.4: Die Ergebnisse der Kalibrierung der beiden Proportionalzählrohre # 43 und # 130.

für alle verwendeten Zählrohre benutzt. Die Untersuchung des Untergrundes ergab, dass eine untere Energieschwelle von 590 eV angelegt werden muss (siehe Abschnitt 4.5.3). Tabelle 4.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

4.5.3 Untergrund

Radon

Die hohe Ionisationsdichte von α -Teilchen erlaubt es beim Nachweis von ^{222}Rn eine hohe Energieschwelle anzulegen ohne merkliche Einbußen an der Nachweiseffizienz hinnehmen zu müssen. In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass Myonen sowie β - und γ -Strahler nicht mehr als 50 keV Energie in den kleinen Proportionalzählrohren deponieren können [Rau 99]. Dementsprechend tragen zu dem Untergrund oberhalb von 50 keV fast nur noch α -Strahler bei. Diese werden im Laufe der Messungen in Form des langlebigen ^{222}Rn -Nachfolgers ^{210}Pb in das Zählrohr eingetragen, so dass sich dessen Untergrund, insbesondere wenn hohe Aktivitäten gemessen wurden, erhöht. Aus diesem Grund muss der Untergrund jedes benutzten Zählrohres von Zeit zu Zeit neu bestimmt werden. Typischerweise liegt die Untergrundrate oberhalb von 50 keV für ein sauberes Zählrohr bei etwa einem halben Zerfall pro Tag und steigt im Verlauf vieler Messungen auf einige Zerfälle pro Tag an.

Krypton

Für den Nachweis von β -Strahlern sind die Anforderungen an den Untergrund strenger, da ein großer Anteil aller Ereignisse im niederenergetischen Bereich liegt. Um Messungen in der Nähe der Erdoberfläche, wo der Myonenfluss noch sehr hoch ist, durchführen zu können, ist eine gute Abschirmung und ein Myonvetosystem unerlässlich. Der Aufbau im Heidelberger Low-Level-Labor wurde bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt. Abbildung 4.13 zeigt ein typisches Untergrundspektrum nach etwa fünf Tagen Messzeit. Deutlich erkennbar ist ein steiler Anstieg des Untergrundes unterhalb von 500 eV. Dieser ist größtenteils keinen echten physikalischen Ereignisse, sondern elektronischem Rauschen zuzuordnen. Daher wurde dieser niederenergetischste Teil des Spektrums mittels einer unteren Energieschwelle von etwa 590 eV weggeschnitten. In

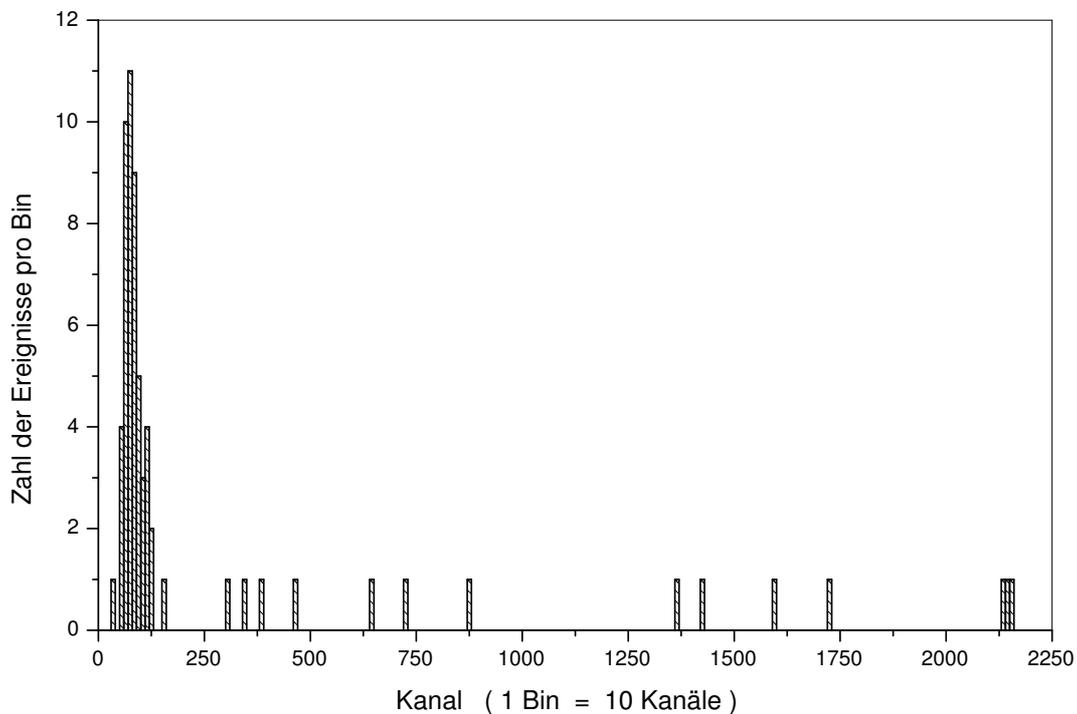


Abbildung 4.13: Ein typisches Untergrundspektrum nach etwa fünf Tagen Messzeit. Die Kanalnummer 1600 entspricht der Energie der ^{55}Fe -Eichquelle (5,9 keV). Es ist zu erkennen, dass der Untergrund unter etwa 500 eV stark ansteigt. Für die Messungen wurde daher die untere Energieschwelle auf Kanal 160 entsprechend etwa 590 eV gesetzt.

Zählrohr	Messzeit [Tage]	Ereignisse ($E > 590$ eV)	Untergrundrate [Zerfälle pro Tag]
# 156 in HD-Messsystem	2,9	4	$1,4 \pm 0,7$
# 156 in GNO-Messsystem	28,9	13	$0,5 \pm 0,1$
# 130	59,2	228	$3,9 \pm 0,3$
# 43	48,6	255	$5,3 \pm 0,3$
# 43 (nach Kontamination)	10,4	727	$69,8 \pm 2,6$

Tabelle 4.5: Gemessene Untergrundraten der für die ^{85}Kr -Messungen verwendeten Zählrohre.

dem darüberliegenden Energiebereich sind nur vereinzelte Ereignisse, die überwiegend durch von außen eindringende Neutronen und Gammastrahlung der Komponenten des Messsystems verursacht werden. Natürlich ist auch für ^{85}Kr -Messungen ^{222}Rn und seine Nachfolger eine potenzielle Untergrundquelle, so lange keine obere Schwelle angelegt wird. In Abbildung 4.12 erkennt man, dass ein großer Teil aller ^{85}Kr -Ereignisse im Overflow-Kanal liegt. Das Wegschneiden dieses Overflow-Kanals zur Diskriminierung von α -Ereignisse wäre somit mit einem merklichen Verlust an Nachweiseffizienz verbunden. Darum und weil die ^{222}Rn -Zählrate meist weniger als ein Ereignis pro Tag ist, habe ich mich entschieden, keine obere Grenze zu setzen.

In Tabelle 4.5 sind die gemessenen Untergrundraten oberhalb von 590 eV für die verwendeten Zählrohre zusammengestellt. Das Zählrohr # 156 wurde nur kurz im Heidelberger Zählsystem gemessen. Statt dessen wurde es lange in dem GNO-System gemessen. Der Untergrund ist mit nur einem halben Zerfall pro Tag sehr niedrig. Zählrohr # 130 wurde direkt nach dem Neubau genutzt, trotzdem ist der Untergrund höher als bei # 156. Dagegen lässt sich der erhöhte Untergrund von Zählrohr # 43 erklären. Dieses Zählrohr wurde zuvor regelmäßig für ^{222}Rn -Messungen verwendet, so dass ^{210}Pb -Ablagerungen dafür verantwortlich sind. Unverstanden ist dagegen der sprunghafte Anstieg des Untergrundes dieses Zählrohrs. Eine mögliche Erklärung ist, dass ein Teil der ^{55}Fe -Quelle an das Zählrohr gelangt ist, denn es scheint, dass sich die Untergrundereignisse bei einer Energie um 6 keV akkumulieren. Dies wird in Zukunft weiter untersucht werden.

4.5.4 Nachweisgrenze

Aus den gemessenen Untergrundraten und Nachweiseffizienzen lassen sich die Nachweisgrenzen ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass neben dem Untergrund des Zählrohres auch noch die Blankaktivität der Edelgasapparatur hinzu kommt, da die Probe vor der Messung die weiter oben beschriebenen Reinigungsprozeduren durchläuft. Blankbeiträge haben zwei Quellen: Zum einen stammen sie aus Resten der Atmosphärenluft, weil das Ausheizen und Abpumpen nicht zu 100 % effektiv ist. Zum anderen können die Materialien der Apparatur selbst die ungewünschten Nuklide emanieren. Das ist vor allem eine Quelle für ^{222}Rn , da dieses durch den Zerfall des natürlich aus der ^{238}U -Zerfallsreihe vorhandenen ^{226}Ra ständig neu produziert wird. Auch die erste Quelle ist für ^{222}Rn stärker als für ^{85}Kr , weil ^{222}Rn eine grob zehnmal höhere Konzentration in der Luft hat, als ^{85}Kr und zudem als das unedlere der beiden Gase schwieriger aus der Apparatur zu entfernen ist. Die Blankaktivität kann gemessen werden, indem die gesamte Reinigungsprozedur ohne Probe durchlaufen wird. Für ^{222}Rn ergab sich eine Blankaktivität von $(25 \pm 13) \mu\text{Bq}$, ein Wert der vergleichbar mit den Blankaktivitäten der älteren Anlagen zur ^{222}Rn -Messung ($(9 \pm 6) \mu\text{Bq}$ beziehungsweise $(24 \pm 8) \mu\text{Bq}$) ist. Damit liegen die Blankaktivitäten in einem Bereich, der vergleichbar mit dem Zählrohruntergrund ist. Die sich ergebende absolute Nachweisgrenze liegt für ^{222}Rn bei etwa $50 \mu\text{Bq}$.

Die Blankaktivität für ^{85}Kr wurde bisher noch nicht explizit bestimmt. In Abschnitt 5.3.3 werde ich aber zeigen, dass sie niedrig ist. Aus den gerade diskutierten Quellen der Blankaktivität geht hervor, dass sie niedriger sein sollte als für ^{222}Rn . Zudem ist der Zählrohruntergrund für ^{85}Kr im Schnitt höher als für ^{222}Rn , so dass der Blankbeitrag weniger stark ins Gewicht fällt. Diesen Argumente zeigen, dass es erlaubt ist, die Blankaktivität für die Bestimmung der Nachweisgrenze außer acht zu lassen. Durch die etwa dreimal geringere Nachweiswahrschein-

lichkeit für ^{85}Kr im Vergleich zu ^{222}Rn sollte die Nachweisgrenze etwa dreimal schlechter sein. Demgegenüber steht aber die Tatsache, dass ^{85}Kr aufgrund seiner langen Halbwertszeit praktisch beliebig lange gemessen werden kann, während ^{222}Rn schnell zerfällt. Die dadurch bedingte höhere Statistik erlaubt es mit dem Heidelberger System etwa eine Aktivität von $100\ \mu\text{Bq}$ nachzuweisen. Mit der Benutzung des GNO-Zählsystems wird sich diese Nachweisgrenze nochmals reduzieren.

Kapitel 5

Untersuchungen von Adsorbentien

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind eine Zusammenfassung umfangreicher theoretischer und experimenteller Arbeiten, die zum Ziel hatten, ein Adsorbens zu finden, das in der Lage ist, Argon und Krypton mit hinreichender Effizienz aus gasförmigem oder flüssigem Stickstoff zu entfernen. Dieses Adsorbens kann im Rahmen des BOREXINO-Experimentes sowohl für die Reinigung des als Spülgas verwendeten Stickstoffs als auch als Medium für die Aufkonzentrierung zur nachfolgenden Aktivitätsbestimmung genutzt werden (vergleiche Kapitel 1.2 und 4). Es stellte sich schnell heraus, dass die Entfernung von Argon aus Stickstoff durch Adsorption nicht möglich ist. Darum und weil inzwischen ein Hersteller gefunden wurde, der Stickstoff bereits mit der geforderten Argonreinheit liefern kann, habe ich mich bei den Untersuchungen überwiegend auf Krypton konzentriert. Kommerziell erhältlich sind Adsorbentien verschiedenster Art in einer unbegrenzt erscheinenden Vielfalt von Materialien, Verarbeitungsformen und Strukturen. Da das Entfernen von Edelgasen in industriellen Prozessen nur selten von Bedeutung ist, ist dieser Prozess auch nur wenig untersucht (Eine Ausnahme stellen Anwendungen in der Kerntechnik dar, in denen das Freisetzen von radioaktiven Edelgasen verhindert werden soll.). Deswegen ist eine systematische Untersuchung der zugrunde liegenden Adsorptionsprozesse und ihrer Abhängigkeit von der Struktur des verwendeten Adsorbens notwendig.

Basierend auf theoretischen Betrachtungen wird zunächst die Struktur eines hypothetischen, idealen Adsorbens für die Adsorption von Argon und Krypton aus Stickstoff erschlossen. Dabei wird auch die vorweggenommene Aussage bestätigt werden, dass eine Entfernung von Argon aus Stickstoff mittels Adsorption wenig Aussicht auf Erfolg bietet. Nachfolgend werde ich die Ergebnisse einer intensiven Marktstudie präsentieren, das heißt ich werde aufzeigen, welche Adsorbentien zur Zeit herstellbar sind und in wie weit sie dem hypothetisch optimalen Adsorbens entsprechen. In dem sich anschließenden experimentellen Teil dieses Kapitels werde ich eine Übersicht über die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten geben. Neben eigenen Messungen werde ich dazu auch in der Literatur verfügbare Messwerte sowie Resultate, die seit Sommer 2002 von Grzegorz Zuzel am Max-Planck-Institut für Kernphysik gewonnen wurden, heranziehen. Das Ende des Kapitels bildet eine Zusammenfassung der erreichten Rückhaltepotenziale für Krypton sowie eine Interpretation der Ergebnisse für die Anwendung im Rahmen von BOREXINO.

5.1 Anforderungen an geeignete AdsorbENZNIEN

Da Edelgase praktisch keine chemische Bindungen eingehen, beruhen die Kräfte, die für die Adsorption verantwortlich sind, ausschließlich auf der schwachen van-der-Waals Wechselwirkung. Dies ist anders für Adsorptiva, die auch chemische Bindungen mit dem Adsorbens eingehen können. Bei ihnen kann das effektive Adsorptionspotential durch zusätzliche Beiträge unter Umständen erheblich stärker sein, als für reine van-der-Waals Bindungen. Da die Aufgabe bei BOREXINO in der Abtrennung von Argon und Krypton aus Stickstoff besteht, muss ein potenzielles Adsorbens nicht nur bezüglich seiner Adsorptionseigenschaften gegenüber Edelgasen, sondern auch gegenüber Stickstoff untersucht werden. Insbesondere müssen AdsorbENZNIEN vermieden werden, an denen Stickstoff außer den van-der-Waals Bindungen noch weitere Bindungsformen zur Verfügung stehen. In diesem Fall würde die Adsorption von Stickstoff gegenüber der Adsorption der Edelgase bevorzugt werden, denn letzteren stünden die zusätzlichen Bindungen nicht zur Verfügung. Daraus folgt, dass die in Frage kommenden AdsorbENZNIEN keine (oder höchstens eine geringe) innere Polarität aufweisen dürfen. An polaren Stellen des Adsorbens können sich nämlich polare, das heißt starke, chemische Bindungen ausbilden, sofern das Adsorptiv (in diesem Fall also Stickstoff) nicht völlig unpolar ist.

Eine weitere Anforderung an das Adsorbens ist eine geeignete Porosität. Es ist einsichtig, dass poröse AdsorbENZNIEN gegenüber unporösen den Vorteil einer größeren spezifischen Oberfläche haben. Dies alleine genügt aber noch nicht, um eine hohe Adsorptionseffizienz für Edelgase zu erreichen, da die van-der-Waals-Bindung so schwach ist. Ein starker Anstieg des Adsorptionspotentials kann erreicht werden, wenn das zu adsorbierende Teilchen für seine Größen geeignete Poren vorfindet, in denen es von mehreren Seiten gehalten wird. Diese Hypothese kann mit Hilfe des 10-4-3-Potenzials von Steele (Gleichung (2.34)) untermauert werden. Neben den Angaben aus Tabelle 2.1 sind dazu noch die Lennard-Jones-Parameter der interessierenden Gase notwendig, aus denen dann mit den Formeln (2.29) und (2.30) die Parameter $\varepsilon_{i,Gr}$ und $\sigma_{i,Gr}$ berechnet werden können. Die Lennard-Jones Parameter wurden aus [Hir 49] entnommen und sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Das gesamte Potenzial ϕ innerhalb einer Pore ergibt sich aus dem 10-4-3-Potenzial zu $\phi(z) + \phi(b - z)$, wenn b der Abstand der als parallel angenommenen Porenwände ist (siehe Abschnitt 2.1.5). Es sei daran erinnert, dass die Pore hierbei als schlitzförmiger Raum zwischen zwei parallelen Graphitebenen angenommen wird. Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf des so ermittelten Potenzials für Krypton für verschiedene Porengrößen b . Der Wert von b steht jeweils direkt an der Kurve (in Angstroem). Die mit *eine Wand* bezeichnete Kurve gibt den Verlauf für $b \rightarrow \infty$ an, das heißt für ein nicht-poröses Medium. Man erkennt, dass sich ein Kryptonatom an einer einzelnen Graphitwand etwa 3,5 Å von der Ebene entfernt anlagern wird. Das ist gerade der Abstand, an dem sich die Kohlenstoff- und Kryptonatome „berühren“. Eine weitere Annäherung ist wegen des mit der 10-ten Potenz ansteigenden abstoßenden Terms in dem 10-4-3-Potenzial nicht möglich. Dies ändert sich auch nicht, wenn der Einfluss der zweiten Wand bemerkbar ist. Bei einer Porenweite von etwa 15 Angstroem ist das Adsorptionspotential am Minimum nur unwesentlich tiefer, als für den Fall mit einer Wand. Dennoch wird sich die kleine Absenkung des Potenzials bereits im Henry-Koeffizienten bemerkbar machen, denn nach Gleichung (2.27) geht das Potenzial exponentiell in die Berechnung des Henry-Koeffizienten ein.

Gas	σ [Å]	ε [10^{-22} J]
Helium	2,56	1,41
Neon	2,75	4,92
Wasserstoff	2,93	5,11
Argon	3,41	16,5
Sauerstoff	3,58	16,2
Krypton	3,60	23,6
Stickstoff	3,70	13,1
Methan	3,82	20,5
Xenon	4,10	30,5
Kohlendioxid	4,49	26,1

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Lennard-Jones Parameter für einige ausgewählte Gase geordnet nach ansteigendem σ (aus [Hir 49]).

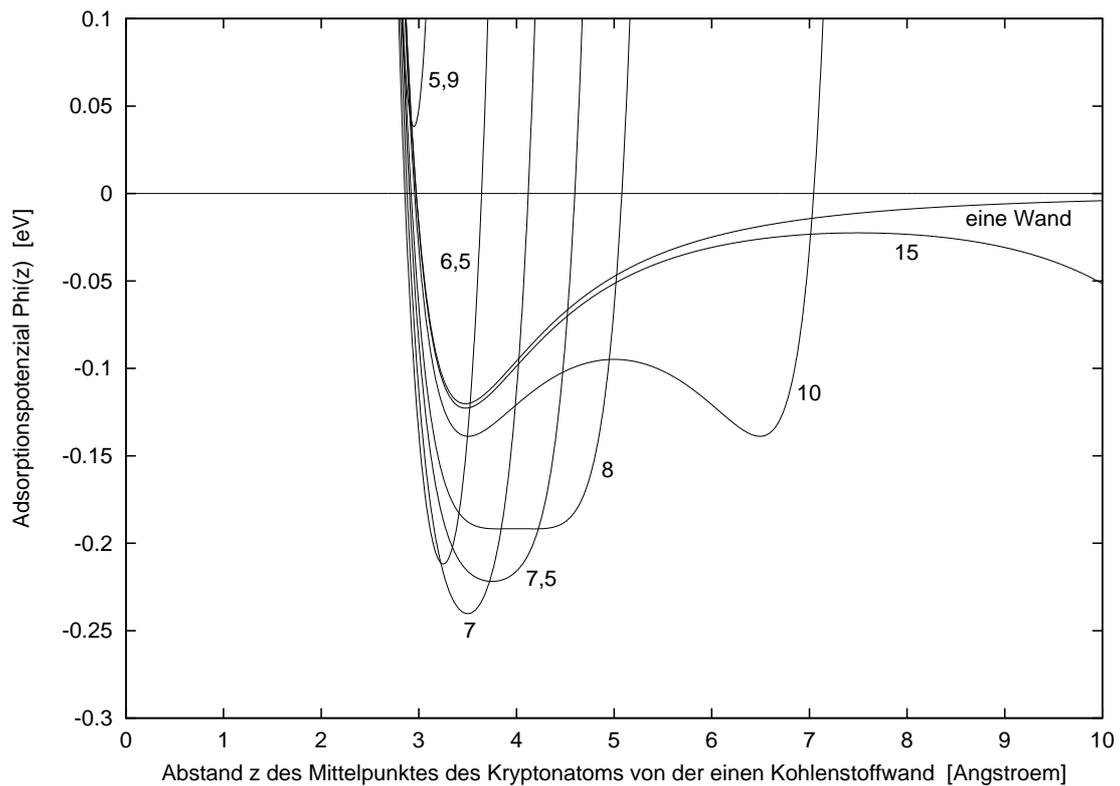


Abbildung 5.1: Der Verlauf des Adsorptionspotenzials für Krypton in schlitzförmigen Kohlenstoffporen nach der Steeleschen Potenzialtheorie (10-4-3-Potenzial). Die acht Kurven zeigen den Potenzialverlauf jeweils für verschiedene Porenweiten b beziehungsweise für den Fall $b \rightarrow \infty$ (eine Wand).

Wie zu erwarten durchläuft das Potenzial für relativ große Porenweiten b zwei Minima – entsprechend einer Adsorption an je einer der beiden Wänden. Für kleinere Wandabstände kann nur noch eine Wand je Adsorptionsstelle besetzt werden, da das dort sitzende Adsorbatatom so viel Platz einnimmt, dass direkt gegenüber kein Platz für ein weiteres Adsorbatatom ist. Dies muss bei der Berechnung der Henry-Konstanten berücksichtigt werden, die in diesem Fall noch durch 2 geteilt werden muss. Das absolute Minimum des Potenzials liegt bei einer Porenweite von ungefähr 7 Å. In diesem Fall gibt es nur einen räumlich eng begrenzten Ort zwischen den Wänden, an dem das Kryptonatom adsorbiert wird. Bildlich gesprochen passt es genau in die Pore und spürt daher die maximale Anziehung von beiden Wänden. Bereits unwesentlich kleinere Poren führen zu einer deutlich kleineren Adsorptionsenergie. Ab etwa 6 Å passt das Kryptonatom überhaupt nicht mehr in die Pore: Das Potenzial wird abstoßend.

Wie bereits erwähnt geht das Potenzial exponentiell in die Berechnung der Henry-Konstanten ein, das heißt auch relativ kleine Änderungen von $\phi(z)$ führen zu großen Veränderungen von H . Um diesen Effekt näher zu quantifizieren, wurde Gleichung (2.27) für einige Porenweiten b numerisch gelöst. Dabei wurde eine Temperatur von 77 K angenommen, denn bisher findet die Adsorption bei BOREXINO bei Flüssigstickstoff-Temperatur statt. Abbildung 5.2 zeigt die sich ergebenden Werte der Henry-Konstanten, wobei die Bereiche zwischen den berechneten Punkten interpoliert wurden. Neben den Werten für Krypton wurden auch die Ergebnisse der entsprechenden Berechnungen für Argon und Stickstoff aufgetragen. Die Henry-Konstante ist im Bereich um 7 Angstrom für alle drei Gase um viele Größenordnungen gegenüber den Werten bei größeren (und kleineren) Poren gesteigert. Dieser Befund zeigt den großen Einfluß, den die Porosität auf die Adsorption hat. Für die Trennung zweier Gase ist der Absolutwert von H nicht die relevante Größe. Aussagekräftiger ist die sogenannte *Selektivität* S_{21} , ein Maß für die Fähigkeit eines Adsorbens zwei Komponenten 1 und 2 voneinander zu separieren. S_{21} wird nach [Jia 94] für die Adsorption in porösen Medien und für den hier interessierenden Fall einer sehr starken Verdünnung der Komponente 2 gegenüber dem Trägergas (Komponente 1) wie folgt definiert:

$$S_{21} = \frac{(x_2/x_1)_{ads}}{(x_2/x_1)_{gas}} \quad (5.1)$$

wobei $x_i = n_i/(n_1 + n_2)$ ($i=1,2$) der Molenbruch der Komponente i darstellt und die Indizes ads und gas für die adsorbierte und die Gasphase stehen. Mit der Relation $(x_2/x_1)_{gas} = (n_2/n_1)_{gas} = (p_2/p_1)_{gas}$ und nach dem Henryschen Gesetz (Gleichung (2.24)) lässt sich Gleichung (5.1) umschreiben zu:

$$S_{21} = \frac{(n_2/n_1)_{ads}}{(n_2/n_1)_{gas}} = \frac{H_2}{H_1} \cdot \frac{(p_2/p_1)_{gas}}{(n_2/n_1)_{gas}} = \frac{H_2}{H_1} \quad (5.2)$$

Die Selektivität ist also gerade durch das Verhältnis der Henry-Konstanten gegeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass dies nur bei nicht zu hohen Konzentrationen der beiden Komponenten gilt, da das Henry-Gesetz bei höheren Konzentrationen nicht mehr gültig ist. Abbildung 5.2 zeigt, dass bei einer Porengröße von etwa 7 Angstrom die Henry-Konstante für Krypton nicht nur ein absolutes Maximum hat, sondern dass auch die Selektivität und damit die Trennbarkeit von Krypton und Stickstoff dort maximal wird. Für das System Stickstoff/Argon liegen die Verhältnisse anders. Die Henry-Konstante für die Adsorption an porösem Kohlenstoff ist über den gesamten Porenbereich praktisch identisch. Argon bevorzugt zwar etwas kleinere Poren als Stickstoff, doch der Unterschied ist gering. Zudem stößt

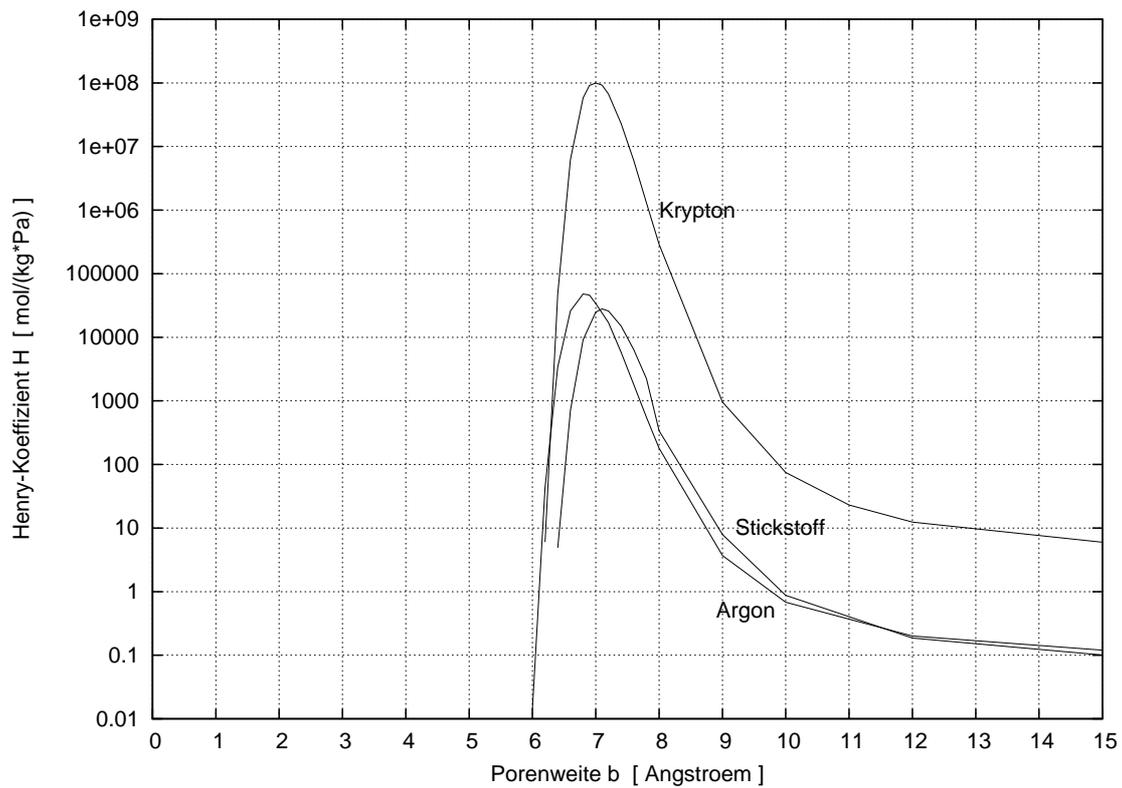


Abbildung 5.2: Die Henry-Konstante für die Adsorption von Krypton, Argon und Stickstoff in Poren zwischen zwei parallelen Kohlenstoffwänden im Abstand b . Die Berechnungen wurden für eine Temperatur von 77 Kelvin mit dem Steeleschen 10-4-3-Potenzial durchgeführt. Man beachte, dass die y-Achse einen Bereich von 11 Größenordnungen überspannt.

Gas	Lennard-Jones Durchmesser [Å]	Optimale Porengröße [Å]
Helium	2,56	5,96
Neon	2,75	6,15
Wasserstoff	2,93	6,33
Argon	3,41	6,81
Sauerstoff	3,58	6,98
Krypton	3,60	7,0
Stickstoff	3,70	7,1
Methan	3,82	7,22
Xenon	4,10	7,50
Kohlendioxid	4,49	7,89

Tabelle 5.2: Die aufgrund von geometrischen Überlegungen gewonnenen optimalen Porengrößen für die Adsorption verschiedener Gase an Kohlenstoffadsorbentien.

das Modell hier an seine Grenzen, da Stickstoff kein kugelförmiges Molekül ist und deshalb in der geeigneten Orientierung auch in etwas kleinere Poren eindringen kann. Die Konsequenz daraus ist, dass es kein geeignetes Adsorbens für die effektive Entfernung von Argon aus Stickstoff gibt. Diese Feststellung wird durch die empirische Formel (2.45) für die Adsorption an Aktivkohle, das heißt einem Medium mit einer weiten Porengrößenverteilung, untermauert. Mit den Daten aus Tabelle 5.1 erkennt man sofort, dass sich die Henry-Konstanten für beide Gase fast nicht voneinander unterscheiden. Es sei angemerkt, dass eine Trennung von Stickstoff und Argon mittels Adsorption dennoch denkbar ist, sofern der umgekehrte Fall, die Entfernung von Stickstoff aus Argon, angestrebt wird. Dann führt nämlich die Benutzung eines polaren Adsorbens zu einer merklich gesteigerten Bindungsenergie von Stickstoff, wohingegen die Bindung von Argon nicht beeinflusst wird. Bei den Chromatographiemessungen mit dem polaren Molekularsieb MS 5Å zeigte sich beispielsweise, dass Stickstoff länger zurückgehalten wurde als Argon (siehe Tabelle A.4).

Das hier vorgestellte Modell geht von sehr einfachen Annahmen aus und kann daher nur qualitative Vorhersagen machen. Jedoch wird das Modell die Position des Maximums recht genau vorhersagen können, da die Unsicherheiten in viel stärkerem Maße die Absolutwerte von H betreffen, als deren Abhängigkeit von der Porengröße. Das liegt daran, dass die ideale Porengröße nur durch die Entfernung gegeben ist, die die Mittelpunkte zweier Atome (oder Moleküle) voneinander haben, wenn sie sich gerade „berühren“. Sie ist damit durch die Summe der Lennard-Jones-Durchmesser gegeben:

$$b_{optimal} = \sigma_{Gr,Gr} + \sigma_{i,i} \quad (5.3)$$

Tabelle 5.2 fasst die so ermittelten optimalen Porengrößen von Kohlenstoffadsorbentien für verschiedene Gase zusammen.

5.2 Übersicht über kommerziell erhältliche Adsorbentien

In diesem Abschnitt gebe ich einen Überblick über die Materialien und Strukturen kommerziell verfügbarer Adsorbentien. Aufgrund der Fülle von Produkten erhebe ich keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Vielmehr ist mein Ziel, eine Klassifizierung der Adsorbentien im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für konkrete Adsorptionsprobleme, insbesondere die Krypton-Stickstoff-Trennung, zu geben. Damit wird es möglich vorab eine Vorstellung zu entwickeln, welche Adsorbentien einen zeitaufwendigen experimentellen Test lohnen und welche keine Aussicht auf Erfolg bieten.

5.2.1 Kohlenstoffadsorbentien

Nicht aus allen Materialien lassen sich poröse Strukturen herstellen. Kohlenstoff und Silizium sind dafür aufgrund ihrer Eigenschaft, relativ große zusammenhängende molekulare Strukturen zu bilden, besonders geeignet. In diesem Abschnitt werde ich zunächst die Kohlenstoffadsorbentien diskutieren. Da sie aus reinem Kohlenstoff bestehen, weisen sie keine innere Polarität auf und erfüllen damit die erste der Voraussetzung aus Kapitel 5.1, um erfolgreich zur Krypton-Stickstoff-Trennung eingesetzt werden zu können.

Aktivkohle

In Abschnitt 2.1.5 habe ich bereits kurz erläutert, was Aktivkohle ist und angedeutet, wie sie hergestellt wird. Charakteristisch ist ihre schlitzförmige Porenstruktur, die dadurch bedingt ist, dass sich Fragmente von Graphitebenen nahezu parallel gegenüberliegen, sowie ihre weite Porengrößenverteilung. Diese reicht von Mikroporen mit typischen Ausdehnungen von wenigen Angstrom bis hin zu Poren im Mikrometerbereich. Diese weite Porengrößenverteilung führt dazu, dass jedes Atom oder Molekül eine kleine Fraktion von Poren ideal passender Größe findet. Zudem findet über die größeren Poren ein Transport des Adsorptivs zu den Mikroporen statt, so dass die zur Verfügung stehende Fraktion der geeigneten Poren auch optimal besetzt wird. Daraus begründet sich die universelle Einsetzbarkeit von Aktivkohlen als Adsorbentien für die verschiedensten Adsorptionsprobleme.

Da Aktivkohlen durch einen überwiegend ungeordneten Aktivierungsprozess hergestellt werden, besteht wenig Möglichkeit die Porenstruktur massiv zu ändern. Dennoch kann je nach Ausgangsstoff und Art der Verarbeitung zumindest das Verhältnis zwischen dem Anteil an Mikro-, Meso- und Makroporen in einer Aktivkohle in einem gewissen Rahmen verschoben werden. Abbildung 5.3 zeigt schematisch den Verlauf der Porengrößenverteilungsfunktion einer typischen Aktivkohle und einer Aktivkohle, die zur Entfernung von Lösungsmitteln optimiert wurde. Es ist zu erkennen, dass die beiden Verteilungsfunktionen einen ähnlichen Verlauf haben, sich aber im Detail unterscheiden. Bei der für die Lösungsmittelrückgewinnung optimierten Aktivkohle wurde der Anteil der größeren Poren zu Gunsten der Mikroporen reduziert. In Tabelle 5.3 ist die Verteilung des Porenvolumens von zwei Aktivkohlen der Firma CARBOTECH angegeben [Bon 03]. Während es sich bei der einen um eine typische Porenverteilung einer Standard-Aktivkohle handelt, wurde bei der zweiten vor allem der Anteil der Mesoporen zu Gunsten der Mikroporen reduziert.

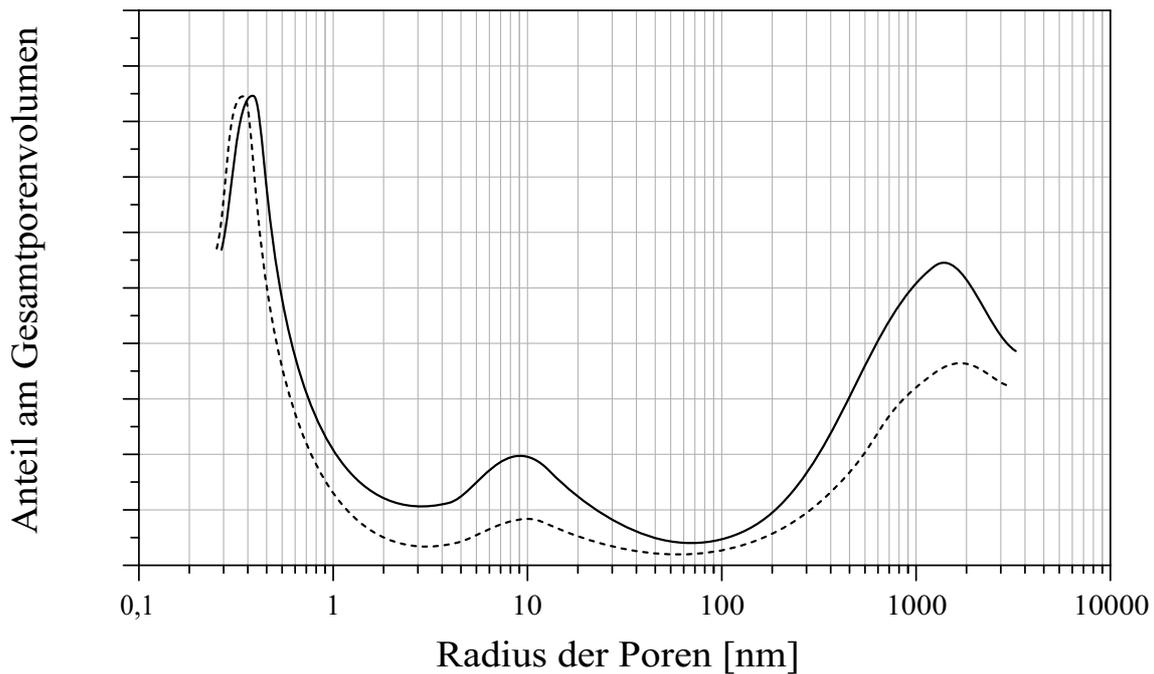


Abbildung 5.3: Die Porengrößenverteilung zweier kommerziell erwerbbarer Aktivkohlen (durchgezogene Linie: Standard-Aktivkohle, gepunktete Linie: zur Lösungsmittelrückgewinnung optimierte Aktivkohle).

Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass Aktivkohle ein Allrounder unter den Adsorbentien ist und daher auch für die Krypton-Stickstoff-Trennung geeignet sein sollte, insbesondere wenn sie einen relativ hohen Anteil an Poren im Bereich von 7 Angstrom hat. Andererseits ist sie kein für das vorliegende Trennproblem spezialisiertes Adsorbens, so dass die Möglichkeit besteht, dass andere Adsorbentien bessere Trenneigenschaften aufweisen. Bei vielen kommerziell erhältlichen Aktivkohlen ist der Verlauf der Porenverteilungsfunktion nicht bekannt. Daher kann ihre Selektivität nur im Experiment bestimmt werden.

Kohlenstoff-Molekularsiebe

Eine weitere Gruppe der Kohlenstoff-Adsorbentien sind die Kohlenstoff-Molekularsiebe. Der Molekularsieb-Effekt tritt dann auf, wenn zwei verschieden große Typen von Molekülen vorliegen, von denen der kleinere in die Poren eines vorliegenden Adsorbens passt, während der größere zu groß ist. Als Folge davon wird der kleinere Typ stärker adsorbiert und aus dem Gemisch „herausgesiebt“. Oftmals wird das Adsorbens, das aufgrund seiner porösen Struktur die Möglichkeit zu einer solchen Trennung bietet selbst als Molekularsieb bezeichnet. Aus dem Gesagten geht hervor, dass Aktivkohle normalerweise kein Molekularsieb sein kann, da sie aufgrund ihrer weiten Porenverteilung allen Molekülen Adsorptionsplätze zur Verfügung stellt und damit eine Trennung aufgrund von Größe verhindert. Umgekehrt folgt daraus, dass ein Molekularsieb eine enge Porenverteilung haben muss.

	Standard-Aktivkohle	hochaktivierte Aktivkohle
Gesamtporenvolumen	0,94 cm ³ /g	0,70 cm ³ /g
Volumen in Mikroporen (< 2Å)	0,40 cm ³ /g (42 %)	0,46 cm ³ /g (66 %)
Volumen in Mesoporen (2Å bis 50Å)	0,26 cm ³ /g (28 %)	0,01 cm ³ /g (1 %)
Volumen in Makroporen (> 50Å)	0,28 cm ³ /g (30 %)	0,23 cm ³ /g (33 %)

Tabelle 5.3: Verteilung des Porenvolumens einer Standard-Aktivkohle und einer hochaktivierten Aktivkohle auf die Mikro-, Meso- und Makroporen (Quelle: [Bon 03]).

Kohlenstoff-Molekularsiebe ähneln in ihrer Porenstruktur Aktivkohlen, denen der Anteil an Meso- und Makroporen fehlt. Durch geeignete Prozesse ist es möglich große Poren mit Kohlenstoffatomen aufzufüllen und dadurch aus einer großen Pore viele kleinere zu machen. In der Bilanz verschwinden die großen Poren und nur die kleinen bleiben übrig. Dabei ist zu beachten, dass die vorher vorhandene Porengrößenverteilung im Mikroporenbereich nur wenig verändert wird, das heißt wenn bereits vorher ein Maximum im Bereich von 3-4 Angstrom vorlag, wird es nicht möglich sein, dieses zum Beispiel nach 7 Angstrom zu verschieben. Solche Kohlenstoff-Molekularsiebe sind folglich für die Adsorption von Krypton nicht geeignet, da die verfügbaren Poren zu klein sind. Inzwischen ist es aber auch möglich Kohlenstoff-Molekularsiebe herzustellen, die eine relativ enge Porengrößenverteilung haben und deren Maximum bei größeren Poren liegt. Bei meiner Recherche bin ich auf das Produkt CARBO-SIEVE S111 der Firma SUPELCO gestoßen, das Poren zwischen 15 und 40 Angström hat. Nach Abbildung 5.1 sollte das Potenzial in diesem Fall nur unwesentlich tiefer sein, als im Falle der Adsorption an einer Wand. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Henry-Konstanten von diesem Potenzial ist aber auch ein kleiner Unterschied in seiner Wirkung nicht zu unterschätzen. Das Produkt wird erst nach dem Fertigstellen dieser Arbeit getestet werden können.

Nanostrukturen aus Kohlenstoff

Die Entwicklung der Nanotechnologie in den letzten Jahren hat es möglich gemacht, viele kleine Strukturen gezielt herzustellen und zu manipulieren. Auf dem Gebiet des Kohlenstoffs sind hier die Nanoröhrchen zu nennen. Diese schlauchartigen Gebilde können in variablen Durchmessern und Wandstärken hergestellt werden. Gewöhnlich sind sie an den Enden geschlossen und sehen wie ein weit in die Länge gezerartes Fulleren-Molekül aus. Es existieren aber Verfahren, um die „Endkappen“ zu entfernen. Die Nanoröhrchen haben dann das Aussehen von Zylindermänteln und könnten zur Adsorption von Krypton genutzt werden. Allerdings ist auch bei offenen Nanoröhrchen nicht klar, ob Krypton effektiv in diese hineingelangen kann. Hinzu kommt, dass an eine Anwendung als Säulenadsorbens wegen des teuren und aufwendigen

Produktionsverfahrens noch nicht zu denken ist. Dennoch ist es für zukünftige Entwicklungen von Interesse solche Adsorptionstests durchzuführen und ihr Potenzial zu erforschen.

Neben den Nanoröhrchen gibt es auch andere Versuche, nanostrukturierte Formen reinen Kohlenstoffs herzustellen, die in ihrem Aufbau nicht die hohe Symmetrie und Ordnung der Nanoröhrchen besitzen, dafür aber billiger und in größeren Mengen herstellbar sind. Ein solches Produkt mit dem Namen SKELETON C bietet die Firma SKELETON TECHNOLOGIES an. Ähnlich wie Aktivkohle liegt es in kleinen Partikeln mit einer großen inneren Oberfläche vor. Durch einen intelligenten Verarbeitungsprozess gelingt es dem Hersteller eine fast deltaförmige Porengrößenverteilung zu erzeugen. Darüber hinaus ist die Lage des Maximums dieser Verteilung gezielt von etwa 7 bis 30 Angstrom variierbar [Ske 03]. Anders als Nanoröhrchen ist SKELETON C auch in großen Mengen (Kilogramm und mehr) verfügbar. Damit scheint das Produkt alle Voraussetzungen zu erfüllen, die an ein optimales Adsorbens für Krypton gestellt werden. Auch hier werden die ersten Messungen erst nach Beendigung dieser Arbeit vorliegen.

5.2.2 Andere Adsorbentien

Die bedeutendsten Adsorbentien, die nicht aus reinem Kohlenstoff bestehen, sind die Zeolithe. Dabei handelt es sich um Mineralien, das heißt im chemischen Sinne Salze. Wohingegen die Kationen wie gewöhnlich einzelne Ionen sind (zum Beispiel Ca^{2+}), sind die zugehörigen Anionen bei Zeolithen weit ausgedehnte gitterartige Strukturen aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff. Dieses Gitter bildet tunnelförmige Porenkanäle aus, die aufgrund des kristallinen Charakters einer exakten Bildungsvorschrift gehorchen und damit eine fest definierte Größe haben. Die Kationen sitzen in den Porenöffnungen dieser großen Anionen, wo sie eine gewisse Bewegungsfreiheit haben. Es gibt verschiedene Gitterstrukturen (und damit auch Kanalgrößen) bei Zeolithen, wobei aber nicht jede Struktur mit allen erlaubten Kombinationen von Silizium, Aluminium und Sauerstoff erzeugt werden kann. Die Zeolithstrukturen sind nach dem sogenannten „Zeolite Framework Type Code“, kurz (FTC), klassifiziert [IZA 03].

Für die Anwendung zur Edelgasadsorption spielt neben der Größe der Kanäle vor allem der Aluminiumgehalt oder genauer gesagt das Verhältnis von Silizium zu Aluminium eine Rolle. „Normale“ Zeolithe enthalten etwa so viel Silizium wie Aluminium. Da Aluminium polare Bindungen ausbildet, erhöht sich die negative Ladungskonzentration in den Porenkanälen. Dadurch werden nicht nur die Kationen stärker darin gebunden, sondern polare Moleküle (zum Beispiel Wasser) werden auch bevorzugt adsorbiert. Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von ungefähr eins heißen daher auch *hydrophil*. Bei ihnen wird die Adsorption von Krypton gegenüber Stickstoff verschlechtert. In der Technik existieren Verfahren mit denen der Aluminiumgehalt von Zeolithen reduziert werden kann. Die entstehenden *hydrophoben Zeolithe* haben Si/Al-Verhältnisse von bis zu 200 – in Ausnahmefällen sogar mehr. Entsprechend haben diese Zeolithe eine geringe innere Polarität, können nur wenig Wasser aufnehmen und sind für die Adsorption von Krypton aus Stickstoff potenziell geeignet. In der Praxis tritt folgendes Problem auf: Die Erzeugung von Kanälen mit relativ großem Durchmesser erfordert stabile chemische Bindungen, die als Stützpfiler wirken und die Kanalstruktur stabilisieren. Diese Rolle übernimmt in hydrophilen Zeolithen das Aluminium. Folglich können hydrophile Zeolithe auch mit großen Kanälen erzeugt werden. Eine zu starke Abreicherung des Aluminiums bei hydrophoben Zeolithen führt dazu, dass die großen Kanäle nicht mehr stabil sind.

Daher besitzen hydrophobe Zeolithe, besonders bei sehr hohem Si/Al-Verhältnis, nur relativ kleine Kanäle. Für die Anwendung zur Kryptonadsorption bedeutet dies, dass ein Kompromiss zwischen der Polarität und der Kanalgröße gefunden werden muss. Sollte ein nicht zu polares Zeolith mit geeigneter Kanalgröße existieren, dann wäre dieses aufgrund seiner klar definierten Porenstruktur ein vielversprechender Kandidat für ein gutes Adsorbens.

Weitere Vertreter sind zum Beispiel kohlenwasserstoffbasierte Adsorbentien wie das für die Chromatographiemessungen verwendete Chromosorb, die aber keine große Bedeutung besitzen und daher nicht weiter diskutiert werden.

5.3 Experimentelle Resultate zur Krypton-Adsorption

Dieses Kapitel fasst die experimentellen Resultate zusammen, die im Rahmen der Suche nach einem geeigneten Adsorbens für die Krypton-Stickstoff-Trennung am Max-Planck-Institut für Kernphysik gewonnen wurden. Darüberhinaus verwende ich auch in der Literatur verfügbare Daten, um ein möglichst vollständiges Bild von den Eigenschaften der getesteten Adsorbentien zu erhalten. Die Ergebnisse wurden mit Zählrohren, mit dem Massenspektrometer und über die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit (bei der Chromatographie) gewonnen. Dabei ist zu beachten, dass niemals die Einzelkomponentenadsorption eines Gases betrachtet wurde, sondern stets ein Trägergas (Helium oder Stickstoff) vorhanden war.

5.3.1 Henry-Konstante für Stickstoff und Krypton an Aktivkohle

Das Messverfahren für die Bestimmung der Henry-Konstanten an Aktivkohle wurde schon in Abschnitt 4.2.1 ausführlich beschrieben. Nach Gleichung (2.23) ist die Henry-Konstante H bei der Temperatur T gegeben durch

$$H(T) = H_0 \cdot \exp \frac{-q_{st}^0}{RT} \quad (5.4)$$

Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Hier soll nur der Fall $T = 77$ K untersucht werden, da die Henry-Konstanten bei niedrigen Temperaturen generell höher sind und die Temperatur flüssigen Stickstoffs experimentell einfach zugänglich ist. Die Henry-Konstante für die Adsorption von Krypton und Stickstoff an der Aktivkohle CarboAct (mit Trägergas Helium) kann damit berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Messungen aus experimentellen Gründen bei wesentlich höheren Temperaturen als 77 K durchgeführt wurden. Der eingeschränkte Temperaturbereich, der experimentell zugänglich ist, bedingt den relativ großen Fehler in der isothermen Adsorptionswärme q_{st}^0 . Dieser wird durch die Extrapolation auf 77 K nochmals vergrößert, so dass die Ergebnisse einen großen Fehler aufweisen. Tabelle 5.4 zeigt die Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Um die experimentellen Resultate mit dem theoretischen Modell vergleichen zu können, müsste die Porenverteilung von CarboAct bekannt sein. Dann könnte man durch Integration über die Kurve aus Abbildung 5.2 die Henry-Konstante ermitteln. Die Porenverteilungsfunktion ist für CarboAct allerdings nicht bekannt. Aufgrund der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen ähnlichen Struktur von Aktivkohlen ist eine individuelle Beschreibung nicht notwendig. Vielmehr mache ich mir hier die von [Mau 00] gefundene empirische Formel (2.45) zunutze, mit der die Adsorption an den meisten gewöhnlichen Aktivkohlen mit hinreichender Genauigkeit

H(77 K) für Stickstoff [mol/(kg·Pa)]	H(77 K) für Krypton [mol/(kg·Pa)]	Quelle
14,2 ± 7,2	(1,3 ± 0,8)·10 ⁴	Diese Arbeit
63	4,7·10 ⁴	[Mau 00]

Tabelle 5.4: Zusammenstellung von experimentell und theoretisch bestimmten Henry-Konstanten für die Adsorption von Stickstoff und Krypton an der Aktivkohle CarboAct bei einer Temperatur von 77 K (flüssiger Stickstoff).

beschrieben werden kann. Mit den kritischen Parametern aus Tabelle 2.2 ergeben sich die Werte, die ebenfalls in Tabelle 5.4 aufgeführt sind.

Die theoretischen Werte geben sowohl für Stickstoff als auch für Krypton die gefundene Größenordnung korrekt wieder. Dabei liegen sie in jedem Fall um etwa einen Faktor vier über den experimentellen Ergebnissen. Diese systematische Diskrepanz lässt sich damit erklären, dass die Messungen nicht die Einzelkomponenten-Adsorption betrachten, sondern die Adsorption des binären Systems Helium/Stickstoff beziehungsweise Helium/Krypton. Da Helium einige der verfügbaren Adsorptionsplätze einnimmt, stehen diese dem jeweils anderen Adsorptiv nicht zur Verfügung. Folglich reduziert sich die Henry-Konstante. Dass die experimentellen Werte dennoch die Größenordnung der experimentellen Werte korrekt wiedergeben, liegt daran, dass Helium ein sehr viel kleineres $T_C/\sqrt{p_C}$ -Verhältnis aufweist als Stickstoff und Krypton (siehe Tabelle 2.2) und damit schlechter adsorbiert wird. Deswegen ist der Einfluss von Helium gering und die experimentellen Resultate liegen nahe an denen für die Einkomponenten-Adsorption.

5.3.2 Messungen mit dem Massenspektrometer

Bei den Messungen mit dem Massenspektrometer wurde eine andere Technik zur Bestimmung der Henry-Konstanten benutzt, als bei den Chromatographiemessungen. Während bei letzteren der Durchbruch eines Spikes des interessierenden Gases über die Messung der Wärmekapazität online beobachtet werden konnte, können mit dem Massenspektrometer nur Stichproben genommen werden, die dann auf die häufigsten Kryptonisotope mit der Massenzahl 82, 83, 84 und 86 untersucht werden. Das Verfahren bietet dafür bedeutende Vorteile: Zum einen bietet die hohe Empfindlichkeit des Spektrometers (Nachweisgrenze für Krypton ungefähr 10^{-13} cm³) die Möglichkeit Messungen bei realistisch niedrigen Konzentrationen durchzuführen. Dadurch entfällt die Notwendigkeit einer Extrapolation der erhaltenen Ergebnisse über viele Größenordnungen hinweg. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich die Messungen unter realistischen Bedingungen, das heißt mit Stickstoff als Trägergas und bei -196 °C durchführen lassen. Dadurch kann die Funktion einer Reinigungssäule „in situ“ getestet werden. Außerdem lassen sich mehrere Stichproben hintereinander nehmen, so dass es möglich wird, das Profil einer Durchbruchkurve (mit beschränkter Auflösung) abzutasten. Schließlich kann ohne zusätzlichen Aufwand auch der Argongehalt des Stickstoffs gemessen werden, da

die Aufbereitungsprozedur für Argon sich nicht von der für Krypton unterscheidet (vergleiche Kapitel 3.3).

Routinemäßige Messungen mit dem Massenspektrometer mit reproduzierbaren Ergebnissen gelangen erst nach einer langen Phase von Optimierungen an der Probennahmeprozedur. Insbesondere die Bekämpfung der Blankkonzentration in den Probencontainern bedurfte einer schrittweisen Verbesserung. Die optimierte Probenahme erfolgt nun wie folgt: Ein Vorratsgefäß mit dem reinsten verfügbaren Stickstoff wird mit einer kleinen Menge Krypton dotiert. Der aus diesem Gefäß im Laufe der Zeit verdampfende Stickstoff wird durch eine Kühlfalle (Innendurchmesser: 3,5 cm, Länge: 30 cm), die mit dem zu untersuchenden Adsorbens gefüllt ist, und dann weiter an vier Pipetten mit etwa einem Kubikzentimeter Volumen vorbeigeleitet. Die gesamte Leitung inklusive Adsorbens wird auf diese Art mehrere Tage lang beheizt und mit dem Stickstoff gespült. Dann wird das Adsorbens in ein Bad aus flüssigem Stickstoff gestellt. Der Konzentrationsverlauf des Kryptions im Stickstoff nach der Kühlfalle entspricht ab dann dem theoretischen Verlauf von Gleichung (2.65) (beziehungsweise (2.68) falls N groß ist.). Nach frei wählbaren Zeiten kann dann jeweils eine Probe in einer der vier Pipetten genommen und der Reduktionsfaktor der Kryptonkonzentration zu dieser Zeit gemessen werden. Dadurch lässt sich der Verlauf der Durchbruchkurve (vergleiche Abbildung 2.6) an verschiedenen Punkten überprüfen. Durch Anpassen der beiden Parameter H und N lässt sich so die Theoriekurve finden, die die experimentellen Daten optimal beschreibt. Abbildung 5.4 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus.

Die Vorzüge der beschriebenen Prozedur liegen darin, dass eine Messung wiederholt werden kann ohne den Aufbau zu verändern. Die zuerst getestete Alternative war, die Probe außerhalb des Labors zu nehmen und dann die Pipette an das Massenspektrometer anzuschließen. Dabei konnten mikroskopische Undichtigkeiten an den Ventilen und den Flanschen auftreten, die erst nach der Messung bemerkt wurden. Dennoch wurde dieses Verfahren angewendet, wenn keine Möglichkeit bestand, einen größeren Behälter des zu untersuchenden Stickstoffs ins Labor zu bringen (zum Beispiel wenn die Funktion der im Gran Sasso-Labor fest installierten Reinigungssäule getestet werden sollte.).

Es wurden verschiedene Adsorbentien getestet: Neben der Aktivkohle CarboAct, die bereits im Rahmen von BOREXINO für die Entfernung von Radon aus Stickstoff eingesetzt wird [Heu 00], wurde auch eine Aktivkohle der Firma MERCK getestet. Weiterhin wurden verschiedene zeolithische Molekularsiebe untersucht. Neben den beiden hydrophilen Zeolithen MS 5Å und MS 10Å, die aufgrund ihres Si/Al-Verhältnisses von eins und wegen ihrer daraus resultierenden inneren Polarität von vorneherein wenig Hoffnung boten, waren das zwei eigens ausgewählte hydrophobe Zeolithe. Wie in Abschnitt 5.2.2 bereits ausgeführt, muss bei Zeolithen ein Kompromiss zwischen Polarität und Kanalgröße eingegangen werden. Eines der beiden Zeolithe hatte deswegen ein sehr großes Si/Al-Verhältnis, wohingegen das andere bei moderatem Si/Al-Verhältnis relativ große Poren hatte. In Tabelle 5.5 sind die getesteten Adsorbentien mit ihren für die Adsorption wichtigsten Eigenschaften zusammengestellt.

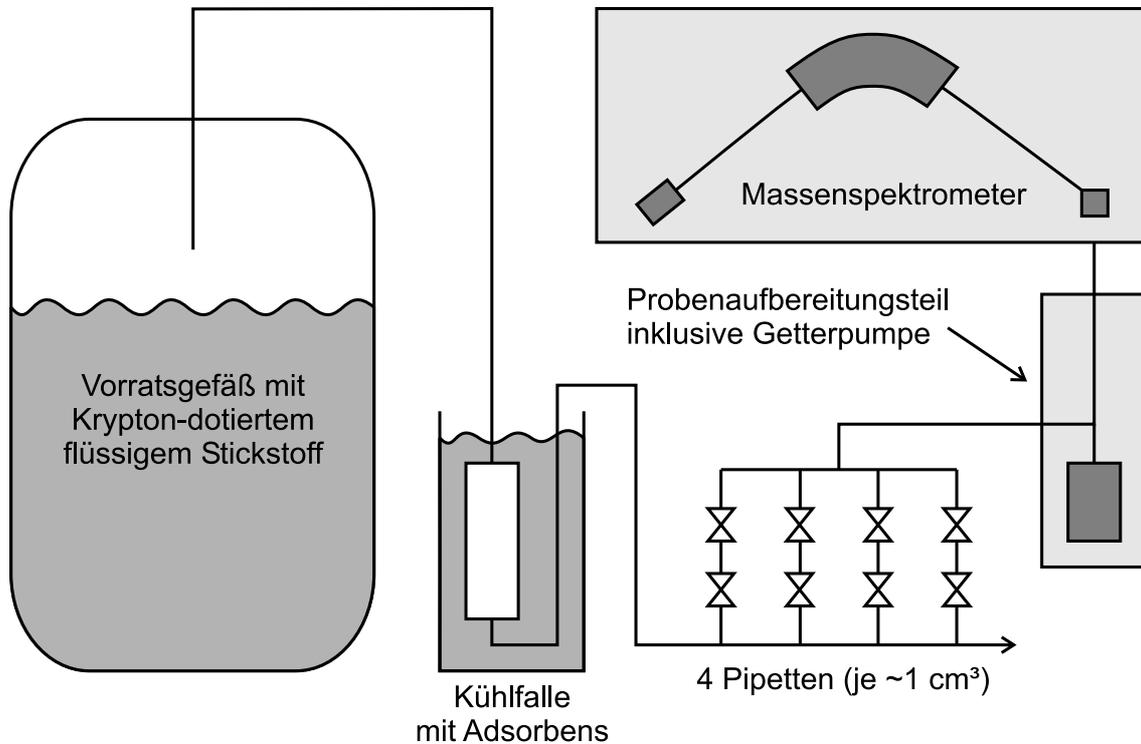


Abbildung 5.4: Skizze des Versuchsaufbaus zum Test der Krypton-Adsorption verschiedener Adsorbentien mit dem Massenspektrometer.

Adsorbens	Material	Poren	Polarität
CarboAct	Kohlenstoff	weit verteilt	keine
Merck Aktivkohle	Kohlenstoff	weit verteilt	keine
Chromosorb 102	Kohlenwasserstoff	uniform	gering
Molekularsieb MS 5Å	hydrophiles Zeolith	~5Å	hoch (Si/Al=1)
Molekularsieb MS 10Å	hydrophiles Zeolith	~10Å	hoch (Si/Al=1)
Zeocat PZ-2/400 (Zeochem)	hydrophobes Zeolith	5,3Å x 5,6Å	keine (Si/Al=200)
H-BEA 150 (Südchemie)	hydrophobes Zeolith	6,6Å x 6,7Å	gering (Si/Al=75)

Tabelle 5.5: Zusammenstellung einiger Eigenschaften der auf ihr Kryptonadsorptionsvermögen getesteten Adsorbentien. Bei den Kanälen der Zeolithe wurden – sofern bekannt – die beiden kleinsten aufeinander senkrecht stehenden Durchmesser des größten Porenkanals angegeben.

Adsorbens	Masse [Gramm]	Probennahme nach	Reduktions- faktor	H [mol/(kg·Pa)]	N
CarboAct	58	250 Liter	3,0	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	~ 1
		840 Liter	1,9		
		1550 Liter	1,5		
Merck Aktivkohle	108	400 Liter	7,5	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	~ 1
		720 Liter	3,9		
Molekularsieb MS 5Å	52	bei mehreren Messungen kein Reinigungseffekt erkennbar			
Molekularsieb MS 10Å	3700	~ 500 Liter	5,6	$> 2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 2-3$
Zeocat PZ-2/400 (Zeochem)	221	70 Liter	8,6	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	~ 1
		500 Liter	4,6		
		930 Liter	1,1		
		1360 Liter	1,0		
		1900 Liter	1,0		
H-BEA 150 (Südchemie)	76,5	80 Liter	3,3	$\sim 4 \cdot 10^{-3}$	~ 1
		495 Liter	1,2		
		950 Liter	1,0		

Tabelle 5.6: Ergebnisse der massenspektrometrischen Tests des Adsorptionsvermögens verschiedener getesteter Adsorbentien für Krypton. Es wurde der Reduktionsfaktor bei 77 K als Funktion des durchgeflossenen Trägergases ermittelt und über einen Vergleich mit Gleichung (2.65) die Henry-Konstante H sowie die Zahl N der theoretischen Böden bestimmt.

Messergebnisse

Der Krypton-dotierte Stickstoff für die Messungen wurde von der Firma WESTFALEN AG zur Verfügung gestellt. Ohne Dotierung weist er einen Kryptongehalt von etwa 5 ppt und einen Argongehalt von etwa 5 ppb auf. Je nach Dotierung wurde der Kryptongehalt auf einige 100 ppt erhöht. Da für typische Probenmengen von einem Kubikzentimeter Stickstoff die Nachweisgrenze des Massenspektrometers bei 0,1 ppt liegt, können Reduktionsfaktoren bis 1000 nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Tests sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Die statistischen Fehler waren bei den durchgeführten Messungen sehr klein (wenige Prozent) und gegenüber den systematischen Fehlern vernachlässigbar. Letztere sind vor allem durch Schwankungen in der Krypton-Konzentration im ungereinigten Stickstoff, der in die Kühlfalle geleitet wird, und durch Flussschwankungen während der Messung gegeben. Möglicherweise besteht zwischen den beiden Effekten auch ein Zusammenhang der Art, dass die Krypton-Konzentration von der Verdampfungsrate und damit vom Fluss abhängt. Die Flussschwankungen bedingen, dass die Menge an Stickstoff, die zum Zeitpunkt der Probennahme durch die Falle geleitet wurde, nicht genau bestimmt werden konnte. Versucht man diese Effekte zu quantifizieren, so lässt sich die Messungenauigkeit auf einen Faktor 2-3 abschätzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass zwischen den Adsorptionseigenschaften der beiden getesteten Aktivkohlen bei 77 K kein merklicher Unterschied besteht. Da es sich bei den beiden Aktivkohlen um Standardtypen handelt, die wahrscheinlich ähnliche Porengrößenverteilung haben, ist dies kein überraschendes Ergebnis. Auch in [Mau 00] wird darauf hingewiesen, dass es nur geringe Unterschiede im Adsorptionsverhalten verschiedener Aktivkohlen gibt. Bei dem Molekularsieb MS 5Å war kein Reinigungseffekt feststellbar. Dieser negative Befund war ebenfalls nicht überraschend, denn es handelt sich bei dem Adsorbens um ein hydrophiles Zeolith mit zu kleinen Poren, so dass zwei Gründe gegen eine effektive Anlagerung von Krypton sprechen. Dagegen war bei dem Molekularsieb MS 10Å eine Reduktion des Kryptongehaltes sichtbar. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, dass sich die Zahl der für Krypton verfügbaren Adsorptionsplätze sprunghaft vergrößert, wenn die Porenkanäle genügend groß sind, um dem Kryptonatom das Eindringen zu ermöglichen. In diesem Fall wird die durch die Polarität verminderte Adsorption teilweise durch die große Zahl der verfügbaren Plätze kompensiert, so dass eine Reduktion beobachtet werden kann. Die Henry-Konstante kann für das Molekularsieb MS 10Å nicht angegeben werden, da nur ein Messwert vorliegt. Es kann aber eine Untergrenze angegeben werden, da die Reduktion an der Stelle des Messpunktes noch groß ist und der Durchbruch noch nicht stattgefunden hat. Unabhängig davon wo (oberhalb der gefundenen Schwelle) die Henry-Konstante für dieses hydrophile Zeolith tatsächlich liegt, zeigen diese Resultate, dass die Porengröße einen starken Einfluss auf die Adsorption hat. Es sei hier noch bemerkt, dass die Messung des Molekularsiebes MS 10Å die erste durchgeführte Messung war und dass damals noch eine sehr viel größere Kühlfalle benutzt wurde (Innendurchmesser: 10 cm, Länge: 65 cm), die sich aber als unpraktisch und nicht notwendig herausstellte.

Die gemessenen Henry-Konstanten der beiden hydrophoben Zeolithe sind trotz unterschiedlicher Kanalgröße und unterschiedlicher Polarität vergleichbar. Um zu Erklärungsansätzen zu gelangen, muss man sich überlegen, welchen Einfluss die Polarität und welchen Einfluss die Porosität hat. Sicher ist, dass die Kanäle des Zeocat PZ-2/400 zu klein für Kryp-

tonatome sind. Die Adsorption kann bei diesem Produkt nur an der Außenseite der Körner stattgefunden haben. Dass die Henry-Konstante dennoch relativ groß ist, kann nur an der nicht vorhandenen Polarität liegen. Damit ist gezeigt, dass auch die Polarität das Adsorptionsvermögen stark mitbestimmt. Für das Ergebnis des hydrophoben Zeolithes H-BEA 150 sind zwei Interpretationen denkbar. Einerseits könnte das Si/Al-Verhältnis nicht hoch genug sein, um eine genügend unpolare Gitterstruktur zu schaffen. In diesem Fall würde sich die Henry-Konstante trotz der größeren Kanäle nicht gegenüber dem Wert von Zeocat PZ-2/400 verbessern, da sich beide Effekte gerade kompensieren. Eine andere Interpretation ist, dass die Kanäle auch bei H-BEA 150 noch zu klein für Kryptonatome sind. Dann wären auch die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze bei den beiden Adsorbentien ungefähr gleich (nämlich nur diejenigen auf der Oberfläche der Körner). Wäre das der Fall, dann hieße das, dass das Si/Al-Verhältnis von 75 die Polarität bereits hinreichend reduziert, um die Kryptonadsorption gegenüber der Stickstoffadsorption nicht merklich zu vermindern.

Betrachtet man nochmals den Potenzialverlauf in einer schlitzförmigen Kohlenstoffpore (Abbildung 5.1), so stellt man fest, dass eine Porenweite von 6,6 Angstrom kleiner als der Idealwert ist und die Bindungsenergie bei noch kleineren Wandabständen schnell geringer wird. Im Vergleich zum Kohlenstoff liegen die Verhältnisse bei den Zeolithen aus folgenden Gründen ungünstiger: Erstens sind die Siliziumatome in den Kanalwänden größer als die Kohlenstoffatome und benötigen deshalb mehr Platz. Zweitens liegen hier zylindrische Kanäle vor, das heißt das adsorbierte Teilchen „spürt“ die abstossenden Kräfte, die den minimalen Abstand zur Wand vorgeben, nicht nur von zwei Seiten, sondern aus allen Richtungen. Deswegen ergibt sich der optimale Potenzialverlauf bei einer etwas weiteren Porengröße, als bei den schlitzförmigen Kohlenstoffporen. Diese Argumentation unterstützt die zweite Interpretation. Der Beweis kann aber nur erbracht werden, indem ein H-BEA-Zeolith mit einem geringeren Si/Al-Verhältnis getestet wird. Ein solches Zeolith (H-BEA 50 mit einem Si/Al-Verhältnis von 25) ist verfügbar, die Messung wurde aber noch nicht durchgeführt.

Neben den Henry-Konstanten wurden bei der Anpassung der Messwerte an die Theoriekurve (2.65) auch die Zahl der theoretischen Böden ermittelt. Die Ergebnisse lagen mit Ausnahme der großen Säule, auf die ich gleich zu sprechen kommen werden, alle im Bereich von eins. Bedingt durch die wenigen Messpunkte ist es nicht möglich N sehr präzise zu bestimmen. Es lässt sich aber bei allen Messungen (außer derjenigen für das Molekularsieb MS 10Å, siehe unten) ausschließen, dass mehr als 3 theoretische Böden vorlagen. Dagegen lässt sich bei manchen Messungen nicht ausschließen, dass die Aufenthaltszeit des Kryptons in der Säule zu kurz war, um einen theoretischen Gleichgewichtszustand zu durchlaufen. Nach Abschnitt 2.2.3 sollte das Quotient aus $HETP$ und der Gasgeschwindigkeit u in der Falle konstant sein. Die Gasgeschwindigkeit war bei einem typischen Fluss von 250 Litern pro Stunde in der Falle etwa 7 cm/sec. Bei den Chromatographiemessungen mit Aktivkohle lag $HETP$ im Durchschnitt bei etwa 2,5 cm und die Gasgeschwindigkeit lag bei etwa 60 cm/sec. Der Vergleich zeigt, dass der Quotient aus $HETP$ und u in beiden Fällen vollkommen unterschiedlich ist. Mögliche Ursache dafür ist die Verflüssigung des Stickstoffs, aus dem das Krypton entfernt werden soll, in der Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt ist. In der flüssigen Phase ändern sich die Diffusions- und Strömungseigenschaften stark und ein Vergleich mit den Messungen, in denen Helium als Trägergas benutzt wurde, welches bei 77 K nicht verflüssigt werden kann, ist nicht mehr möglich. Ein kleines N ist im Hinblick auf die Anwendung des Adsorbens in einer Reinigungssäule unvorteilhaft, denn selbst bei großer Henry-Konstante beginnt der Durch-

bruch des Kryptons quasi unverzögert. Das bedingt, dass große Reduktionsfaktoren immer nur für kurze Zeitspannen am Anfang erreicht werden können (vergleiche Abbildung 2.6). Sollte die Verflüssigung des Stickstoffs in der Falle tatsächlich die Ursache sein, so würde eine etwas höhere (experimentell jedoch schwieriger zugängliche) Kühltemperatur Abhilfe schaffen.

Das N für die große Kühlfalle, die für die Molekularsieb MS 10Å verwendet wurde, wurde aus dem N der anderen Säulen abgeschätzt. Da die Gasgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung lag, die Säule aber etwas mehr als doppelt so lang war, wurde N grob auf den Wert 2-3 abgeschätzt. Schließlich sei erwähnt, dass bei all diesen Messungen auch der Argongehalt vor und nach den Kühlfällen getestet wurde. Wie zu erwarten war, wurde keine Reduktion beobachtet, da Argon nicht stärker adsorbiert wird als Stickstoff.

Zum Abschluss soll noch eine weitere Messung erwähnt werden. In Abschnitt 1.2.4 wurde bereits der Low Temperature Adsorber (LTA), die Reinigungssäule, die in BOREXINO genutzt wird, um den Stickstoff von Radon zu befreien, beschrieben. Diese Aktivkohlesäule (gefüllt mit etwa 2 Kilogramm CarboAct) wird bei -196 °C betrieben. Auch hier wurde eine Probe des Stickstoffs vor und nach der Säule genommen und auf seinen Kryptongehalt überprüft. Die Menge des Stickstoffs, die zum Zeitpunkt der Probenahme bereits durch die Reinigungssäule geströmt war, konnte nicht genau bestimmt, sondern nur grob auf einige zehn Kubikmeter abgeschätzt werden. Die Kryptonaktivität war vor und nach der Säule gleich, das heißt es konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein Reinigungseffekt festgestellt werden. Mit der für CarboAct gemessenen Henry-Konstanten für die Krypton-Adsorption, $3 \cdot 10^{-2}$ mol/(kg·Pa), kann dieses Resultat verstanden werden: Gemäß Gleichung (2.70) folgt für eine 2 kg Säule damit ein Retentionsvolumen von 38 m². Dieser Wert legt die Vermutung nahe, dass die Probe zu einem Zeitpunkt genommen wurde, zu dem bereits mehr als 38 m² durch die Reinigungssäule geflossen sind. Folglich ist auch diese Ergebniss in Übereinstimmung mit den Messwerten aus Tabelle 5.6.

Vergleich mit Theorie- und Literaturwerten

Im Vergleich aller Adsorbenzien haben die Aktivkohlen die größten Henry-Konstanten für die Adsorption von Krypton in Stickstoff bei 77 Kelvin. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen [Mun 00] und [Ian 02], die für ihre Anwendungen an kohlenstofffreien Adsorbenzien interessiert sind. Verglichen mit den Henry-Konstanten, die bei den Messungen mit Helium als Trägergas erhalten wurden, sind aber auch die erhaltenen Werte für die Aktivkohlen verschwindend klein. Quantitativ ausgedrückt werden sie durch die Präsenz von Stickstoff um etwa sechs Größenordnungen im Vergleich zu den Heliumwerten reduziert. Für diesen starken Abfall verantwortlich ist die Tatsache, dass die optimale Porengröße für Stickstoff fast exakt der optimalen Porengröße für Krypton entspricht (siehe Abbildung 5.2). Daher findet ein Verdrängungseffekt statt: Der um viele Größenordnungen häufigere Stickstoff besetzt beinahe alle Poren, so dass diese den wenigen Kryptonatomen nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese Beobachtung bestätigt die in [Mun 99] geäußerte Vermutung. In der Arbeit haben die Autoren allerdings nur relativ hohe Temperaturen untersucht (≥ 195 K). Der Effekt ist bei diesen Temperaturen wesentlich schwächer ausgeprägt und führt zu einer Reduktion um höchstens zwei Größenordnungen, wenn statt Helium Stickstoff als Trägergas benutzt wird.

Um das Verhalten von Krypton bei Anwesenheit von Stickstoff theoretisch zu erfassen,

Parameter	Krypton	Stickstoff
$n_i^{s,\infty}$ [mol/kg]	12	11
$H_{0,i}$ [mol/(kg·Pa)]	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$q_{st,i}^0$ [J/mol]	$2,2 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
V_i^L/V_3^L	1,6	2,5
$(\lambda_{i3} - \lambda_{ii})$ [J/mol]	-730	-1700
$(\lambda_{3i} - \lambda_{33})$ [J/mol]	1400	1000

Tabelle 5.7: Parameter des Leerstellen-Lösungsmodells für die Adsorption von Krypton und Stickstoff an Aktivkohle. Die Werte wurden von [Mun 99] aus Einzelkomponenten-Adsorptionsisothermen gewonnen. Zur Definition der Größen siehe Tabelle 2.3.

werde ich nun das in Abschnitt 2.1.6 vorgestellte Leerstellen-Lösungsmodell für mehrkomponentige Systeme verwenden, das auch in [Mun 99] zur Beschreibung der Daten angewendet wird. Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, basiert die Vorhersage für mehrkomponentige Systeme ausschließlich auf Parametern, die aus einkomponentigen Gleichgewichtsisothermen extrahierbar sind. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messwerte sind nicht ausreichend, um durch Anpassen der theoretischen Kurven (Gleichungen (2.51) bis (2.55)) an die experimentellen Daten die benötigten Parameter zu bestimmen. Diese Parameter wurden aber in [Mun 99] für die (Einzelkomponenten-)Adsorption von Krypton und Stickstoff an Aktivkohle mit deren experimentellen Daten bestimmt und werden von mir hier verwendet. Sie sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Die Gleichungen (2.51) bis (2.55) geben einen Zusammenhang zwischen den Partialdrücken der beiden Komponenten in der mobilen Phase und der Zahl der Mole, die von jeder der Komponenten adsorbiert werden, an. Dabei sind die Gleichungen für die beiden Komponenten nicht unabhängig und können daher nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Zudem bedingt deren Komplexität, dass sie nicht so umgewandelt werden können, dass sich bei vorgegebenem Partialdrücken die Zahl der adsorbierten Mole berechnen lässt. Genau das ist aber der hier interessierende Fall. Die Lösung muss deshalb numerisch bestimmt werden. Tabelle 5.8 zeigt die Ergebnisse der Rechnung für einige Kombinationen von Partialdrücken und Temperaturen, die für den vorliegenden Fall von Interesse sind.

Es fällt auf, dass $n_{N_2}^s$ bei niedrigen Temperaturen sehr nahe an der maximal möglichen Zahl von adsorbierten Molen $n_{N_2}^{s,\infty}$ ist. Die Säule ist also praktisch vollständig mit Stickstoff bedeckt. Dies ändert sich erst bei deutlich höheren Temperaturen. Die Adsorption von Krypton verbessert sich durch die geringere Stickstoffbesetzung und die damit verbundene größere Zahl an freien Plätzen bei höheren Temperaturen nicht. Das liegt daran, dass Krypton bei höheren Temperaturen viel weniger stark adsorbiert wird, ein Effekt der offensichtlich den Gewinn an freien Plätzen überkompensiert. Auch eine Abhängigkeit vom Druck ist feststellbar: Je höher der Druck in der Säule, desto schlechter ist die Krypton-Adsorption, eine Feststellung, die auch [Jia 94] mit einem anderen Modell in diesem Druckbereich gemacht haben. Die letzte Spalte in Tabelle 5.8 enthält den Quotienten aus dem Partialdruck von Krypton und der Zahl der adsorbierten Mole, also eine Art effektive Henry-Konstante für die Kryptonad-

Nr.	Temperatur [°C]	P_{N_2} [bar]	P_{Kr} [10^{-12} bar]	$n_{N_2}^s$ [mol/kg]	n_{Kr}^s [10^{-6} mol/kg]	$H_{Kr}^{eff} = n_{Kr}^s/P_{Kr}$ [10^{-3} mol/(kg·Pa)]
1	-196	2	20	10,999993	0,39	196,4
2	-196	9	90	10,999998	0,45	50,0
3	-196	20	200	10,999999	0,49	24,2
2	-196	9	90	10,999998	0,45	50,0
4	-158	9	90	10,999010	0,029	3,3
5	-78	9	90	9,992000	0,003	0,3
6	-43	9	90	7,462000	0,001	0,1
2	-196	9	90	10,999998	0,45	50,0
7	-196	9	9000	10,999958	45,0	50,0
8	-196	9	900000	10,995908	4500	50,0

Tabelle 5.8: Vorhersagen des zweikomponentigen Leerstellen-Lösungsmodells für die Adsorption eines stark verdünnten Kr/N₂-Gemisches auf einer Aktivkohle bei verschiedenen Drücken (Block 1), Temperaturen (Block 2) und Kr/N₂-Verhältnissen (Block 3). Berechnung Nummer 2 wurde zur besseren Vergleichbarkeit in jeden Block mit aufgenommen.

sorption in Stickstoff. Wie sich zeigt ist diese effektive Henry-Konstante für niedrige Krypton-Konzentrationen unabhängig von dem Kryptongehalt im Stickstoff, so dass sich in der Tat eine dem Henry-Gesetz entsprechende linearer Beziehung zwischen P_{Kr} und n_{Kr}^s ergibt. Die effektive Henry-Konstante hängt in diesem Fall aber auch von der Menge des adsorbierten Stickstoffs oder anders ausgedrückt von der Zahl der noch unbesetzten Plätze ab. Mit Hilfe einiger Näherungen kann ein analytischer Ausdruck für H_{Kr}^{eff} aus den Gleichungen (2.51) bis (2.55) hergeleitet werden: Da die Konzentration von Krypton um viele Größenordnungen kleiner ist, als die von Stickstoff, folgt aus Gleichung (2.51), dass $\gamma_{Kr}^2 \approx \gamma_{N_2}^2 \approx 1$. Nur γ_3^s , welches den Leerstellen zugeordnet ist, weicht deutlich von eins ab, kann aber mit der gleichen Begründung angenähert werden durch $\gamma_3^s = \exp(1 - \ln \Lambda_{3,N_2} - \Lambda_{N_2,3})$. Weiterhin kann x_3^s ersetzt werden durch $(1 - n_{N_2}^s/n_{N_2}^{s,\infty})$ und es gilt $n_m^s \approx n_m^{s,\infty} \approx n_{N_2}^{s,\infty}$. Damit ergibt sich für den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck von Krypton P_{Kr} in der mobilen Phase und der Zahl der adsorbierten Mole n_{Kr}^s folgender dem Henryschen Gesetz entsprechender Zusammenhang:

$$P_{Kr} = H_{Kr}^{eff} \cdot n_{Kr}^s \quad (5.5)$$

$$H_{Kr}^{eff} = \frac{n_{Kr}^{s,\infty}}{n_{N_2}^{s,\infty}} \cdot \frac{\Lambda_{Kr,3} \cdot \exp(\Lambda_{3,Kr} - 1)}{H_{0,Kr} \cdot \exp\left(\frac{-q_{st,Kr}^0}{RT}\right)} \cdot \left[e^{(1 - \ln \Lambda_{3,N_2} - \Lambda_{N_2,3})} \cdot \left(1 - \frac{n_{N_2}^s}{n_{N_2}^{s,\infty}}\right) \right]^{(n_{Kr}^{s,\infty}/n_{N_2}^{s,\infty} - 2)}$$

Der Term $(1 - n_{N_2}^s/n_{N_2}^{s,\infty})$ in dem Ausdruck für H_{Kr}^{eff} gibt die Zahl der für Krypton verfügbaren Plätze an. Falls $n_{N_2}^s$ gegen $n_{N_2}^{s,\infty}$ strebt, geht der Term und damit der gesamte Ausdruck gegen Null: Alle verfügbaren Plätze werden vom Stickstoff eingenommen und es

wird kein Krypton mehr adsorbiert.

Die Ergebnisse dieser Rechnung stimmen verhältnismäßig gut mit den Messwerten in Tabelle 5.6 überein, wobei noch anzumerken ist, dass der Druck während den Messungen bei etwa 2 bis 5 bar lag. Dennoch sollte das vorliegende theoretische Modell in seiner Leistungsfähigkeit nicht überschätzt werden, da es wesentliche Vereinfachungen macht, die insbesondere bei tiefen Temperaturen stark ins Gewicht fallen können. So werden die Effekte, die sich durch die Verflüssigung der Gase ergeben, nicht berücksichtigt. Dabei stellt sich die Frage, ob das Konzept des Partialdrucks noch sinnvoll ist, wenn Krypton bereits verflüssigt ist, insbesondere wenn auch das Trägergas Stickstoff in verflüssigter Form vorliegt. Trotz dieser Vereinfachungen gibt das Modell wesentliche Aspekte der Zwei-Komponenten-Adsorption korrekt wieder und ist hilfreich für die Interpretation der Messungen.

5.3.3 ^{85}Kr -Aktivitätsmessungen mit Proportionalzählrohren

In Kapitel 4 habe ich dargelegt wie die Messung von ^{85}Kr mit Proportionalzählrohren funktioniert. Der notwendige Schritt des Aufkonzentrierens aus Stickstoff bereitet bei den Kryptonmessungen die größten Probleme, da die effektive Henry-Konstante aller bisher gefundenen Adsorbentien klein ist. Aus diesem Grunde konnte das entwickelte Messverfahren noch nicht zur Bestimmung des ^{85}Kr -Gehaltes in Stickstoff angewendet werden. Andererseits würde es eine präzise Messung der effektiven Henry-Konstanten des verwendeten Adsorbens erlauben vorherzusagen, welcher Anteil des Kryptions in einer Kühlfalle zurückbleibt. Dadurch wird eine Bestimmung des Kryptongehaltes in Stickstoff auch ohne ein Adsorbens, das das Krypton vollständig zurückhält, möglich. Deswegen wurden auch die Zählrohrmessungen dem Ziel gewidmet, mehr Informationen über die Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle CarboAct zu erlangen. Ich werde hier über die drei ersten Messungen berichten, die nach vollendeter Entwicklung des Porbenaufbereitungs- und Messsystems durchgeführt wurden. Es handelt sich zum einen um die Messung von ^{85}Kr in 1,4 Liter Umgebungsluft und zum zweiten um eine Doppelmessung des ^{85}Kr -Gehaltes in dem Stickstoff, der für das BOREXINO-Experiment verwendet wird. Tabelle 5.9 fasst die Dimensionen der verwendeten Fallen zusammen und gibt die Retentionsvolumina für Krypton in Stickstoff an, die sich aus der experimentell ermittelten effektiven Henry-Konstanten ($H = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{kg}\cdot\text{Pa})$) ergeben.

Messung von ^{85}Kr in Luft

In Abschnitt 4.4.2 habe ich im Rahmen der Tests der für Krypton entwickelten Messprozeduren festgestellt, dass es mit der 6 Gramm Aktivkohlefalle der Edelgasapparatur („große Aktivkohle“ in Tabelle 5.9) nicht möglich ist, 2 cm^3 Krypton verlustfrei aus etwa einem Liter Luft herauszufiltern. Ursache dafür ist der Stickstoff und der Sauerstoff, die sich bezüglich ihrer Adsorption sehr ähnlich verhalten. Mit den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte kann dieser Effekt genauer quantifiziert werden. Bezüglich des Retentionsvolumens (siehe Tabelle 5.9) sollte es möglich sein, etwa 1,4 Liter Luft über die Kühlfalle zu pumpen ohne Krypton zu verlieren. Jedoch zeigen die Messungen, dass das *HETP* im Falle des Trägergases Stickstoff sehr groß ist und die kleine Falle mit hoher Wahrscheinlichkeit kürzer als ein theoretischer Boden ist. Demnach beginnt der Durchbruch unverzüglich und es wird von Beginn an ein ständig ansteigender Teil des Kryptions verloren gehen. Die nach dem in Abschnitt 4.3.5 beschriebenen Verfahren gemessene Aktivität beträgt $(720 \pm 60) \text{ mBq}/\text{m}^3$ (Probe: 1,4 Liter Luft

Name der Falle	„große“ Aktivkohle ^{*)}	MoRExino- Falle	MoREx- Falle	Low Temp. Adsorber
Länge [cm]	7,7	22	25	120
Innendurchmesser [cm]	0,9	5,5	8,0	11
Aktivkohlemasse [g]	6	60,9	156	~2000
Retentionsvolumen für $H = 3 \cdot 10^{-2}$ mol/(kg·Pa) [m ³]	0,01	1,2	3,0	38

^{*)} Die Namensgebung wurde aus Tabelle 3.1 bzw. Abbildung 3.1 übernommen.

Tabelle 5.9: Zusammenstellung einiger Daten von vier Aktivkohlefallen, die im Rahmen des BOREXINO-Experimentes zur Reinigung des Stickstoffs und zur Messung seiner Edelgasverunreinigungen zum Einsatz kamen.

aus dem Gran Sasso-Labor in Italien). Der Vergleich mit Abbildung 4.1 zeigt, dass dies etwa der Hälfte der Aktivität entspricht, die zur Zeit in Freiburg als Grundkonzentration außerhalb der Aktivitätsspitzen gemessen wird. Dies bestätigt die Vermutung, dass ein Teil des Kryptons verlorengegangen ist. Demnach enthält die Kühlfalle zwar genug Adsorbens, hat aber ungeeignete Dimensionen, da sie nicht lange genug ist. Das Abpumpen der Luft über die Aktivkohlefaller führt zu einer Reduktion der Partialdrücke. Damit wird auch die Zahl der Teilchen, die adsorbiert werden können, vermindert: Es kann weniger Krypton in der Falle festgehalten werden. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde bei den Messungen, die im nächsten Abschnitt beschrieben werden, nicht bis zu einem niedrigen Enddruck gepumpt, sondern ein starker Getter eingesetzt, um den Stickstoff zu entfernen.

Messung von ⁸⁵Kr im Stickstoff

Versuchsaufbau und -durchführung Zur Messung von Radon in dem Stickstoff, der für das BOREXINO-Experiment verwendet wird, wurde eine mobile Extraktionseinheit konstruiert, die im wesentlichen aus zwei Aktivkohlefallen besteht und den Namen *MoREx* (für *Mobile Radon Extraktionseinheit*) trägt [Heu 00]. Zusätzlich wurde eine kleinere, ebenfalls mobile Aktivkohlefaller, die in Anlehnung an MoREx den Namen *MoRExino* trägt, konstruiert, die so ausgelegt ist, dass sie auch direkt mit flüssigem Stickstoff betrieben werden kann. Einige relevante Daten zu den Fallen sind in Tabelle 5.9 zusammengestellt. Für die ⁸⁵Kr-Messungen wurde mit diesem Equipment der in Abbildung 5.5 dargestellte Versuchsaufbau realisiert:

Flüssiger Stickstoff wird zur Verwendung im BOREXINO-Experiment im Low Temperature Adsorber (LTA) vor allem von Radon gereinigt (vergleiche Abschnitt 1.2.4). Der dabei permanent produzierte hochreine Stickstoff enthält noch ausreichend Krypton für Aktivitätsmessungen. Er wird zunächst in flüssiger Phase durch die MoRExino-Falle geleitet, danach verdampft und durch eine der MoREx-Falle geleitet. Beide Fallen werden während dieser Prozedur in einem Kältebad von flüssigem Stickstoff gehalten. Während die Temperatur in der ersten Falle -196 °C war, lag sie in der zweiten Falle durch das ständige Einströmen des warmen, gasförmigen Stickstoffs mit hohem Fluss (~ 20 m³/h (STP)) nur bei etwa -160 °C.

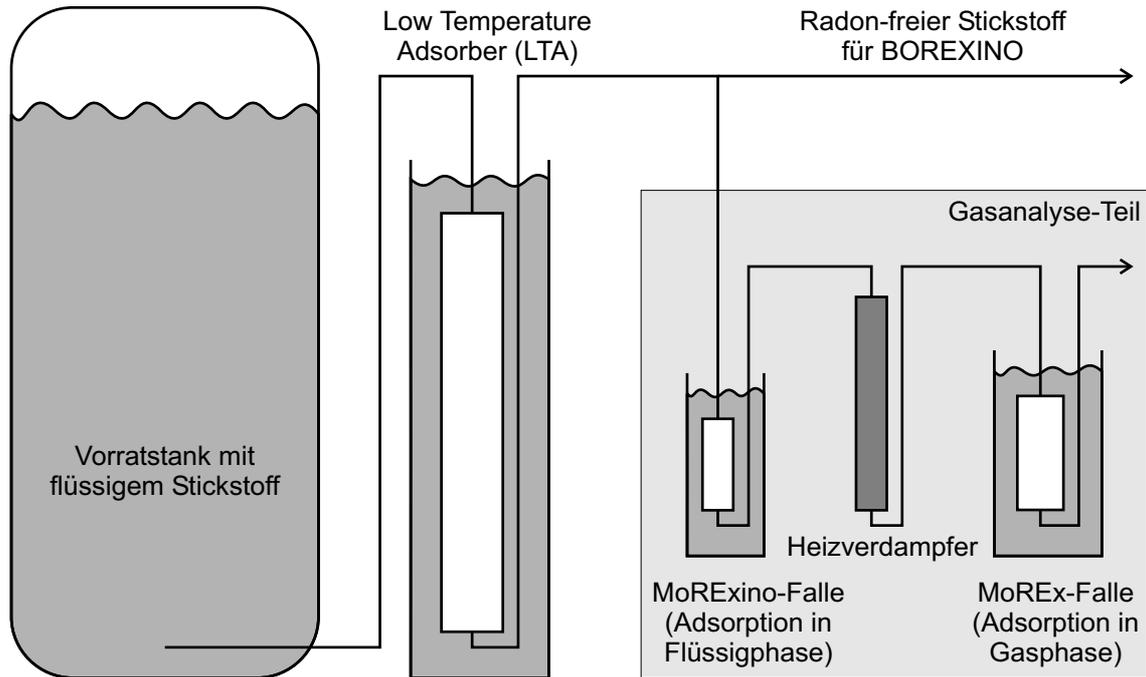


Abbildung 5.5: Versuchsaufbau zur ^{85}Kr -Aktivitätsmessung im Stickstoff des BOREXINO-Experimentes (Erläuterungen siehe Text).

Daher konnte der Stickstoff in dieser Falle nicht verflüssigen und die Adsorption des Kryptons fand ausschließlich aus der Gasphase statt. In der anderen Falle wurde dagegen mit verflüssigtem Stickstoff gearbeitet, das heißt die Adsorption fand aus der Flüssigphase statt. Diese Unterschiede sind für die Interpretation der Messungen von Bedeutung. Nachdem etwa 150 m^3 Stickstoff (STP) durch die beiden Fallen geleitet wurden, wurde eine Referenzprobe genommen, die später mit dem Massenspektrometer auf Krypton untersucht wurde. Die Extraktion wurde nach 200 m^3 gestoppt. Bevor ich zu den Ergebnissen komme, soll noch auf die Entfernung des Stickstoffs nach beendeter Extraktion und auf den Transfer der Probe in eine transportable weitere Falle, die direkt an die Edelgasapparatur angeschlossen werden kann, eingegangen werden.

Nach der Extraktion sind die beiden Fallen vollständig mit Stickstoff gesättigt. Würde man sie in dieser Situation aufwärmen, dann würde sich ein sehr hoher Druck aufbauen. Daher muss zuerst der Großteil des Stickstoffs bei -196 °C weggepumpt werden. Wie bei der Luftmessung diskutiert, sollte zu langes Abpumpen vermieden werden, weil dann die Gefahr besteht, dass auch Teile des Kryptons verloren gehen. Daher wird das Abpumpen bei etwa einem Millibar Restdruck gestoppt und die Falle aufgewärmt. Die Probe wird daraufhin mit einer großen Getterpumpe in Kontakt gebracht, die in der Lage ist, die verbleibende Menge Stickstoff zu verarbeiten. Dieser Prozess dauert ein bis zwei Stunden. Danach kann davon ausgegangen werden, dass nur noch Edelgase in der Probe zurückbleiben. Diese werden dann tränergasfrei in eine kleinere Falle, die erwähnte Transportfalle, zurückgefroren. Eine grobe Abschätzung ergibt, dass bei einer typischen Kryptonkonzentration von 50 ppt in dem unge-

	Probe aus MoRExino-Falle	Probe aus MoREx-Falle
Zählrohr	# 156	# 43
Messzeit	48,9 Tage	22,6 Tage
Ereignisse	38	4104
Aktivität	$(8 \pm 4) \mu\text{Bq}$	$(4,3 \pm 0,3) \text{mBq}$

Tabelle 5.10: Ergebnisübersicht über die ^{85}Kr -Aktivitätsmessungen des Gran Sasso-Stickstoffs.

reinigten Stickstoff des Gran Sasso-Labors bei einer 200 m^3 -Probe nicht mehr als $0,01 \text{ cm}^3$ Krypton in der Probe sein können. Mit den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.4.2 kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte Menge Krypton auf die Transportfalle überfrozen werden kann. Nachdem dieser Prozess für beide Fallen durchgeführt worden ist, werden die Transportfallen demontiert und an die Edelgasapparatur angeschlossen, wo der in Abschnitt 4.3 beschriebene Aufbereitungsprozess stattfindet.

Ergebnisse und Interpretation Bei der Aufbereitung der Proben sah man in dem Chromatogramm zu Beginn zwei kleine Peaks, die Stickstoff und Argon zugeordnet werden können. Der Argongehalt in dem Gran Sasso-Stickstoff wurde mit dem Massenspektrometer auf ungefähr 10 ppm bestimmt. Deshalb genügt schon eine kleine Aufkonzentrierung, wie sie selbst im Falle von Argon stattfinden sollte, um den kleinen Peak zu erklären. Wegen der geringen Gasmengen erfolgt die Abtrennung der beiden Komponenten problemlos. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5.10 zusammengestellt.

Wie bereits erwähnt wurden 200 m^3 Stickstoff (STP) über die beiden Fallen laufen gelassen bevor die Probe genommen wurde. Tabelle 5.9 zeigt, dass dies etwa 2 Größenordnungen mehr ist, als die Fallen aufnehmen können. Dementsprechend sind beide Fallen zum Zeitpunkt der Probenahme mit Krypton gesättigt. Durch die Referenzmessung mit dem Massenspektrometer ist bekannt, dass die Kryptonkonzentration in dem untersuchten Stickstoff 30 ppt betrug. Da der Stickstoff des Gran Sasso-Labors in Italien produziert wird, wo es in der Nähe weder Wiederaufbereitungsanlagen noch Kernreaktoren gibt, kann davon ausgegangen werden, dass die spezifische Konzentration von ^{85}Kr in atmosphärischem Krypton keine ausgeprägten Spitzen aufweist, sondern konstant bei etwa $1,4 \text{ MBq } ^{85}\text{Kr}$ pro Kubikmeter Krypton liegt. Mit dieser Information lässt sich aus der Messung der gesamten Aktivität, die am Ende der Extraktion auf der jeweiligen Falle akkumuliert ist, die Henry-Konstante auf eine unabhängige Art bestimmen und mit den Massenspektrometrie-Messungen vergleichen.

Die für die MoREx-Fallen gemessenen $4,3 \text{ mBq}$ entsprechen damit etwa $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ Krypton. Um zur effektiven Henry-Konstanten zu gelangen, muss die mit der Massenspektrometrie gemessene Kryptonkonzentration von 30 ppt in einen Partialdruck umgewandelt werden, wobei die Temperatur wie erwähnt etwa bei $-160 \text{ }^\circ\text{C}$ lag und der Druck etwa 6 bar war. Es ergibt sich ein Krypton-Partialdruck von $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Damit kann die effektive Henry-Konstante berechnet werden. Sie hat den Wert $7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{kg}\cdot\text{Pa})$. Dieses Ergebnis ist mit

einigen systematischen Unsicherheiten verknüpft, die gegenüber dem statistischen Fehler von 7 % dominant sind. Zum einen ist nicht garantiert, dass die Kryptonkonzentration im Stickstoff während der Messzeit konstant blieb. Desweiteren schwankten sowohl die Temperatur wie auch der Druck in der Falle während der Messung und beeinflussten damit die Adsorptionseigenschaften. Ohne weitere Messungen ist es nicht möglich diese Effekte genauer zu quantifizieren. Ein Vergleich mit den Massenspektrometriemessungen (Tabelle 5.6) und den Ergebnissen des Leerstellen-Lösungsmodells (Tabelle 5.8) zeigt, dass der über die Aktivitätsmessungen erhaltene Wert für die effektive Henry-Konstante der größte ist. Das ist insbesondere überraschend, wenn man bedenkt, dass die Temperatur nur -160 °C war. Obwohl nicht erwiesen ist, ob die Abweichung signifikant ist, sei nochmals darauf hingewiesen, dass dies die einzige der hier vorgestellten Messungen ist, bei der keine Verflüssigung des Stickstoffs in der Falle eintreten konnte. Ich werde nach der Diskussion der zweiten Probe nochmals darauf zurückkommen.

Für die Probe, die mit der MoRExino-Falle genommen wurde, ergab sich ein Wert von $(8 \pm 4)\text{ }\mu\text{Bq}$ (aufgenommen mit dem GNO-Zählsystem). Dieser niedrige Wert stellt gleichzeitig eine Obergrenze für die nicht gemessene ^{85}Kr -Blankaktivität der Edelgasapparatur dar und bestätigt damit die in Abschnitt 4.5.4 gemachte Annahme, dass die Nachweisgrenze durch den Zählrohruntergrund und nicht durch die Blankaktivität bestimmt ist. Da die Masse der MoRExino-Aktivkohle etwa halb so groß wie die Masse der Aktivkohle der MoREx-Falle ist, bedeutet das Ergebnis, dass der Messwert für die effektive Henry-Konstante etwa 250 mal kleiner ist, als der bei der MoREx-Falle erhaltene Messwert. Es liegen auch keine Hinweise vor, die darauf hindeuten würden, dass ein Verlust aufgetreten wäre, denn die Prozedur, mit der die Probe genommen wurde, war bei beiden Proben identisch. Der Widerspruch kann aufgeklärt werden, wenn man das unterschiedliche Adsorptionsverhalten den unterschiedlichen Phasen zuschreibt. Es ist denkbar, dass der Stickstoff als Flüssigkeit die Adsorption des Kryptons stärker behindert, als es in der Gasphase der Fall ist. Unter diesem Gesichtspunkt wäre auch der relativ hohe Wert zu verstehen, der sich bei der MoREx-Messung im Verhältnis zu den Massenspektrometrie-Messungen ergab. Da bei den Massenspektrometrie-Messungen nur mit einem sehr geringen Fluss gearbeitet wurde, konnte auch in diesem Fall teilweise Verflüssigung eintreten und dadurch eine Reduktion der Henry-Konstanten bewirkt werden. Nur bei der MoREx-Messung war die Temperatur beständig höher als -196 °C , so dass der Stickstoff dauerhaft gasförmig vorlag.

5.4 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Die Kombination der erhaltenen Resultate ergibt folgendes konsistentes Bild: Die Einzelkomponenten-Adsorption von Argon und schwereren Edelgasen ist bei -196 °C an porösen unpolaren Adsorbentien ein effektiver Prozess. Auch die Gegenwart von Helium ändert daran nichts, selbst wenn die entsprechenden Henry-Konstanten etwas reduziert werden. Die Situation ändert sich für Argon und Krypton, wenn Stickstoff vorhanden ist, insbesondere wenn kleine Mengen an Edelgasen aus großen Mengen Stickstoff entfernt werden sollen. Dies liegt daran, dass Stickstoff ähnliche Adsorptionseigenschaften wie Argon und Krypton hat und daher die meisten der verfügbaren Adsorptionsplätze besetzt. Diese stehen dann den Edelgasen nicht mehr zur Verfügung und die Selektivität wird vermindert. Um diesem Effekt entgegenzusteuern, muss ein optimiertes Adsorbens gefunden werden. Für Edelgase bedeutet dies, dass

das Adsorbens unpolar sein und eine geeignete Porengröße haben muss. In solch einem hypothetischen Adsorbens ist die Bindungsenergie für das entsprechende Edelgas im Verhältnis zur Bindungsenergie von Stickstoff am größten. Im Falle des binären Systems Argon/Stickstoff sind selbst die theoretisch erreichbaren Unterschiede so klein, dass eine effektive Trennung durch Adsorption in der Praxis ausgeschlossen ist.

Von den untersuchten Adsorbentien lieferte Aktivkohle die besten Resultate für die Krypton/Stickstoff-Trennung. Hydrophobe Zeolithe wären gut geeignet, sofern sie mit niedriger Polarität und genügend großen Poren hergestellt werden könnten. Gerade diese beiden Eigenschaften lassen sich aber nicht unabhängig voneinander optimieren. Daher liefert die Aktivkohle als Universal-Adsorbens bisher die besten Resultate. Die gemessenen Henry-Konstanten sind jedoch zu klein, um den Stickstoff für das BOREXINO-Experiment hinreichend effizient zu reinigen. Dazu wäre eine 1 bis 2 Größenordnungen höhere Henry-Konstante notwendig (vergleiche Abschnitt 1.2.4). Hoffnung auf Verbesserung bieten spezialisierte Kohlenstoff-Adsorbentien, die auf Basis der theoretischen Erkenntnisse dieser Arbeit ausgewählt wurden und in naher Zukunft getestet werden.

Die in dieser Arbeit entwickelten Aktivitätsmessungen von ^{85}Kr mit Proportionalzählrohren haben es gestattet, die Unterschiede zwischen der Adsorption von Krypton in gasförmigen und flüssigem Stickstoff im direkten Vergleich zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Krypton-Adsorption in der Flüssigphase deutlich schlechter funktioniert, als in der Gasphase. Unter diesem Gesichtspunkt kann auch die ungewöhnlich geringe Anzahl an theoretischen Böden, die bei den Massenspektrometrie-Messungen ermittelt wurde, anders interpretiert werden. Dass die beste Anpassung der Durchbruchkurve an die Messwerte immer für einen theoretischen Boden gelang, lag daran, dass der erste Messpunkt einer Messreihe meist eine relativ große Unterdrückung ergab, während die späteren Messpunkte nur noch eine geringe oder keine Unterdrückung lieferten. Unter Berücksichtigung der Zeitabstände der einzelnen Messungen ergibt dies gerade einen sich exponentiell dem Maximalwert annähernden Kurvenverlauf, also einen Kurvenverlauf für genau einen theoretischen Boden. Eine alternative Interpretation wäre nun, dass der Stickstoff in der Säule zu Beginn einer Messung, also kurz nachdem die zuvor heiße Falle gekühlt wurde, noch nicht verflüssigt ist. Nach den Resultaten der Aktivitätsmessungen bedeutet dies, dass die Henry-Konstante, also auch der messbare Reduktionsfaktor, relativ groß ist. Folglich wird bei der ersten Messung einer Messreihe eine große Unterdrückung gemessen. Bei der zweiten Messung ist die gesamte Falle bereits mit flüssigem Stickstoff gefüllt, was man auch an der geringeren Verdampfungsrate des Kältestickstoffs feststellen kann. Das würde bedeuten, dass die Adsorption deutlich schlechter ist und die messbare Unterdrückung kleiner. Unter diesen Gegebenheiten hätte die scheinbar niedrige Zahl der Böden ihre Ursache nur in der Phase des Trägergases. Die gemessenen Henry-Konstanten wären dann ein Zwischenwert zwischen den Henry-Konstanten für die Flüssig- und für die Gasphase.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass diese Interpretation zur Zeit nur eine Hypothese ist, die durch weitere Messungen bestätigt oder widerlegt werden muss.

Kapitel 6

^{226}Ra in Wasser

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von ^{222}Rn - und ^{226}Ra -Messungen in Wasser präsentiert. Dabei geschieht die Messung auch im Falle von ^{226}Ra über einen Nachweis von ^{222}Rn . Im Gleichgewicht, nachdem primär vorhandenes ^{222}Rn zerfallen ist ($t_{1/2}(^{222}\text{Rn})=3,82$ Tage) oder entfernt wurde, ist die ^{222}Rn -Aktivität in einer Wasserprobe gleich der ^{226}Ra -Aktivität, die als konstant angenommen werden kann ($t_{1/2}(^{226}\text{Ra})=1600$ Jahre). Somit kann letztere durch eine ^{222}Rn -Messung bestimmt werden. Das Verfahren zum Nachweis von ^{222}Rn in Wasser ist ausführlich in [Sim 00] und [Sim 03] beschrieben. Die Probenaufbereitung und der Nachweis im Zählrohr fand nach der in Kapitel 4 beschriebenen Methode statt. Ziel der Untersuchungen war ein besseres Verständnis des Verhaltens von ^{226}Ra in Wasser, insbesondere der Wechselwirkung mit den Oberflächen der Edelstahlbehälter. Daneben wurden im Rahmen des BOREXINO-Experimentes routinemäßige Tests des Abschirmwasser der CTF durchgeführt, die zur Abschätzung des externen Untergrundes dienen. Schließlich habe ich eine Reihe von Untersuchungen gemacht, deren Ziel die Entwicklung eines empfindlicheren Messverfahrens für ^{226}Ra war.

6.1 Radiumablagerungen auf Stahloberflächen

Wird ^{226}Ra -haltige Wasser in einen Behälter gefüllt, so kann sich ein Teil des Radiums an dessen Wände absetzen. Dadurch erhöht sich die ^{222}Rn -Blankaktivität des Behälters. Wird dieser Behälter als Teil eines Systems zum Nachweis von ^{222}Rn eingesetzt, so vermindert das die Sensitivität dieses Messsystems. In dieser Arbeit wurde die Radiumablagerung an zwei Edelstahlbehältern beobachtet. Es handelt sich zum einen um die größere der beiden in [Rau 00] beschriebenen Kammern für Emanationsmessungen (Volumen ~ 80 Liter, Oberfläche ~ 1 m²). Der andere Behälter ist der 480 Liter Tank (Oberfläche: $\sim 3,5$ m²) des „Systems zur Radountersuchung von Wasser“ (engl.: *System for The Radon Assay of Water*, kurz STRAW), der zur Überprüfung der Wasserqualität in BOREXINO eingesetzt wird [Sim 00, Sim 03].

6.1.1 Großer Emanationskessel

Die ^{222}Rn -Blankaktivität des großen Emanationskessels war vor diesen Tests (255 ± 30) μBq in Sättigung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert mit einer Bodenplatte aus Edelstahl in dem Behälter gemessen wurde, die bei den hier beschriebenen Messungen nicht ver-

wendet wurde. Der letzte ohne Bodenplatte gemessene Wert von etwa 160 μBq liegt schon etwa vier Jahre zurück. Daher ist es nicht klar, ob die Bodenplatte alleine die Erhöhung der Blankaktivität bewirkt hat, oder ob es sich um eine Verschlechterung im Laufe der Zeit handelt.

Für diese Messungen wurden etwa 55 Liter Wasser mit einem ^{226}Ra -Standard mit einer Aktivität von $(20,0 \pm 0,7)$ mBq dotiert und in den Kessel gefüllt. Nach 8 Wochen wurde der Kessel geleert, gründlich ausgespült und mit reinem Helium für Blankmessungen präpariert. Der Mittelwert von drei konsistenten Messungen war (435 ± 32) μBq . Das bedeutet, dass sich 200 μBq bis 250 μBq ^{226}Ra also etwa 1 % der gesamten Aktivität, an der Wand abgesetzt haben. Da ^{226}Ra im Wasser als Ra^{2+} -Ion vorliegt, lässt sich das Reaktionsgleichgewicht durch eine Erniedrigung des pH-Wertes von der Wand in die flüssige Phase verschieben. Dadurch wird es möglich den Behälter mit einer Säurebehandlung wieder von dem ^{226}Ra zu befreien. Zu diesem Zweck wurden in den Kessel 60 Liter einer 1,8 %igen Salpetersäure gegeben und über Nacht stehen gelassen. Nach gründlichem Ausspülen mit destilliertem Wasser wurde er wiederum für Blankmessungen vorbereitet. Das Resultat war positiv, denn die Blankaktivität konnte durch die Säurebehandlung wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeführt werden.

6.1.2 STRAW

Die Entfernbarkeit von ^{226}Ra -Ionen von Edelstahlbehältern durch eine Säurebehandlung konnte auch mit dem STRAW demonstriert werden. Für den STRAW liegt eine durchgehende Serie von Blankmessungen seit der Herstellung des Tanks vor. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 und in Abbildung 6.1 zusammengestellt. Dabei sind verschiedene Phasen in der zeitlichen Entwicklung der Blankaktivität zu erkennen. Zu Beginn hatte der neu hergestellte und elektropolierte Tank eine Blankaktivität von 1,5 mBq. Nimmt man an, dass die Blankaktivität mit der Oberfläche skaliert, so erscheint dieser Wert im Vergleich zur Blankaktivität des Emanationskessels relativ hoch. In den folgenden zwei Jahren wurde der STRAW intensiv für Messungen im Rahmen von BOREXINO eingesetzt (siehe nächstes Kapitel). Als daraufhin im Sommer 2001 einige weitere Messungen durchgeführt wurden, waren die Ergebnisse nicht konsistent. Es deutete sich aber bereits an, dass der Blank angestiegen war. Bei einer weiteren Serie von Messungen im Frühjahr 2002 zeigte sich klar, dass die Blankaktivität auf über 2 mBq angestiegen war. Dies kann entweder durch eine schrittweise ansteigende ^{226}Ra -Ablagerung infolge der vielen gemessenen Proben oder durch eine nicht ausreichende Abdichtung begründet sein. Zunächst wurden deshalb die Dichtungen des großen Hauptflansches gegen ein neues verbessertes System aus vier Dichtungen ausgetauscht. Das Resultat war eine kleine, jedoch statistisch nicht signifikante Verbesserung. Daraufhin wurde eine analoge Säurereinigung wie für den Emanationskessel durchgeführt. Dadurch konnte die Blankaktivität des STRAW auf $(0,91 \pm 0,06)$ mBq reduziert werden – ein Wert der sogar unter dem Wert nach dem Bau liegt.

6.2 CTF-Wassermessungen

Im CTF-Detektor (siehe Abschnitt 1.2.3) wird der Szintillator in der inneren Nylonblase direkt von hochreinem Wasser umgeben. Nachdem dieses Wasser im Jahre 2000 direkt nach der Produktion sowie später an einigen Stellen innerhalb des Detektors mit dem STRAW auf seinen ^{222}Rn - und ^{226}Ra -Gehalt überprüft wurde [Sim 03], trat eine Messpause der CTF ein,

Datum	^{222}Rn -Blankaktivität in Sättigung [mBq]
28.10.99	$1,2 \pm 0,2$
01.11.99	$1,5 \pm 0,3$
05.11.99	$2,0 \pm 0,4$
18.11.99	$1,4 \pm 0,1$
04.10.00	$1,9 \pm 0,1$
19.03.01	$1,3 \pm 0,1$
16.05.01	$2,5 \pm 0,3$
24.05.01	$1,4 \pm 0,2$
23.07.01	$2,4 \pm 0,2$
01.08.01	$2,0 \pm 0,3$
22.01.02	$2,1 \pm 0,2$
19.03.02	$2,7 \pm 0,2$
22.03.02	$2,4 \pm 0,4$
18.04.02	$2,3 \pm 0,3$
Austausch der Dichtung des großen Flansches	
25.04.02	$1,9 \pm 0,2$
02.05.02	$1,9 \pm 0,1$
Reinigung mit Salpetersäure	
18.07.02	$1,0 \pm 0,1$
15.09.02	$0,8 \pm 0,1$
19.09.02	$1,0 \pm 0,2$
24.09.02	$0,9 \pm 0,1$

Tabelle 6.1: Die zeitliche Entwicklung der STRAW-Blankaktivität.

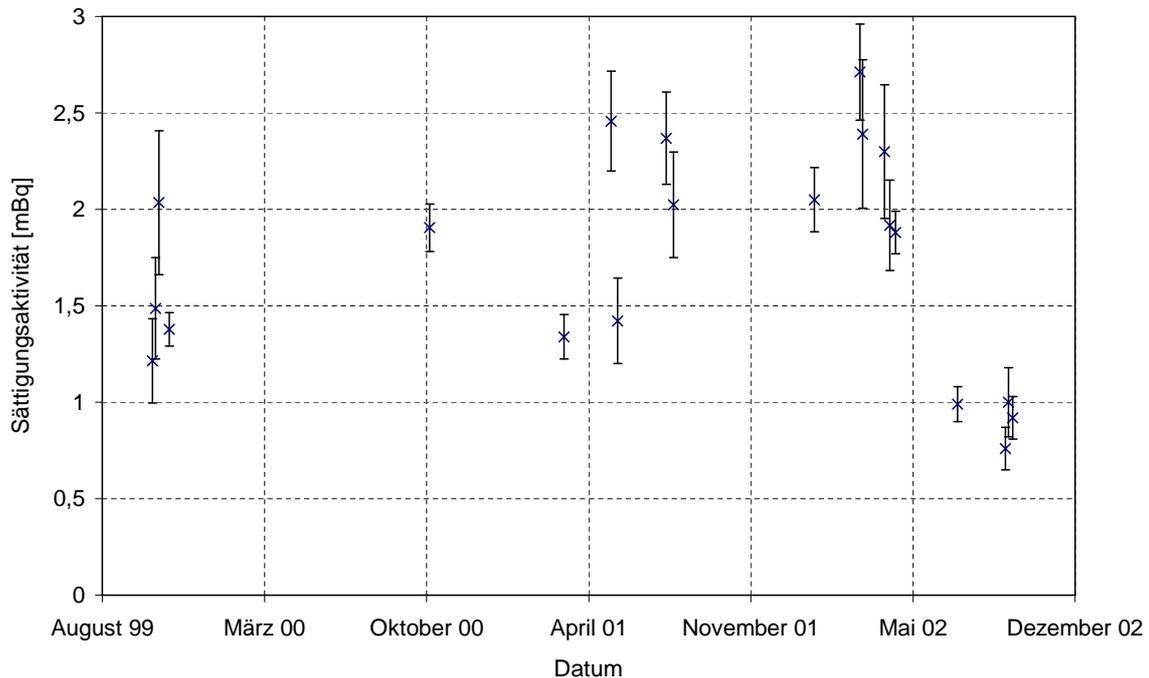


Abbildung 6.1: Die zeitliche Entwicklung der STRAW-Blankaktivität.

bei der der Detektor geleert wurde. In dieser Zeit wurden weitere Probenahmestellen installiert, die es erlauben, Proben aus verschiedenen Höhen sowie verschiedenen Abständen von der Tankwand zu entnehmen. Daneben gab es noch zwei weitere Möglichkeiten eine Probe zu nehmen: Ähnlich wie im Design des BOREXINO-Detektors (vergleiche Abschnitt 1.2.2) besitzt auch der CTF-Detektor ein System aus zwei Nylonblasen, eine, die den Szintillator enthält und eine, die weiter außen als Diffusionsbarriere gegen Radon wirkt. Es war möglich aus diesem äußeren Ballon im Bereich des Südpols, das heißt am unteren Ende, Proben zu nehmen. Vor der Füllung der inneren Nylonblase mit Szintillator war auch diese für einige Wochen mit Wasser gefüllt. Als dieses Wasser aus dem Detektor entfernt wurde, wurde auch davon eine Probe gemessen.

Alle erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Nach der Wiederbefüllung der CTF, das heißt ab August 2001, muss davon ausgegangen werden, dass die Blankaktivität des STRAW bereits oberhalb von 2 mBq lag. Dadurch verschlechtert sich die Nachweisgrenze für ^{226}Ra in Wasser von 1 mBq/m^3 auf etwa 2 mBq/m^3 . Die neueren Werte für ^{226}Ra sind ausnahmslos Obergrenzen. Dies beweist, dass der ^{226}Ra -Gehalt im Abschirmwasser der CTF die Erfordernisse von ungefähr 1 mBq/m^3 erfüllt.

Die Interpretation der Ergebnisse der ^{222}Rn -Messungen ist komplizierter. Dazu muss zunächst bemerkt werden, dass der CTF-Tank innen mit Permatex, einem Epoxydharz, das als Korrosionsschutz dient, bestrichen ist. Es ist bekannt, dass Permatex ^{222}Rn emaniert [Rau 99]. Daher ist zu erwarten, dass die ^{222}Rn -Konzentration in der Nähe der Wand größer ist, als im Innern des Detektors. Diese Tendenz ist auch bei den Messwerten zu erkennen. Die

Datum	Höhe [m]	Abstand von Tankwand [m]	^{222}Rn -Konzentration [mBq/m ³]	^{226}Ra -Konzentration [mBq/m ³]
06.07.2000	1,6	0	$29,3 \pm 1,3$	< 30 (90% C.L.)
09.07.2000	Südpol des Rn-Schutzbollons		$5,2 \pm 0,9$	$2,7 \pm 0,9$
13.07.2000		0,4	$16,1 \pm 1,1$	$1,7 \pm 0,5$
16.07.2000	0,4	0	$26,8 \pm 1,0$	< 1 (90% C.L.)
03.08.2001	4	1,3	$5,5 \pm 0,5$	< 2 (90% C.L.)
06.08.2001	4	2,4	$4,9 \pm 0,5$	—
07.08.2001	7	2,8	$23,3 \pm 1,6$	—
08.08.2001	7	1,3	$65,9 \pm 2,8$	—
08.08.2001	7	2,8	$23,8 \pm 1,4$	—
09.08.2001	7	0	$27,8 \pm 0,7$	< 2 (90% C.L.)
12.10.2001	7	2,8	$6,6 \pm 0,8$	< 2 (90% C.L.)
19.10.2001	3	0,4	$5,3 \pm 0,4$	—
19.10.2001	7	0	$16,8 \pm 0,9$	—
20.10.2001	7	1,3	$7,6 \pm 0,5$	—
14.12.2001	Innerer Nylonballon		—	< 2 (90% C.L.)
27.02.2002	Südpol des Rn-Schutzbollons		$4,9 \pm 0,4$	< 2 (90% C.L.)

Tabelle 6.2: ^{222}Rn - und ^{226}Ra -Konzentration im Abschirmwasser der CTF.

hohen Aktivitäten, die bei den Proben am 07.08.01 und 08.08.01 in 7 Metern Höhe gemessen wurden, haben eine andere Erklärung. Sie traten bei späteren Messungen (19.10.01 und 20.10.01) nicht mehr auf. Es handelte sich dabei also nur um eine temporäre Kontamination. Später stellte sich heraus, dass kurz vor den Messungen, bei denen die hohe Aktivität auftrat, ^{222}Rn aus der Luft in das Blanket, also die Gasschicht oberhalb des Abschirmwassers, eingetreten war. Damit lässt sich auch erklären, warum die erhöhte Aktivität nur in 7 Metern Höhe, also weit oben im Detektor, bemerkbar war. Auffallend ist, dass bei keiner Wasserprobe ein ^{222}Rn -Gehalt kleiner als etwa 5 mBq/m^3 festgestellt wurde. Ein Vergleich mit der gemessenen Obergrenze für ^{226}Ra zeigt, dass kein Gleichgewicht vorliegt. Es muss also weitere ^{222}Rn -Quellen im Detektor geben. Neben dem Permatex kommen dafür zum Beispiel die Photomultiplier und die Kabel in Frage. Auch der ^{222}Rn -Gehalt innerhalb der Diffusionsbarriere ist nicht mit dem ^{226}Ra in Gleichgewicht. Hierzu muss jedoch bemerkt werden, dass der Nylonballon in der Südpolregion nicht dicht ist, da die Halteleinen für die innere Nylonblase dort durchgeführt werden. Daher besteht die Möglichkeit, dass Wasser aus dem inneren Bereich mit Wasser aus dem äußeren Bereich vermischt wird. Aufgrund technischer Schwierigkeiten war es nicht möglich eine Probe aus der dichten Nordpolregion des Nylonballons zu nehmen. Indirekte Abschätzungen anhand der Ereignisrate im Szintillator deuten jedoch darauf hin, dass das ^{222}Rn dort im Gleichgewicht mit dem ^{226}Ra ist.

6.3 Neues Messverfahren für ^{226}Ra in Wasser

Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen wurde in dieser Arbeit auch versucht ein Verfahren zu entwickeln, das eine höhere Sensitivität besitzt, als das Messverfahren mit dem STRAW, das auch mit dem neuen niedrigeren Blank nur eine Nachweisgrenze von etwa 1 mBq/m^3 hat. Dazu sollte das Radium zunächst aus einer größeren Menge Wasser aufkonzentriert werden. Gelingt es die Probenmenge zu verzehnfachen, so sollte die Nachweisgrenze auch um eine Größenordnung verbessert werden können. Dazu ist ein Adsorbens notwendig, das in Wasser gelöstes Radium effizient aufnimmt. Es ist bekannt, dass Braunstein (MnO_2) aufgrund seiner schneller Adsorptionskinetik ein geeignetes Material zum effizienten Aufnehmen von Radium ist [Kou 95]. Braunstein liegt gewöhnlich in Form eines dichten feinen Pulvers vor, durch das nur schwer eine große Menge Wasser fließen kann. Daher konzentrierte sich die Suche zunächst auf einen Träger, auf den das Manganoxid stabil aufgetragen werden. MnO_2 wurde schon erfolgreich auf Polyamidscheibchen aufgetragen [Eik 01] und zur ^{226}Ra -Messung in Wasser angewendet. Durch die kleine Oberfläche sind aber Expositionszeiten von vielen Stunden notwendig, um einen großen Anteil des Radiums festzuhalten. Auch in dem kanadischen Sonnenneutrinoexperiment SNO wird eine auf der Adsorption von Radium in Manganoxid basierende Messmethode verwendet [SNO 03]. Die dabei erreichte Sensitivität von etwa $50 \mu\text{Bq/m}^3$ beweist, dass das Verfahren auch für den Low-Level-Bereich geeignet ist. Allerdings ist das Verfahren zum Beschichten der dort verwendeten Acrylkugeln schwierig und nur mit viel Erfahrung durchführbar. In dieser Arbeit wurde daher versucht eine einfache und effiziente Methode für die Verwendung von Manganoxid zur Radiummessung in Wasser zu finden.

6.3.1 Test verschiedener MnO_x -basierter ^{226}Ra -Adsorbentien

Die Beschichtung eines Trägermaterials mit Manganoxid wurde jeweils wie folgt vorgenommen: Das zu beschichtende Material wurde in eine wässrige Kaliumpermanganatlösung gegeben, die dann bis fast zum Siedepunkt erhitzt wurde. Dabei bildet sich auf dem Träger eine Manganoxidschicht. Je nach Trägermaterial dauerte dieser Reduktionsprozess von wenigen Sekunden bis einige Stunden. In manchen Fällen wurde zu der Lösung noch etwa 1 % Schwefelsäure hinzugegeben, um die Reduktion zu beschleunigen. Da die exakte Stöchiometrie des Manganoxides nicht bestimmt wurde, halte ich mich hier an die in [SNO 03] eingeführte Nomenklatur und bezeichne die Beschichtung als MnO_x . Der wichtigste Parameter, der bei den einzelnen Proben verändert wurde, war die KMnO_4 -Konzentration in der Lösung.

Nach der Imprägnierung wurde mit den abgespülten und getrockneten Proben eine kleine Adsorptionssäule (Masse des Adsorbens im Grammbereich) präpariert. Zum Test der Rückhalteeffizienz wurden 100 ml einer ^{226}Ra -Lösung präpariert. Die Aktivitätsbestimmung fand mit einem Germanium-Spektrometer über die 186 keV Linie von ^{226}Ra statt. Typische verwendete Aktivitäten lagen im Bereich von 3 Bq pro 100 ml Lösung. Diese Lösung wurde dann über die Adsorptionssäule gegeben und unten wieder aufgefangen. Sie wurde daraufhin erneut mit dem Germanium-Spektrometer untersucht. Eine konservative Abschätzung der Empfindlichkeit dieser Messungen ergibt, dass für den Fall, dass kein Signal mehr sichtbar ist, mehr als 95 % des Radiums auf der Säule hängengeblieben sind. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

Nr.	Trägermaterial	KMnO ₄ -Konz.	H ₂ SO ₄ -Konz.	^{226}Ra auf MnO _x	Bemerkungen
1	Aktivkohle CarboAct	2 %	—	> 95 %	MnO _x haftet nicht
2	Aktivkohle CarboAct hoch-aktiviert	2 %	—	> 95 %	MnO _x haftet nicht
3	Aktivkohle Merck	2 %	—	> 95 %	
4	Aktivkohle GALLEX	~ 4 %	—	> 95 %	2 %ige KMnO ₄ -Lsg. sofort reduziert, daher nochmals KMnO ₄ dazu
5	Nylon Pellets (1-2 mm)	0,75 %	~ 1 %	~ 27 %	nicht effizient
6	Nylon Fasern	2 %	—	> 95 %	Faser wird zerstört
7	Nylon Fasern	0,5 %	—	~ 85 %	Faser brüchig
8	Nylon Fasern	0,1 %	—	~ 46 %	nicht effizient
9	Polypropylen Fasern	2 %	~ 0,8 %	> 95 %	

Tabelle 6.3: Die Ergebnisse der Tests verschiedener mit MnO_x-beschichteter ^{226}Ra -Adsorbentien.

Zunächst wurde die auch für die Gasadsorptionsmessungen verwendete Aktivkohle CarboAct getestet. Die Beschichtung gelang problemlos, doch als nach dem Trocknen die ^{226}Ra -Lösung auf die Aktivkohle gegeben wurde, wurde die MnO_x -Schicht abgewaschen. Die ^{226}Ra -Lösung wurde vor der erneuten Messung mit dem Germanium-Spektrometer gefiltert. Es stellte sich heraus, dass das gesamte Radium auf der Säule oder in dem Filter, nicht jedoch in der Lösung war. Auch die Verwendung einer höher aktivierten Aktivkohle vom gleichen Typ änderte an dem Ergebnis nichts. Die Aktivkohle CarboAct unterscheidet sich äußerlich deutlich von gewöhnlichen Aktivkohlen. Sie hat eine glatte Oberfläche mit einem hohen Reflexionsvermögen. Um zu überprüfen, ob die Beschichtung einer Aktivkohle mit Manganoxid nur bei der CarboAct oder generell nicht funktioniert, wurden zwei weitere Aktivkohlen beschichtet, die jedoch aufgrund ihres relativ hohen intrinsischen ^{226}Ra -Gehaltes nicht für empfindliche ^{226}Ra -Messungen in Frage kommen. Neben einer Aktivkohle der Firma Merck war dies eine Kohle, die früher in dem GALLEX-Experiment eingesetzt wurde. Beide Aktivkohlen ließen sich mit einer stabilen MnO_x -Schicht versehen, die auch von der ^{226}Ra -Lösung nicht abgewaschen wurde. Die GALLEX-Aktivkohle ist sogar so stark reduzierend, dass eine 2 %ige KMnO_4 -Lösung zur vollständigen Imprägnierung nicht ausreichte und noch mehr KMnO_4 hinzugegeben werden musste. Auch die ^{226}Ra -Adsorption funktionierte bei beiden beschichteten Kohlen gut.

Damit war gezeigt, dass eine Beschichtung von Aktivkohlen im Prinzip möglich ist. Da aber keine weiteren ^{226}Ra -freien Aktivkohlen außer CarboAct bekannt sind, scheidete Aktivkohle als Trägermaterial zunächst aus. Aus dem BOREXINO-Experiment ist bekannt, dass Nylon sehr wenig ^{226}Ra enthalten kann [Zuz 03] und damit als Trägermaterial in Frage kommt. Daher wurden 1-2 mm große Pellets aus Nylon auf ihre Imprägnierbarkeit untersucht. Das Ergebnis war, dass die Beschichtung zwar möglich ist, dass jedoch nur wenig Radium von den Pellets zurückgehalten wird. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die kleine Oberfläche. Der nächste Schritt war deshalb die Verwendung von dünnen Nylonfasern (Dicke einer Einzelfaser etwa $20\ \mu\text{m}$). Hier zeigte sich, dass die Nylonpolymere offensichtlich durch die KMnO_4 -Lösung angegriffen und zerstört werden, denn die Fasern zerfielen nach der Behandlung in staubfeine Bruchstücke. Dieser Effekt wurde bei den Pellets aufgrund ihrer Größe nicht bemerkt. Trotz der zerbrochenen Fasern wurde ein Adsorptionstest durchgeführt, der ein positives Resultat lieferte: Wie bei den Aktivkohlen blieb mehr als 95 % des Radiums in der Säule zurück. Um die Struktur der Fasern zu erhalten, wurden daraufhin Tests mit niedrig konzentrierterer KMnO_4 -Lösung gemacht (Proben 7 und 8). Wie erwartet ging die Brüchigkeit in den Nylonfasern mit abnehmender KMnO_4 -Konzentration zurück. Gleichzeitig verschlechterte sich aber auch das Rückhaltevermögen für Radium. Die letzte getestete Probe waren Fasern aus Polypropylen. Polypropylen ist anders als Nylon ein reiner Kohlenwasserstoff. Wie sich zeigte lassen sich Polypropylen-Fasern problemlos imprägnieren ohne brüchig zu werden. Darüberhinaus halten sie auch im Rahmen der Messgrenze das gesamte Radium zurück und sind somit die beste Wahl als Adsorbens für einen hochempfindlichen Nachweis von ^{226}Ra .

6.3.2 Emanationsmessungen

Ein noch nicht diskutiertes Problem ist die Kontamination des KMnO_4 . Durch eine zu starke ^{222}Rn -Emanation des Adsorbens wird die Messempfindlichkeit vermindert. Daher wurden einige Messungen zur ^{222}Rn -Emanation von KMnO_4 gemacht, die in der oberen Hälfte von

Probe	Masse [Gramm]	Temp. [°C]	^{222}Rn -Emanation in Sättigung	
			[mBq]	[mBq/kg]
KMnO ₄ -Kristalle	707	~ 25	2,8 ± 0,3	4,0 ± 0,4
		~ 25	2,8 ± 0,2	4,0 ± 0,3
		~ 25	3,0 ± 0,2	4,3 ± 0,3
	Mittelwert:		2,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2
4 %ige KMnO ₄ -Lösung	50	~ 25	0,27 ± 0,10	134 ± 47
		~ 25	0,16 ± 0,09	77 ± 43
4,5 %ige KMnO ₄ -Lösung gereinigt mit MnO _x -beschichteter Aktivkohle	600	~ 25	0,41 ± 0,06	22,8 ± 3,1
		~ 25	0,26 ± 0,05	14,2 ± 0,6
GALLEX Aktivkohle (unbeschichtet) mit MnO _x -Beschichtung	207	~ 25	63,9 ± 3,4	300 ± 16
	35,8	~ 25	6,3 ± 0,5	176 ± 15
		~ 230	143 ± 7	3990 ± 200
	13,6	~ 25	182 ± 9	—
		~ 240	800 ± 16	—
befeuchtete Nylon-Fasern mit MnO _x und ^{226}Ra		~ 25	1360 ± 40	—
		~ 25	1090 ± 30	—
Polypropylen-Fasern mit MnO _x und ^{226}Ra		~ 25	747 ± 10	—

Tabelle 6.4: Ergebnisse verschiedener Emanationsmessungen zur ^{226}Ra -Messung mit MnO_x-beschichteten Adsorbentien.

Tabelle 6.4 aufgelistet sind. Für diese Messungen wurde die Probe in einem geeigneten Gefäß direkt an die in Kapitel 3.1 beschriebene Apparatur angeschlossen und nach dem in Abschnitt 4.3.4 beschriebenen Verfahren aufbereitet.

Das Rohmaterial, die KMnO_4 -Kristalle, haben eine Emanationsrate von etwa 4 mBq/kg. Diese Zahl hängt aber von der Form des Kristalls, insbesondere von dem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche ab, denn aufgrund der kleinen Diffusionsfähigkeit von Radon in einem kristallinen Festkörper wird nur der Anteil emaniert, der durch den Zerfall eines nahe an der Oberfläche sitzenden ^{226}Ra -Atoms entsteht. Daher wurde auch die Emanation einer KMnO_4 -Lösung gemessen, bei der das gesamte entstehende ^{222}Rn und damit der ^{226}Ra -Gehalt messbar ist. Das Ergebnis ist eine etwa 25 mal höhere ^{222}Rn -Emanation, als im Falle der Kristalle, also etwa 100 mBq/kg. Die Masse bezieht sich dabei auf das reine KMnO_4 , nicht auf die Lösung. Nimmt man an, dass für die Beschichtung einer für empfindliche Messungen hinreichend großen Menge Trägermaterial (Polypropylen) 500 ml einer 2 %igen KMnO_4 -Lösung benötigt würden, so bedeutet das, dass bis zu 10 Gramm des KMnO_4 auf das Trägermaterial übertagen werden könnte – entsprechend einer ^{222}Rn -Emanationsrate von 1 mBq. Dies etwa eine Größenordnung zu viel. Zur Reinigung der KMnO_4 -Lösung wurde folgendes Verfahren getestet. Da die GALLEX Aktivkohle sich gut imprägnieren ließ und auch Radium gut festhielt (siehe Tabelle 6.3), wurde die KMnO_4 -Lösung über eine Säule mit dieser imprägnierten Aktivkohle gegeben. Das Ergebnis war eine Reduktion der ^{226}Ra -Aktivität um einen Faktor 4 bis 5, also ein geringerer Wert als der, der bei den Tests mit den ^{226}Ra -Lösungen gemessen wurde. Eine wiederholte Anwendung der Prozedur sollte dennoch die erforderliche Reinheit liefern.

Die Messung des adsorbierten Radiums soll über die ^{222}Rn -Emanation erfolgen. Die Effizienz dieses Re-Emanationsprozesses wurde ebenfalls getestet (untere Hälfte von Tabelle 6.4). Zuerst wurde die GALLEX-Aktivkohle getestet: Wie erwartet weist sie unbeschichtet eine hohe ^{222}Rn -Emanationsrate von 300 mBq/kg auf. Dieser Wert wurde durch die Beschichtung auf etwa die Hälfte reduziert. Dies zeigt, dass die MnO_x -Schicht in gewissem Maße eine Barriere für Radon darstellt. Bei erhöhter Temperatur (230 °C) zeigt sich dagegen eine erhöhte Emanationsrate. Nachdem der Säulentest mit dieser Aktivkohle durchgeführt wurde, bei dem praktisch die gesamte ^{226}Ra -Aktivität von ~ 3 Bq auf der beschichteten Aktivkohle zurück blieb (siehe Tabelle 6.3), wurde die Emanation nochmals gemessen. Bei Zimmertemperatur wurde unter Berücksichtigung der Blankaktivität nur eine ^{222}Rn -Emanationsrate von ungefähr 175 mBq gemessen, das heißt etwa 6 % der erwarteten Aktivität. Dieser Wert konnte auch durch Erhitzen auf nur knapp über 20 % gesteigert werden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Radium so tief in die MnO_x -Schicht eingebaut wird, dass ein großer Teil des beim Zerfall entstehende Radons nicht emaniert werden kann.

Ähnliche Messungen wie für die GALLEX-Aktivkohle wurden auch für die (zerbrochenen) Nylon-Fasern sowie für die Polypropylen-Fasern durchgeführt. Dabei wurde auf die Bestimmung der Blankaktivität verzichtet, denn gegenüber den 3 Bq des ^{226}Ra -Standards ist diese sicher vernachlässigbar. Da die Fasern nicht hitzebeständig sind, scheidet eine Temperaturerhöhung zur Verbesserung der Radonemanation aus. In [Wój 00] wurde jedoch gezeigt, dass sich das Diffusionsvermögen und damit auch die Emanationsrate in feuchtem Nylon erhöht. Daher wurden die MnO_x -beschichteten Nylonfasern mit dem daran adsorbierten Radium in feuchtem Zustand gemessen. Die erste Messung ergab eine Emanationsrate von etwa 45 %,

während sie im zweiten Fall bei etwa 30 % lag. Der niedrigere Wert bei der zweiten Messung wurde durch die teilweise Trocknung der Fasern während der ersten Messung (durch das Durchspülen mit dem Trägergas Helium) bewirkt. Dies bestätigt die Erwartung, dass Feuchtigkeit die Radonemanation verbessert. Bei den beschichteten Polypropylen-Fasern, die in trockenem Zustand gemessen wurden, liegt die Emanationsrate nur bei 15 %. Nimmt man an, dass das Diffusionsvermögen von Radon in Nylon und in Polypropylen ähnlich ist, so kann auch dieses Ergebnis mit dem Einfluß der Feuchtigkeit erklärt werden.

Es bleibt festzuhalten, dass es in keinem Fall gelungen ist, eine Emanationsrate von mehr als 50 % zu erreichen. Am aussichtsreichsten sind derzeit sowohl für die Adsorption als auch für die Re-Emanation befeuchtete Polypropylen-Fasern. Dabei muss sich zeigen, ob die Bedingungen (Feuchtigkeit, Temperatur, Trägergasfluss) derart stabilisiert werden können, dass die Re-Emanationsrate einen reproduzierbaren, festen Wert annimmt. Nur in diesem Fall kann das Messverfahren auch bei Emanationsraten, die kleiner als 100 % sind, zuverlässig angewendet werden. Desweiteren besteht die Möglichkeit, MnO_x -beschichtetes Polypropylen zur selektiven Entfernung von Radium aus gereinigtem Wasser zu verwenden. Zu diesem Zweck könnten statt Fasern ein Polypropylen-Filter imprägniert werden, der dann in die Leitung, durch die das gereinigte Wasser fließt, eingebaut werden könnte. Da für solche Anwendungen eine Re-Kontamination des Wassers verhindert werden muss, kommt KMnO_4 wegen des gefährlichen ^{40}K nicht als Ausgangsmaterial in Frage. Die Verwendung von NaMnO_4 statt KMnO_4 überwindet dieses Problem und wurde bereits erfolgreich von [SNO 03] getestet.

Kapitel 7

Messung von Uran mit AMS

In diesem Kapitel werden erste Schritte zur Entwicklung eines neuen Messverfahren für den empfindlichen Nachweis von Uran, insbesondere für die Bestimmung des Urangehaltes in Ytterbium, vorgestellt. Dieses Messverfahren war für das LENS-Projekt von Bedeutung (vergleiche Kapitel 1.3). Die Idee für den Nachweis war die direkte Messung mittels Beschleunigermassenspektrometrie (englisch: Accelerator Mass Spectrometry, kurz: AMS). Daneben wurden noch Vorarbeiten zu einem Verfahren geleistet, das auf dem Nachweis des ^{235}U -Spaltproduktes ^{133}Xe basiert.

7.1 Messprinzip

Bei der Beschleunigermassenspektrometrie werden zunächst in einer Ionenquelle negative Ionen aus dem Probenmaterial erzeugt. Diese werden in einen Beschleuniger eingespeist, der sie auf hohe Energien beschleunigt. Die Massentrennung findet in einem Analysiermagneten statt. An der Technischen Universität München steht eine AMS-Anlage zur Verfügung, die auch in der Lage ist, schwere Massen zu trennen. Sie wurde bereits zur Untersuchung von Plutonium- und Curiumisotopen eingesetzt [Wal 00a]. Für Plutonium lag die totale Nachweiseffizienz der Anlage bei etwa 10^{-4} , das heißt man muss in der Ionenquelle ungefähr 10.000 Atome des betreffenden Isotopes zur Verfügung stellen, um ein Ereignis zu erhalten. Die eigentliche Herausforderung besteht in der Probenaufbereitung. Die Ionenquelle bietet nur Platz für eine sehr kleine Probe (maximal erlaubter Durchmesser 6 mm), das heißt es sind chemische Aufbereitungs- und Präparationsschritte nötig, um die Probe auf einem geeigneten Substrat zu plazieren, das daraufhin in die Ionenquelle eingebracht werden kann.

Bei all diesen Prozeduren ist Reinheit die vordringlichste Anforderung, denn primordiales Uran ist praktisch in allen Materialien vorhanden. Das Substrat muss aus einem hochreinen Material bestehen, das selbst eine Urankontamination von weniger als 10^{-16} g/g besitzt. In dieser Arbeit wurde Silizium verwendet, denn Neutronenaktivierungsanalysen zeigten, dass Siliziumeinkristalle weniger als 10^{-17} g/g Uran enthalten können [Ang 98]. Leider lässt sich kristallines Silizium aufgrund seiner Sprödigkeit nur sehr schlecht mechanisch bearbeiten. Insbesondere ist es nicht möglich in ein kleines zylindrisches Siliziumsubstrat ein Gewinde einzuschneiden. Dieses wird aber benötigt, um es auf den Probenhalter aufzuschrauben, der dann in die Ionenquelle eingeführt wird. Aus diesem Grund wurde ein zylindrisches Siliziumsubstrat

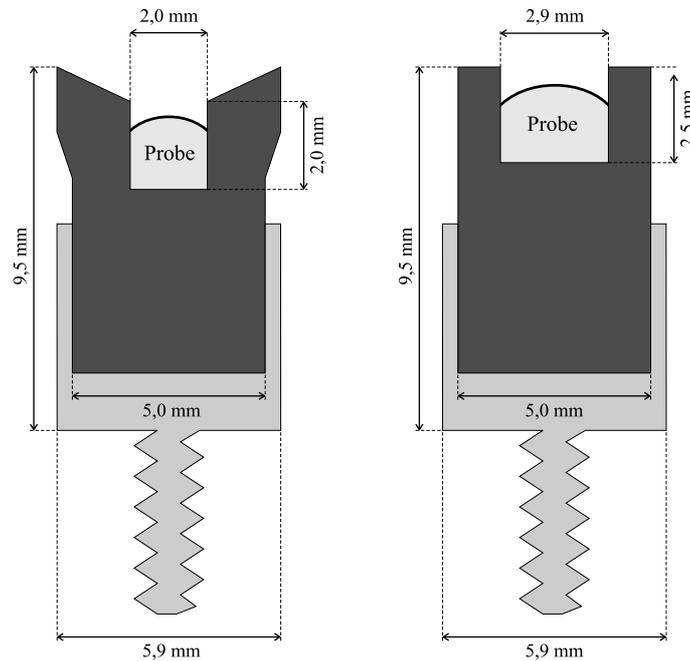


Abbildung 7.1: Die Proben für die Beschleuniger-Massenspektrometrie. Die linke Abbildung zeigt das ursprüngliche Design. Bei der zweiten Messreihe wurde das rechte, einfachere Design verwendet. Die Maße beziehen sich auf den Zustand vor dem Ätzen. Beim Ätzen wird nochmals ein merklicher Teil der Oberfläche abgetragen, was eine individuelle Anpassung der Hülsen notwendig macht.

hergestellt, das dann in eine Hülse mit Gewinde eingesteckt werden kann. Das Hülsenmaterial braucht wesentlich geringere Reinheitsanforderungen zu erfüllen, als das eigentliche Substrat. Daher kommen verschiedene Materialien in Frage. In die Vorderseite der Siliziumsubstrate wurde mit einem speziell geformten Ultraschallbohrer ein Loch eingestanzt. In diese Bohrung kann dann die Probe einpipettiert werden. Abbildung 7.1 zeigt einen Querschnitt durch die Probenhalter. Das Ytterbium lag in unserem Fall als Ytterbiumnitrat in einer salpetersauren Lösung vor. Nachdem es in die Bohrungen der Substrate gegeben wurde, wurde es bei einigen hundert Grad Celsius zu Yb_2O_3 oxidiert. In diesem Zustand wurde es dann in die Ionenquelle eingeführt.

Legt man die in [Wal 00a] angegebene totale Nachweiseffizienz von 10^{-4} zu Grunde, so würde man 45 mg Yb_2O_3 benötigen, um bei einer Konzentration von 10^{-16} g/g Uran in Ytterbium ein Ereignis mit dem Beschleuniger-Massenspektrometer zu erhalten. Das ist mindestens eine Größenordnung mehr Material, als man auf den kleinen Substraten unterbringen kann. Dabei wurde die Messung zudem als untergrundfrei angenommen. Da mit der Anlage in München gewöhnlich nur Isotope untersucht wurden, die nicht stabil oder noch primordial vorhanden sind, war es in der Vergangenheit nicht notwendig diesbezüglich auf Reinheit zu achten. Somit sind Spuren des allgegenwärtigen Urans in der Anlage zu erwarten und von einer untergrundfreien Messung kann nicht ausgegangen werden. Die Überlegungen zeigen, dass mit dieser Methode höchstens eine Messgrenze von einigen 10^{-15} g/g erreicht werden

kann. Für die Überprüfung des Ytterbiums, das später einmal zur Herstellung des Szintillators eingesetzt werden soll, wird die Methode offensichtlich nicht ausreichend sein. Mit der erreichbaren Sensitivität lassen sich aber verschiedene Reinigungsverfahren untersuchen, die später zum Einsatz kommen könnten. Um die Empfindlichkeit weiter zu steigern, kann eine Aufkonzentrierung des Urans aus einer größeren Menge Ytterbium in Betracht gezogen werden.

7.2 Die AMS-Anlage an der TU München

Die Anlage ist im Detail in [Kni 96] und [Wal 00a] beschrieben. Hier sollen kurz die wichtigsten Elemente vorgestellt werden.

7.2.1 Ionenquelle

Es handelt sich um eine weiterentwickelte Sputterionenquelle vom Middleton-Typ [Mid83] [Kor 88], bei der Cäsiumionen auf das Sputtertarget, das die Probe enthält, geschossen werden. Dabei werden beim Auftreffen molekulare sowie atomare Partikel aus der Probe herausgelöst, die meist neutral oder positiv geladen sind. Cäsium belegt aber auch die Oberfläche der Probe und kann aufgrund der geringen 1. Ionisationsenergie (375,7 kJ/mol [Win 03]) negative Ladung an die gesputterten Teilchen abgeben.

Abbildung 7.2 zeigt eine Skizze der verwendeten Quelle. Das weiter oben beschriebene Siliziumsubstrat mit der Hülse bildet das Sputtertarget. Er wird außerhalb der Ionenquelle auf den Probenhalter aufgeschraubt und dann durch die Isolierung durchgeschoben. Die Abdichtung findet über einen O-Ring statt, der um den Probenhalter gelegt ist. Die Partikel, die beim Sputtern eine negative Ladung erhalten, werden dann über die geerdete Extraktionselektrode in den Beschleuniger extrahiert.

7.2.2 Vor- und Hauptbeschleuniger

An die Ionenquelle schließt sich der 90° Injektormagnet an, der eine erste Massenselektion bewirkt, sowie ein 18° elektrischer Ablenker zur Energieselektion. Nach Durchlaufen einer Vorbeschleunigungsspannung werden die Ionen dann in den Hauptbeschleuniger, einen Tandem Van-der-Graaf Beschleuniger, eingespeist. Hier wird eine Beschleunigungsspannung von bis zu ~14 MV zweimal durchlaufen. In der ersten Hälfte erfahren die Ionen eine Beschleunigung auf das positiv geladene Zentrum des Beschleunigers hin. Dort befindet sich eine sehr dünne Kohlenstofffolie mit einer Oberflächendichte von nur 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Die Teilchen, die mit mehr als 10 MeV Energie durch diese Folie hindurchfliegen, verlieren dabei einige ihrer Elektronen. Zudem wird die Molekularbindung bei nicht-atomaren Teilchen aufgebrochen, so dass nach der Stripperfolie nur noch positiv geladene Atomionen vorhanden sind. Da die Teilchen zu diesem Zeitpunkt aber bereits auf der anderen Seite der Folie sind, werden sie durch die gleiche Spannung erneut beschleunigt. Die Beschleunigung ist dabei aufgrund der mehrfach positiven Ladung der Ionen stärker als in der ersten Hälfte des Beschleunigers. Auf diese Art lassen sich Energien von mehr als 150 MeV erreichen. Abbildung 7.3 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage. Die große radiale Ausdehnung des Hauptbeschleunigers ist notwendig, um eine effektive Isolierung der Hochspannung zu gewährleisten.

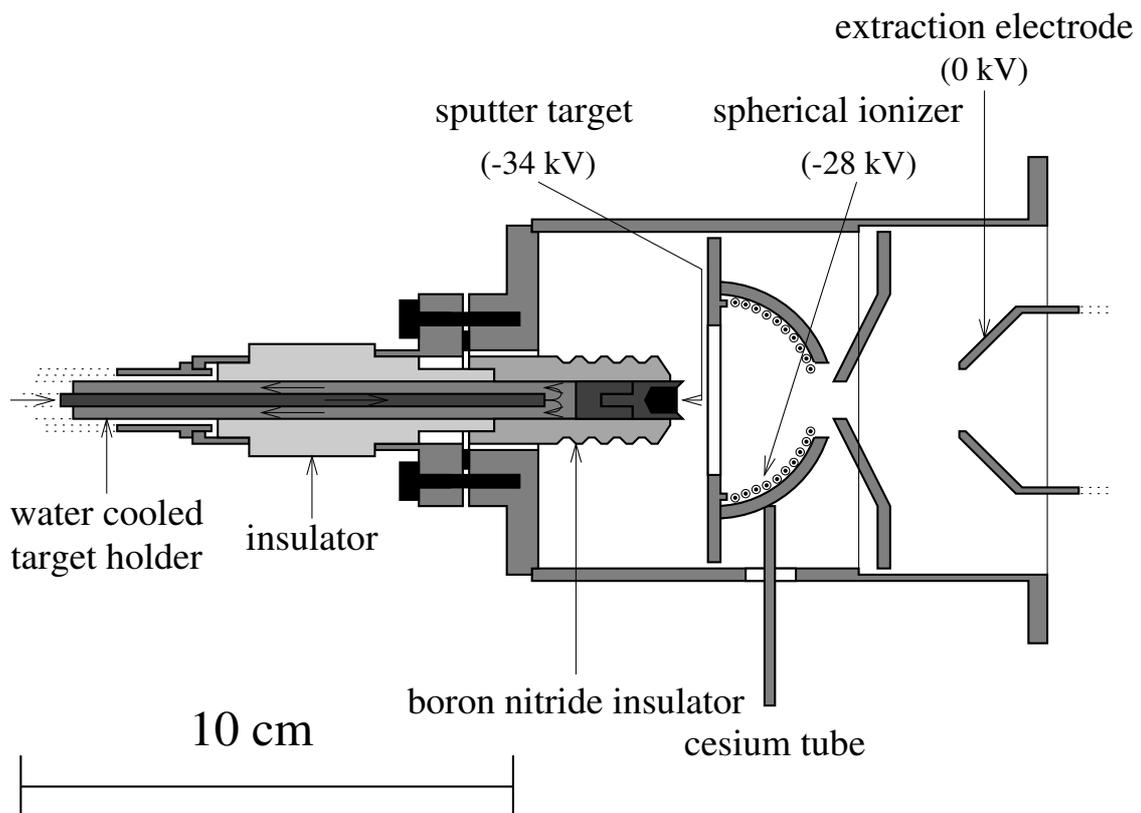


Abbildung 7.2: Die bei den Uran-AMS-Messungen eingesetzte Cäsiumsputterquelle. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden im Gegensatz zur Abbildung leicht abweichende Hochspannungen angelegt.

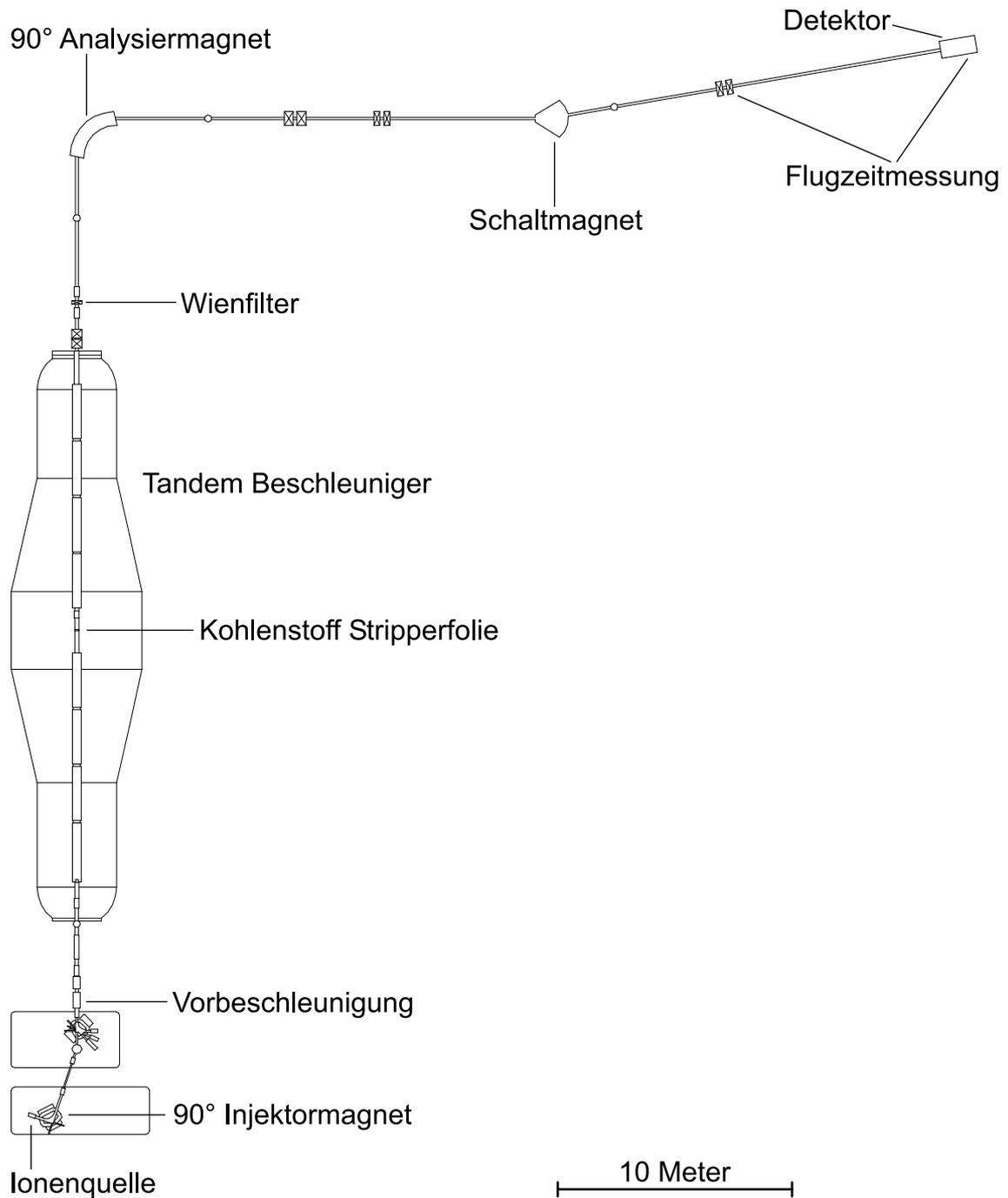


Abbildung 7.3: Der Aufbau der AMS-Anlage im Münchner Beschleunigerlabor

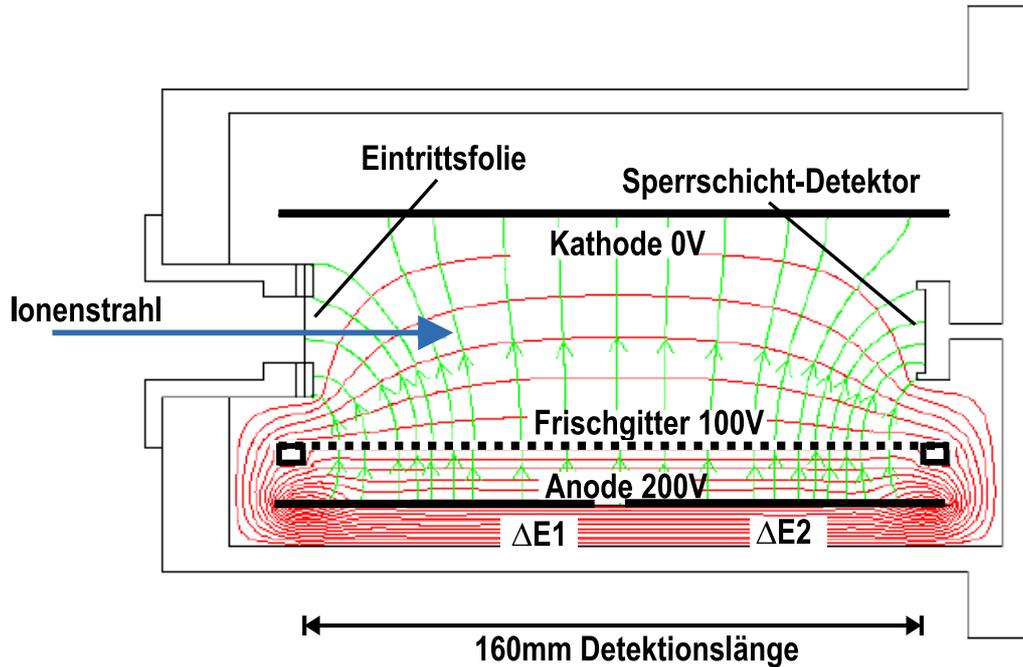


Abbildung 7.4: Die Gasionisationskammer, die als Detektor bei den AMS-Messungen benutzt wurde.

7.2.3 Analyseinstrumente und Detektor

Die beschleunigten Ionen durchlaufen dann einen Wienfilter, also ein senkrecht zueinander stehendes homogenes elektrisches Feld E und magnetisches Feld B . Dadurch findet eine Geschwindigkeitsselektion statt, denn nur Teilchen mit der Geschwindigkeit $v = E/B$ können den Wienfilter unabgelenkt passieren. Die Massenselektion findet in einem großen 90° Dipolmagneten statt. Als letzte Komponente folgt noch ein Schaltmagnet, der den Strahl weiter zum Detektor, einer Gasionisationskammer, die mit einem Oberflächen-Sperrschichtzähler kombiniert ist, geleitet (siehe Abbildung 7.4). Daneben steht als weitere Information die Flugzeit der Ionen zur Verfügung, die über eine 4 Meter lange Flugzeitstrecke gemessen wird. Eine detailliertere Beschreibung des Detektors befindet sich in Referenz [Wal 00b].

7.3 Aufbereitung der Proben

In Abschnitt 7.1 wurde bereits kurz beschrieben, welche Anforderungen an die Probenpräparation gestellt werden: Nach der Fertigung der Siliziumsubstrate müssen diese zunächst von allen Oberflächenkontaminationen gereinigt werden. Dann muss die zu untersuchende Probe in die kleinen Vertiefungen der Substrate eingebracht und dort fixiert werden. All diese Arbeitsschritte müssen so gut wie möglich kontaminationsfrei durchgeführt werden.

Die erste Schwierigkeit besteht darin, dass eine einfache Oberflächenreinigung nach der

(schmutzigen) mechanischen Bearbeitung der Siliziumsubstrate für die geforderte Ultrareinheit nicht ausreichend ist. Daher muss eine hinreichend dicke Schicht der Oberfläche abgetragen werden. Zu diesem Zweck wurden die Siliziumsubstrate in einer Ätzlösung aus zwei Teilen Salpetersäure und einem Teil Flußsäure geätzt. Um eine effektive und gleichmäßige Abtragung der Oberfläche zu erhalten, fand das Ätzen in einem Ultraschallbad statt. Bei einer Ätzdauer von 90 bis 120 Sekunden wurden dabei etwa $100\ \mu\text{m}$ der Oberfläche abgetragen. Danach wurden die Substrate dreimal in quartzdestilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und trocknen gelassen. Die gesamte Prozedur fand in einem Reinraum statt. Die fertigen, hochreinen Substrate müssen dann in die Metallhülsen eingesteckt werden. Bei den ersten Proben wurden die Hülsen aus Kupfer hergestellt. Da durch das Ätzen die Größe der Siliziumsubstrate verändert wird, können die Hülsen erst danach für jedes Substrat individuell angefertigt werden. Der Durchmesser der Substrate wurden dazu nach dem Ätzen genau vermessen und die entsprechende Kupferhülse wurde mit einem Bruchteil eines Millimeters kleineren Durchmessers angefertigt. Zusätzlich wurde ein kleiner Schlitz in den Hülse eingesägt, der beim Eindrücken der Substrate ein Aufweiten des Hülsenmantels erlaubt. Die fertigen Präparate wurden in einem evakuierten Exsikkator aufbewahrt, dem zur Vermeidung neuerlicher Kontamination aber kein Trocknungsmittel beigelegt wurde.

Das zu messende Ytterbium wurde in Form einer Ytterbiumnitratlösung in die Bohrungen der Substrate eingetropfelt. Dann wurde die Lösung unter einer Infrarotlampe oder in einem Trockenschrank eingetrocknet. Die Substrate wurden daraufhin bis etwa $500\ ^\circ\text{C}$ erhitzt, wobei sich Ytterbiumtrioxid (Yb_2O_3) bildet. Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt wurde, ist eine große Probenmenge in den Substraten notwendig, um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Pipettiert man in einem Arbeitsschritt einen großen Tropfen Ytterbiumnitratlösung in das Loch in dem Substrat, so fängt die Lösung beim Erhitzen an zu sieden, ehe die Oxidation eintritt. Dabei spritzt ein Teil der Lösung wieder aus dem Loch heraus und es bilden sich abstehende Kristalle. Daher wurde in bis zu 6 Arbeitsschritten jeweils nur ein kleiner Tropfen Ytterbi-umlösung (einige Mikroliter) in die Löcher hineinpipettiert und oxidiert, bevor ein weiterer Tropfen hinzukam. Die Oxidation gelang auf diese Weise problemlos und es konnten einige Milligramm Yb_2O_3 gleichmäßig in die Löcher der Substrate gebracht werden.

Für die ersten präparierten Proben wurde noch ein normaler Tiegelofen verwendet. Später wurde aus Gründen der Kontaminationsgefahr, die bei einer heißen und daher abdampfenden Oberfläche in einem Ofen besonders groß ist, ein reiner Ofen entwickelt. Abbildung 7.5 zeigt den Aufbau dieses Ofens. Von der einen Seite wird nur der Schieber mit den Proben in den beheizten Kupferzylinder geschoben. Der Schieber selbst sowie das Rohr, das in dem Kupferblock steckt, sind aus hochreinen synthetischen Quartz („Suprasil“) gefertigt. Alle potenziell schmutzigen Komponenten, wie die Heizungen, die Verkabelung und der Temperatursensor, befinden sich auf der gegenüberliegenden Seite.

7.4 Durchführung der Messungen

7.4.1 Betrieb des Beschleunigers

Nach dem Einstellen der Strahlführung zu Beginn einer Messung werden nur noch zwei Parameter in der Anlage verändert: Das Magnetfeld des 90° Injektormagneten und die Hochspannung des Beschleunigers. Alle anderen Parameter, insbesondere das Magnetfeld des großen

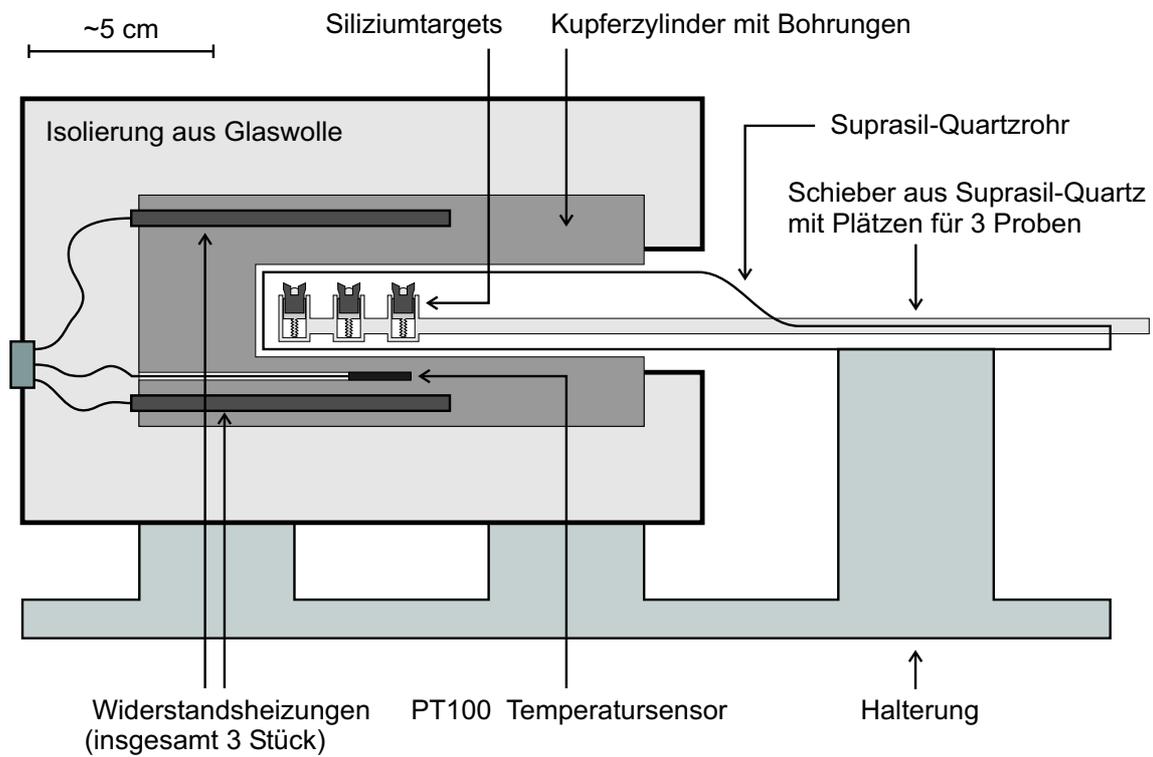


Abbildung 7.5: Skizze des sauberen Ofens, der zur Präparation der Ytterbium-Sputtertargets gebaut wurde.

Analysiermagneten auf der Hochenergieseite, bleiben für den Rest der Messung unverändert. Aus der Ionenquelle wird Uran überwiegend als UO^- -Ion extrahiert [Mid 03], welches in der Kohlenstoffolie im Beschleuniger zu einem mehrfach positiv geladenen Uranion wird. Der Ladungszustand, der für die Messung ausgewählt wird, ist zunächst beliebig und wird von der Ausbeute für den jeweiligen Ladungszustand sowie möglichen Interferenzen mit anderen Ionen bestimmt. Bei den ersten Messungen wurde der Zustand U^{11+} ausgewählt. Wegen der Gefahr der Interferenz mit dem achtfach positiv geladenen Zustand des Ytterbiumnuklids ^{173}Yb , das ein sehr ähnliches e/m -Verhältnis aufweist, wurde die Mehrheit der Messungen an dem besser geeigneten Zustand U^{10+} durchgeführt.

7.4.2 Kalibrierung

Die Messmethode würde man idealerweise mit einem Tracer, das heißt einem anderen Isotop des selben Elements, das man der Probe in bekannter Konzentration begeben würde, kalibrieren. Der Vergleich der Ereignisrate des Referenzisotopes mit dem interessierenden Isotop ergäbe dann dessen Absolutkonzentration. Damit würden auch Absolutschwankungen der Strahlintensität, die nicht vermeidbar sind, das Messergebnis nicht verfälschen, da nur das Verhältnis relevant wäre. Diese Methode lässt sich im Fall von Uran nicht anwenden, da es nicht möglich ist, Standards anderer Urannuklide herzustellen, die kein ^{238}U enthalten. Deshalb ist man bei den hier beschriebenen Messungen auf separate Eichungen angewiesen, deren Ergebnis dann auf die eigentlichen Proben übertragen werden kann. An der TU München stand ein ^{233}U -Eichstandard zur Verfügung. Bei der Präparation der Proben wurde eine Ytterbiumprobe mit diesem Standard vermischt und dann nach dem in Abschnitt 7.3 beschriebenen Verfahren auf die Substrate pipettiert und dort oxidiert. Misst man die so präparierten Eichstandards, so kann man die Rate der Uranereignisse im Detektor mit dem Strom der YbO^- -Ionen im Niederenergiebereich vergleichen und erhält damit einen Kalibrierungsfaktor, der nur noch von der Größe des YbO^- -Stroms abhängt. Letzterer bleibt im Verlauf einer Messung nicht konstant und muss zwischen der YbO^- -Stromstärke vor und nach der jeweiligen Messung interpoliert werden.

7.4.3 Untergrunddiskriminierung

Trotz der sehr guten Massentrennung bei der Beschleunigermassenspektrometrie erreichen auch andere Teilchen außer Uran den Detektor, wenn sie ein ähnliches Verhältnis e/m aufweisen. Zur Diskriminierung stehen dann die Flugzeitmessung und die Energiemessung im Oberflächensperrschichtzähler des Detektors zur Verfügung (vergleiche Abschnitt 7.2.3). Es zeigte sich, dass die Ionisationssignale kein weiteres Diskriminierungspotenzial hatten. Mehr Details zur Auflösung, zur Trennfähigkeit und zur Bestimmung von Untergrundbeiträgen können in [Wal 00b] gefunden werden. Kontaminationen mit Uran sind natürlich nicht diskriminierbar. Auch bei perfekt sauberer Herstellung der Sputtertargets gibt es noch 2 weitere Hauptquellen von Uran. Zum einen kann die Ionenquelle selbst durch Staubpartikel oder ähnliches verschmutzt sein. Dagegen hilft in gewissen Maße eine vorhergehende Reinigung. Zum zweiten können die hochreinen Sputtertargets beim Einführen in die Ionenquelle verschmutzt werden. Um das zu vermeiden, wurde das Öffnen des Exsikkators mit den Targets, das Aufschrauben auf den Targethalter und das Einführen des Targethalters in die Quelle in einem Glovebag unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei dem Einführen des Tar-

gethalters muss dieser allerdings durch das enge Gehäuse der Ionenquelle geschoben werden. Dabei schabt er unvermeidlich an der Wand entlang und löst unter Umständen dort sitzende Schmutzpartikel ab. Diese Kontaminationsquelle konnte mit der existierenden Konfiguration nicht vermieden werden. Hierzu wäre eine Modifikation der Ionenquelle für Uranmessungen notwendig.

7.4.4 Auswahl der Proben und Verhalten in der Ionenquelle

Für die erste Messperiode wurden sechs Proben präpariert, fünf mit Yb_2O_3 und eine für Blankmessungen. Die Form der Siliziumsubstrate wurde analog zu der in Referenz [Wal 00b] beschriebenen Form gewählt (linke Seite von Abbildung 7.1) und als Hülsenmaterial wurde zunächst durchgehend Kupfer verwendet. Die fünf Ytterbiumproben enthielten jeweils etwa 1 mg Yb_2O_3 . Sie unterschieden sich in der Vorbehandlung der Ytterbiumnitratlösung vor der Oxidation. Während zu einer Probe zusätzlich der oben erwähnte ^{233}U -Eichstandard zugegeben wurde, wurden an drei der übrigen fünf Proben erste Reinigungsverfahren getestet. Dazu wurden verschiedene Ionentauscherharze mit der Ytterbiumlösung vermischt, einige Minuten verrührt und wieder getrennt. Es handelte sich dabei um das Standard-Ionentauscherharz DOWEX sowie zwei Spezialharze der Firma EICHROM (RE-Harz und TRU-Harz), die laut Herstellerangaben besonders geeignet für die Entfernung von Actiniden sein sollen [Eic 03].

Ziel der zweiten Strahlzeit war die Bestimmung der Blankaktivität der Siliziumsubstrate. Es zeigte sich aber, dass die Anlage aus ungeklärter Ursache kontaminiert war, so dass keine Ergebnisse gewonnen werden konnten. Dennoch war die Strahlzeit nützlich, denn es konnten zwei technische Veränderungen an den Proben erfolgreich getestet werden. Erstens wurde die Form (siehe Abbildung 7.1) der Substrate geändert. Die in der ersten Messperiode verwendete Form war daraufhin optimiert durch eine möglichst hohe Sputtereffizienz möglichst wenig Probenmaterial zu verlieren. Im Falle der Ytterbiummessungen ist die zur Verfügung stehende Probenmenge dagegen praktisch unbegrenzt. Daher war eine optimierte Form der Bohrung nicht notwendig und die Vertiefung in dem Substrat konnte maximal vergrößert werden, um viel Yb_2O_3 darin platzieren zu können. Die zweite Veränderung betraf das Hülsenmaterial. Kupfer stellte sich während der ersten Strahlzeit als etwas zu weich heraus, so dass die Siliziumsubstrate nicht fest genug in den Hülsen saßen und manchmal herausfielen. Bei der Suche nach einem Kompromiss zwischen Stabilität, guten Vakuumeigenschaften, Sauberkeit und leichter Verarbeitbarkeit fiel die Wahl auf 3 Materialien, die alle getestet wurden: Eine Gold-Titan-Legierung, eine Aluminium-Magnesium-Silizium-Legierung und reines Titan. Alle drei Materialien erwiesen sich als für das Hülsenmaterial gut geeignet.

7.5 Messungen und Interpretation der Resultate

Tabelle 7.1 zeigt die Messdaten, die während der ersten Strahlzeit erhalten wurden. Dabei wurde der Referenzstrom durch Interpolation aus den Messwerten vor und nach der Uranmessung bestimmt, sofern beide vorlagen. Ansonsten wurde er abgeschätzt. Mit der Kenntnis dieser Werte wurde die spezifische Ereignisrate pro Referenzstromstärke im Uranfenster ermittelt. Die Kalibrierung der wurde wie in Abschnitt 7.4 beschrieben mit Hilfe von Probe 6b durchgeführt. Es ergab sich ein Kalibrierungsfaktor von $3,2 \cdot 10^{-9} \frac{nA \cdot gU}{Hz \cdot gYb}$, wobei hier die

Nr.	Probe Beschreibung	Hülse aus	Messzeit [Sek.]	Ereignisse im ^{238}U -Fenster	YbO^- -Referenzstrom [nA]
1	Blank	Kupfer	Anlage noch nicht messbereit		
2	Yb_2O_3 , unbehandelt	Kupfer	206	457	? bis 3,7
3a	Yb_2O_3 , RE gereinigt	Kupfer	696	6	0,98 bis 0,42
3b	Yb_2O_3 , RE gereinigt	Kupfer	992	5	0,42 bis 0,37
4a	Yb_2O_3 , TRU gereinigt	Kupfer	355	143	5,4 bis 1,46
4b	Yb_2O_3 , TRU gereinigt	Kupfer	256	86	? bis 5,7
5	Yb_2O_3 , Dowex gereinigt	Kupfer	929	29	1,8 bis 0,7
6a	Yb_2O_3 mit ^{233}U	Kupfer	60	3521	9 bis ?
6b	$(1,51 \cdot 10^{-7} \frac{g^{233}\text{U}}{g\text{Yb}})$	Kupfer	142	34300*)	? bis 3,8

*) ^{233}U -Einstellungen

Tabelle 7.1: Übersicht über die bei der Uran-Beschleunigermassenspektrometrie erhaltenen Messwerte. Bei einigen Proben wurden zwei Messungen durchgeführt. Der ^{233}U -Eichstandard wurde sowohl auf ^{238}U (6a) als auch auf ^{233}U (6b) hin untersucht.

Nr.	Probe Beschreibung	Hülse aus	Referenzstrom [nA]	spez. Rate [10^{-2}Hz/nA]	Konzentration [gU/g]
2	Yb_2O_3 , unbehandelt	Kupfer	4,0	55,5	$1,7 \cdot 10^{-9}$
3a	Yb_2O_3 , RE gereinigt	Kupfer	0,7	1,23	$3,8 \cdot 10^{-11}$
3b	Yb_2O_3 , RE gereinigt	Kupfer	0,5	1,01	$3,2 \cdot 10^{-11}$
4a	Yb_2O_3 , TRU gereinigt	Kupfer	3,4	11,8	$3,7 \cdot 10^{-10}$
4b	Yb_2O_3 , TRU gereinigt	Kupfer	3,5	9,60	$3,0 \cdot 10^{-10}$
5	Yb_2O_3 , Dowex gereinigt	Kupfer	1,3	2,40	$7,5 \cdot 10^{-11}$
6a	Yb_2O_3 mit ^{233}U	Kupfer	7,5	782	$2,5 \cdot 10^{-8}$
6b	$(1,51 \cdot 10^{-7} \frac{g^{233}\text{U}}{g\text{Yb}})$	Kupfer	5	4830*)	$1,51 \cdot 10^{-7*})$

*) ^{233}U -Einstellungen

Tabelle 7.2: Die Ergebnisse der Uranmessungen. Aus den in Tabelle 7.1 aufgelisteten Messwerten wurde hier die Uran-Konzentration ermittelt. Der Referenzstrom wurde aus den Werten vor und nach der Messung extrapoliert oder geschätzt. Messung 6b dient als Eichung für die Messungen 2 bis 6a. Weitere Erläuterungen im Text.

	Germaniummessung mit GeMPI	Beschleuniger- massenspektrometrie
Probe	Yb(NO ₃) ₃ -Lösung	Yb ₂ O ₃
Masse	1,28 kg	einige Milligramm
untersuchte Isotope	²¹⁴ Pb, ²¹⁴ Bi	²³⁸ U
Aktivität im Reihenmittel [mBq]	²³⁸ U-Reihe: 10,4 ± 1,4	— —
spezifische Aktivität im Reihenmittel bezogen auf Yb(NO ₃) ₃ -Lösung [$\frac{\text{mBq}}{\text{kg}}$]	²³⁸ U-Reihe: 8,1 ± 1,1	— —
spezifische Uran-Konzentration bezogen auf Yb-Masse [$10^{-9} \frac{\text{g}^{\text{natU}}}{\text{gYb}}$]	3,8 ± 0,5	1, 7 ^{+1,7} _{-0,9}

Tabelle 7.3: Vergleich der mittels Germaniumspektrometrie und AMS gewonnenen Resultate für den Urangehalt in Ytterbium.

Annahme eingeht, dass die Transmission von ²³³U und ²³⁸U durch den Beschleuniger gleich ist. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

7.5.1 Fehlerbehandlung

Aus der Diskussion der Kalibrierung in Abschnitt 7.4 wurde bereits ersichtlich, dass das Messverfahren zwangsläufig mit einigen systematischen Unsicherheiten behaftet ist. Die größte Unsicherheit resultiert aus den Schwankungen des YbO⁻-Stroms direkt nach der Quelle. Aus Tabelle 7.1 entnimmt man, dass während einer Messung meistens Schwankungen bis zu einem Faktor zwei, manchmal auch mehr, auftreten können. Eine weitere Unsicherheit steckt in der Annahme, dass die Transmission für ²³³U und für ²³⁸U durch das Strahlführungssystem gleich ist. Eine Quantifizierung dieser Unsicherheit ist schwierig, doch dürfte der Einfluss der Isotopie auf die Transmission gering gegenüber dem Fehler im YbO⁻-Strom sein. Bei der Kalibrierung kann ein weiterer systematischer Fehler in der Präparation der ²³³U-Probe stecken. Zusätzlich kommen noch die statistischen Schwankungen hinzu, die bei Messung drei maximal sind und 44 % betragen. Unter Berücksichtigung all dieser Punkte ist es realistisch anzunehmen, dass die erhaltenen Ergebnisse etwa einen Faktor zwei Ungenauigkeit nach oben und unten aufweisen.

7.5.2 Interpretation der Ergebnisse

Bei der ersten Messung waren die Parameter der Anlage noch nicht korrekt eingestellt. Daher konnte keine Aussage über den Blankbeitrag des Siliziums gewonnen werden. Ab Messung 2 lief die Anlage problemlos und die weiteren Proben konnten der Reihe nach gemessen werden.

Damit war die Machbarkeit des Verfahrens, insbesondere die Möglichkeit Sputtertargets aus Reinstsilizium in der Ionenquelle zu verwenden, gezeigt. Trotz der beschränkten Genauigkeit der Messergebnisse ist eine Dekontamination der gereinigten Proben gegenüber der unbehandelten Probe sichtbar, die im Falle des RE-Harzes am größten ist. Das Ergebnis der unbehandelten Probe kann mit einer Messung verglichen werden, die mittels Germaniumspektrometrie erhalten wurde. Dabei wurden 1,284 kg einer $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung des gleichen Herstellers, von dem auch die Proben für die AMS-Messungen stammten, mit dem GeMPI-Detektor, einem der empfindlichsten Germaniumdetektoren der Welt [Ned 00] im Gran Sasso-Untergundlabor in Italien, gemessen. Die Ergebnisse der beiden Messmethoden sind in Tabelle 7.3 einander gegenübergestellt. Sie stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander überein. Die letzte Probe, die bei der ersten Strahlzeit gemessen wurde, war der ^{233}U -Eichstandard (Probe 6). Dabei wurden sowohl die ^{233}U - als auch die ^{238}U -Ereignisse aufgezeichnet, denn bei hinreichend geringer ^{238}U -Konzentration könnte es möglich sein diesen Standard als Tracer zu verwenden. Aus dem Ergebnis wird klar, dass die Kontamination mit ^{238}U etwa 10 % beträgt und damit in einem Bereich liegt, der die Anwendung als Tracer ausschließt.

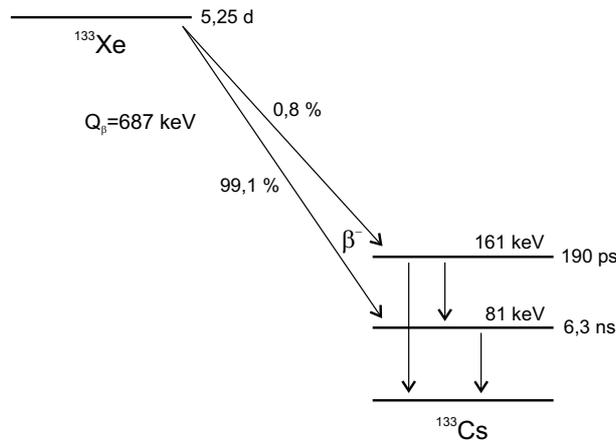
Zur Abschätzung der mit der hier präsentierten Methode erreichbaren Sensitivität für den Urannachweis in Ytterbium ist die Blankaktivität der Siliziumsubstrate die wichtigste noch nicht gemessene Größe. Trotz der hohen intrinsischen Reinheit von Siliziumeinkristallen und der großen Sorgfalt bei der Herstellung der Targets, muss davon ausgegangen werden, dass unvermeidliche Oberflächenkontaminationen vorhanden sind. Die entscheidende Frage ist, ob es gelingen kann den dadurch bedingten Untergrund hinreichend niedrig zu halten. Diese Frage kann nur durch weitere Messungen beantwortet werden.

7.6 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Messungen haben gezeigt, dass eine direkte Messung von ^{238}U in Yb_2O_3 mittels Beschleunigermassenspektrometrie unter Benutzung von Siliziumsubstraten möglich ist. Die wichtigste noch fehlende Information ist der Blankbeitrag der Siliziumsubstrats. Aus den Messungen ist ersichtlich, dass eine Konzentration von etwa 10^{-11} g/g auf Anhieb gemessen werden konnte. Dabei gab es noch keine Hinweise darauf mit dem Verfahren bereits die maximale Empfindlichkeit erreicht zu haben. Obwohl noch unklar ist, welche Empfindlichkeit schließlich erreicht werden kann, ist es damit bereits eine nützliche Methode für die Entwicklungsphase, vor allem zum Test von Ytterbium-Reinigungsverfahren. Dagegen wird es schwierig sein, die Sensitivität der Methode bis auf die für LENS benötigten 10^{-16} g/g zu steigern. Aus diesem Grund habe ich begonnen an einer alternativen Methode zu arbeiten, die ich im folgenden Abschnitt kurz beschreiben werde.

7.7 Urannachweis über das Spaltprodukt ^{133}Xe

Die Idee der Methode ist im Wesentlichen die Folgende: Eine Probe wird in einem Reaktor mit hohem Neutronenfluss bestrahlt. Das durch die Spaltung von ^{235}U produzierte ^{133}Xe kann daraufhin aus der Probe extrahiert und in einem Low-Level Proportionalzählrohr gemessen werden. Damit lässt sich die ^{235}U -Konzentration in der Probe bestimmen. Zur Umsetzung dieser Messmethode sind folgende experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden: Zunächst muss

Abbildung 7.6: Das Zerfallsschema von ^{133}Xe .

die Probe in eine für die Bestrahlung geeignete Form überführt werden. Ytterbium hat einen hohen Einfangsquerschnitt für Neutronen und erzeugt daher bei der Bestrahlung eine hohe Aktivität. Deshalb müssen Verfahren entwickelt werden, um das Uran möglichst vollständig von dem Ytterbium abzutrennen oder die Aufbereitung der Probe nach der Bestrahlung muss in einer heißen Zelle stattfinden. Zudem muss die Aufbereitung schnell geschehen, denn ^{133}Xe hat nur eine Halbwertszeit von 5,25 Tagen. Der Nachweis des ^{133}Xe -Zerfalls kann mit einem sehr niedrigen Untergrund stattfinden, wenn das Aktivvolumen des Zählrohrs von einem Szintillationsdetektor umgeben wird, der das emittierte γ -Quant in Koinzidenz mit dem β -Zerfall im Zählrohr mißt. Ein solcher Aufbau, der zusätzlich noch ein Myon-Vetosystem besitzt, ist in Heidelberg bereits vorhanden [Kae 03].

Mein Beitrag zur Entwicklung dieser Messmethode umfasst die Aufbereitung der Probe. Die entwickelte Reinigungsprozedur einer Xenonprobe von anderen Gasen wurde bereits detailliert in Kapitel 4 beschrieben. Als Zählgas bietet sich 90 % Xenon mit 10 % CH_4 an. Dabei ist es möglich der Probe schon vor der Chromatographiesäule das später im Zählrohr benötigte nicht-aktive Xenon hinzuzufügen. Der Xenonpeak wird dann im Chromatogramm sichtbar, was die angewendete Prozedur überprüfbar macht. Der gesamte Reinigungs- und Füllprozess kann in einem Tag geschehen. Damit ist der Aufbereitungsteil für Xenon erarbeitet. Ich habe an der Methode nicht mehr weiter gearbeitet, weil die LENS-Kollaboration seit Herbst 2001 ^{176}Yb nicht mehr als aussichtsreichsten Kandidaten für das Neutrinoziel ansieht. Statt dessen wird zur Zeit an der Realisierbarkeit eines auf ^{115}In basierten Detektors geforscht, der einen einfacheren Nachweis ermöglicht, wenn der Untergrund durch die intrinsische Radioaktivität von ^{115}In hinreichend stark diskriminiert werden kann. Diesen Wechsel machte eine weitere Arbeit an dem Nachweis von Uran in Ytterbium für LENS nicht mehr notwendig. Trotzdem will ich für zukünftige Anwendungen kurz aufzeigen, welche Sensitivität mit einem auf dem Nachweis von ^{133}Xe basierten Verfahren erreicht werden kann.

Mit den in dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen zum Nachweis von β -strahlenden Isotopen mit Low-Level-Proportionalzählrohren sollte auch für den Nachweis von ^{133}Xe eine Untergrundrate von wenigen Zerfällen pro Tag möglich sein. Durch den koinzidenten Nach-

weis des γ -Quants sollte sie sogar unter der für ^{85}Kr erreichten Untegrundrate liegen. Für die folgenden Betrachtungen soll angenommen werden, dass zu Beginn der Messung etwa 20 Atome im Zählrohr vorliegen müssen, damit gerade noch ein Signal sichtbar wird. Nimmt man weiterhin an, dass vom Ende der Bestrahlung bis zum Start der Messung höchstens eine Woche Zeit vergeht, so müssen am Ende der Bestrahlung etwa 50 Atome ^{133}Xe vorliegen. Der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung von ^{235}U durch thermische Neutronen ($E=0,025\text{ eV}$) ist $5,9 \cdot 10^{-22}\text{ cm}^2$ [Gla 73]. In 6,6 % aller Fälle werden dabei Isobaren mit der Masse 133 produziert, die β -instabil sind und zu ^{133}Xe zerfallen. Da ^{133}I mit einer Halbwertszeit von ungefähr 21 Stunden die Zerfallsreihe etwas abschirmt, liegen bei konstanter Produktionsrate im Gleichgewicht etwa 17 % weniger ^{133}Xe -Atome vor als ohne Abschirmung. Daraus folgt, dass in einem Reaktor mit einem thermischen Neutronenfluss von $\phi = 10^{14}\text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei hinreichend langer Bestrahlung (mehrere ^{133}Xe -Halbwertszeiten) etwa $4 \cdot 10^4$ Teilchen ^{235}U vorliegen müssten, um eine messbare ^{133}Xe -Aktivität zu erzeugen. Dies entspricht einer Masse von etwa 10^{-15} g natürlichem Uran. Gelingt es, das Uran aus einer 10 g Ytterbiumprobe in eine bestrahlungsfähige Form zu überführen, so könnte mit diesem Verfahren die geforderte Nachweisgrenze von 10^{-16} g/g Uran in Ytterbium erreicht werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Beiträge zur Entwicklung hochempfindlicher Mess- und effizienter Reinigungsverfahren für natürliche Radionuklide geleistet. Dabei lag ein besonderes Gewicht auf radioaktiven Edelgasnukliden. Um gasförmige Proben zu bearbeiten, wurde eine Glas-Vakuumanlage aufgebaut und getestet, die jetzt für verschiedene Anwendungen einsetzbar ist.

Aufbauend auf den Erfahrungen, die an ähnlichen Apparaturen gewonnen wurden, konnte die Anlage von Beginn an routinemäßig für ^{222}Rn -Messungen eingesetzt werden. Dabei zeigte sich, dass die Verwendung von Chromosorb 102 statt Aktivkohle als Adsorbens die Übertragungseffizienz von Radon durch die Anlage verbesserte. Die Anlage wurde in dieser Arbeit aber nicht nur für Radonmessungen eingesetzt, sondern es wurden systematisch Aufbereitungsverfahren für Argon, Krypton und Xenon erarbeitet. Es ist nun möglich jedes dieser Gase verlustfrei von anderen Komponenten zu trennen und weiter zu bearbeiten. Insbesondere bietet die Anlage aufgrund ihres vielseitigen Designs auch die Möglichkeit bis zu drei der oben genannten Edelgase gleichzeitig aus einer einzigen Probe zu separieren, was vor allem bei schwer wiederzugewinnenden Proben von Vorteil ist.

Das Interesse an den untersuchten Edelgasen begründet sich vor allem aus den Untergrundproblemen der Low-Level-Experimente, an denen ich beteiligt bin. Insbesondere die Entfernung von ^{85}Kr aus dem in BOREXINO verwendeten Stickstoff ist ein nicht-triviales Problem und bedurfte einer intensiven Untersuchung. Deshalb wurde die erarbeitete Aufbereitungsverfahren für Krypton zu einer Messverfahren für ^{85}Kr erweitert. Zu diesem Zweck wurden Blank- und Kalibrierungsmessungen mit Low-Level-Proportionalzählrohren durchgeführt. Die Empfindlichkeit des entwickelten Messverfahrens erreicht nicht ganz die Empfindlichkeit, die mit spezieller Edelgasmassenspektrometrie erreicht werden kann. Dafür ist es aber direkt auf das interessierende Nuklid ^{85}Kr sensitiv, eine Tatsache, die insbesondere aufgrund der in der Atmosphäre nicht konstanten ^{85}Kr -Konzentration von Bedeutung ist.

Die Empfindlichkeit des Messverfahrens für ^{85}Kr kann gesteigert werden, indem es gelingt, das Krypton aus größeren Proben, das heißt in diesem Fall aus größeren Mengen Stickstoff, aufzukonzentrieren. Dazu werden gute Adsorbentien benötigt. Gleiches gilt für die Reinigung des Stickstoffs von Krypton. Aus diesem Grund habe ich im Rahmen dieser Arbeit eine intensive theoretische und experimentelle Untersuchung von Adsorbentien durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Adsorptionsfähigkeit von Krypton durch die Anwesenheit von Stickstoff um Größenordnungen verschlechtert wird. Ein geeignetes Adsorbens kann diesen Effekt zwar nicht verhindern aber abschwächen. Aus theoretischen Überlegungen konnten die Eigenschaften eines idealen Adsorbens gewonnen werden. Von den in dieser Arbeit getesteten

Adsorbenzien kommt Aktivkohle diesem idealen Adsorbens am nächsten. Es existieren aber spezielle Kohlenstoff-Adsorbenzien, die ein größeres Rückhaltepotenzial erwarten lassen. Das Adsorptionsvermögen für Krypton in Stickstoff kann unter Umständen weiter gesteigert werden, wenn die Adsorption zwar bei möglichst tiefen Temperaturen stattfindet, wenn aber dafür gesorgt wird, dass sich der Stickstoff nicht verflüssigen kann.

Die ^{222}Rn -Messungen wurden überwiegend dazu verwendet, Aussagen über ^{226}Ra zu gewinnen. Dabei wurde auch an der Entwicklung eines empfindlicheren Messverfahrens für ^{226}Ra gearbeitet. Dieses Verfahren beruht auf der Aufkonzentrierung von Radium an Manganoxid-beschichteten Trägermaterialien. Aktivkohle und Polypropylen wurden als geeignete Trägermaterialien erkannt. Wegen der hohen intrinsischen Radiumkonzentrationen der meisten Aktivkohlen, erscheint vor allem Polypropylen aussichtsreich. In Form von dünnen Fasern bietet auch Polypropylen eine genügend große Oberfläche, um Radium effektiv aus Wasser zu adsorbieren. Es zeigte sich, dass nur ein Teil des adsorbierten ^{226}Ra das bei seinem Zerfall entstehende und zum Nachweis verwendete ^{222}Rn emaniert. Der Rest kann nicht aus der MnO_x -Schicht entkommen und zerfällt darin. Durch Erwärmen oder Befeuchten der Probe läßt sich dieser Anteil erhöhen. Die optimalen Parameter müssen dabei noch bestimmt werden.

Neben den Edelgasmessungen habe ich im Rahmen des LENS-Projektes auch erste Schritte zu einem Nachweisverfahren für Uran in Ytterbium mittels Beschleunigermassenspektrometrie entwickelt. Dabei wurde eine Methode erarbeitet, um ein Sputtertarget aus Reinstsilizium herzustellen und eine Yb_2O_3 -Probe darauf zu plazieren. Bei den ersten Messungen an der AMS-Anlage wurden Sensitivitäten von 10^{-11} g/g erreicht, die noch weiter gesteigert werden können. Da bald nach diesen Messungen Ytterbium nicht mehr als das erfolgversprechendste Target für LENS angesehen wurde, wurden die Messungen nicht fortgesetzt.

Anhang A

Tabellen

Adsorptiv	Nr.	T [°C]	T [K]	V _{Ret} [Liter]	1/T [1/K]	V _{Ret} /T [Liter/K]
Ar	1	-125	148	2,76 +- 0,28	0,0067	0,0186 +- 0,0186
Ar	2	-120	153	0,71 +- 0,12	0,0065	0,0046 +- 0,0008
Ar	3	-120	153	1,34 +- 0,21	0,0065	0,0088 +- 0,0014
Ar	4	-118	155	0,79 +- 0,16	0,0064	0,0051 +- 0,0010
Ar	5	-105	168	0,45 +- 0,09	0,0059	0,0027 +- 0,0005
Ar	6	-100	173	0,46 +- 0,09	0,0058	0,0026 +- 0,0005
Ar	7	-90	183	0,23 +- 0,03	0,0054	0,0012 +- 0,0002
N ₂	1	-120	153	0,32 +- 0,06	0,0065	0,00208 +- 0,00042
N ₂	2	-120	153	1,01 +- 0,16	0,0065	0,00657 +- 0,00103
N ₂	3	-120	153	3,23 +- 0,32	0,0065	0,02112 +- 0,00211
N ₂	4	-118	155	0,56 +- 0,11	0,0064	0,00362 +- 0,00073
N ₂	5	-105	168	0,29 +- 0,06	0,0059	0,00173 +- 0,00035
N ₂	6	-100	173	0,10 +- 0,02	0,0058	0,00056 +- 0,00011
N ₂	7	-100	173	0,32 +- 0,06	0,0058	0,00183 +- 0,00037
N ₂	8	-100	173	0,07 +- 0,01	0,0058	0,00043 +- 0,00009
N ₂	9	-100	173	0,10 +- 0,02	0,0058	0,00060 +- 0,00012
N ₂	10	-90	183	0,18 +- 0,02	0,0054	0,00098 +- 0,00013
N ₂	11	-85	188	0,14 +- 0,03	0,0053	0,00076 +- 0,00016
N ₂	12	-51	222	0,15 +- 0,03	0,0045	0,00068 +- 0,00014
N ₂	13	-32	241	0,07 +- 0,01	0,0041	0,00030 +- 0,00003
N ₂	14	-30	243	0,06 +- 0,01	0,0041	0,00025 +- 0,00005
N ₂	15	-25	248	0,04 +- 0,01	0,0040	0,00017 +- 0,00003
N ₂	16	-25	248	0,05 +- 0,01	0,0040	0,00018 +- 0,00004
N ₂	17	-25	248	0,07 +- 0,01	0,0040	0,00028 +- 0,00004
N ₂	18	-20	253	0,05 +- 0,01	0,0039	0,00018 +- 0,00004
N ₂	19	-20	253	0,05 +- 0,01	0,0039	0,00018 +- 0,00004
N ₂	20	-20	253	0,08 +- 0,01	0,0039	0,00030 +- 0,00003
N ₂	21	-19	254	0,07 +- 0,01	0,0039	0,00026 +- 0,00003

Tabelle A.1: Zusammenstellung der Messwerte, die zur Bestimmung der Retentionsvolumina für Stickstoff und Argon an Chromosorb 102 herangezogen wurden. In den letzten beiden Spalten sind die Messwerte in dieser und den beiden nachfolgenden Tabellen in der Form aufgetragen, in der sie in Abschnitt 4.2 verwendet wurden.

Adsorptiv	Nr.	T [°C]	T [K]	V _{Ret} [Liter]	1/T [1/K]	V _{Ret} /T [Liter/K]
CO ₂	1	-40	233	1,14 +- 0,12	0,0043	0,0049 +- 0,00049
CO ₂	2	-30	243	0,60 +- 0,12	0,0041	0,0025 +- 0,00049
CO ₂	3	-25	248	0,44 +- 0,09	0,0040	0,0018 +- 0,00035
CO ₂	4	-25	248	0,39 +- 0,08	0,0040	0,0016 +- 0,00032
CO ₂	5	-25	248	0,51 +- 0,07	0,0040	0,0020 +- 0,00030
CO ₂	6	-20	253	0,30 +- 0,06	0,0039	0,0012 +- 0,00023
CO ₂	7	-20	253	0,24 +- 0,05	0,0039	0,0009 +- 0,00019
CO ₂	8	-20	253	0,32 +- 0,03	0,0039	0,0013 +- 0,00013
CO ₂	9	-20	253	0,30 +- 0,03	0,0039	0,0012 +- 0,00012
CO ₂	10	-19	254	0,26 +- 0,05	0,0039	0,0010 +- 0,00021
CO ₂	11	0	273	0,11 +- 0,02	0,0037	0,00040 +- 0,00008
CO ₂	12	0	273	0,11 +- 0,02	0,0037	0,00039 +- 0,00008
CO ₂	13	0	273	0,08 +- 0,02	0,0037	0,00030 +- 0,00006
CO ₂	14	0	273	0,13 +- 0,03	0,0037	0,00047 +- 0,00009
CO ₂	15	0	273	0,13 +- 0,02	0,0037	0,00047 +- 0,00007
CO ₂	16	0	273	0,15 +- 0,02	0,0037	0,00054 +- 0,00007
CO ₂	17	25	298	0,12 +- 0,02	0,0034	0,00039 +- 0,00008
Kr	1	-85	188	1,38 +- 0,28	0,0053	0,0073 +- 0,00147
Kr	2	-85	188	2,28 +- 0,24	0,0053	0,0121 +- 0,00128
Kr	3	-58	215	0,43 +- 0,07	0,0046	0,0020 +- 0,00031
Kr	4	-57	216	0,34 +- 0,07	0,0046	0,0016 +- 0,00032
Kr	5	-57	216	0,34 +- 0,07	0,0046	0,0016 +- 0,00032
Kr	6	-54	219	0,43 +- 0,09	0,0046	0,0020 +- 0,00039
Kr	7	-53	220	0,24 +- 0,03	0,0045	0,0011 +- 0,00015
Kr	8	-30	243	0,16 +- 0,03	0,0041	0,00066 +- 0,00013
Kr	9	-25	248	0,12 +- 0,02	0,0040	0,00049 +- 0,00010
Kr	10	-25	248	0,11 +- 0,02	0,0040	0,00046 +- 0,00009
Kr	11	-25	248	0,15 +- 0,02	0,0040	0,00060 +- 0,00009
Kr	12	-20	253	0,11 +- 0,02	0,0039	0,00042 +- 0,00008
Kr	13	-20	253	0,09 +- 0,02	0,0039	0,00035 +- 0,00007
Kr	14	-20	253	0,13 +- 0,01	0,0039	0,00049 +- 0,00005
Kr	15	-19	254	0,09 +- 0,02	0,0039	0,00037 +- 0,00007
Xe	1	-32	241	0,82 +- 0,08	0,0041	0,0034 +- 0,00035
Xe	2	-30	243	1,15 +- 0,23	0,0041	0,0047 +- 0,00095
Xe	3	-25	248	0,74 +- 0,15	0,0040	0,0030 +- 0,00060
Xe	4	-25	248	0,68 +- 0,14	0,0040	0,0028 +- 0,00055
Xe	5	-25	248	1,08 +- 0,16	0,0040	0,0043 +- 0,00063
Xe	6	-20	253	0,68 +- 0,14	0,0039	0,0027 +- 0,00054
Xe	7	-20	253	0,40 +- 0,08	0,0039	0,0016 +- 0,00032
Xe	8	-20	253	0,55 +- 0,06	0,0039	0,0022 +- 0,00022
Xe	9	-20	253	0,47 +- 0,05	0,0039	0,0019 +- 0,00019
Xe	10	-19	254	0,46 +- 0,09	0,0039	0,0018 +- 0,00036
Xe	11	-19	254	0,49 +- 0,05	0,0039	0,0019 +- 0,00020
Xe	12	0	273	0,19 +- 0,04	0,0037	0,00068 +- 0,00014

Tabelle A.2: Zusammenstellung der Messwerte, die zur Bestimmung der Retentionsvolumina für Krypton, Kohlendioxid und Xenon an Chromosorb 102 herangezogen wurden.

Adsorptiv	Nr.	T [°C]	T [K]	V _{Ret} [Liter]	1/T [1/K]	V _{Ret} /T [Liter/K]
CO ₂	1	-21	252	2,00 +- 0,13	0,0040	0,0079 +- 0,0005
CO ₂	2	-5	268	1,18 +- 0,10	0,0037	0,0044 +- 0,0004
CO ₂	3	-4	269	1,23 +- 0,18	0,0037	0,0046 +- 0,0007
Kr	1	-73	200	5,86 +- 1,54	0,0050	0,0293 +- 0,0077
Kr	2	-57,5	216	2,79 +- 0,36	0,0046	0,0130 +- 0,0017
Kr	3	-39,5	234	1,41 +- 0,12	0,0043	0,0061 +- 0,0005
Kr	4	-25	248	0,88 +- 0,08	0,0040	0,0035 +- 0,0003
Kr	5	-24	249	0,41 +- 0,04	0,0040	0,0016 +- 0,0002
Kr	6	-9,5	264	0,57 +- 0,07	0,0038	0,0022 +- 0,0003
Kr	7	-5	268	0,52 +- 0,09	0,0037	0,0019 +- 0,0003
Kr	8	7	280	0,45 +- 0,03	0,0036	0,0016 +- 0,0001
Kr	9	22	295	0,33 +- 0,03	0,0034	0,0011 +- 0,0001
Xe	1	-28	245	7,00 +- 1,22	0,0041	0,0286 +- 0,0050
Xe	2	-24	249	5,54 +- 1,37	0,0040	0,0222 +- 0,0055
Xe	3	-20	253	4,01 +- 1,25	0,0040	0,0158 +- 0,0049
Xe	4	-4	269	3,20 +- 0,52	0,0037	0,0119 +- 0,0019
Xe	5	-4	269	2,87 +- 0,28	0,0037	0,0107 +- 0,0011
Xe	6	22	295	2,69 +- 0,29	0,0034	0,0091 +- 0,0010
N ₂	1	-1	272	0,29 +- 0,13	0,0037	0,0011 +- 0,0005
N ₂	2	-1	272	0,29 +- 0,13	0,0037	0,0011 +- 0,0005
N ₂	3	-12	261	0,33 +- 0,25	0,0038	0,0013 +- 0,0010
N ₂	4	-12	261	0,33 +- 0,25	0,0038	0,0013 +- 0,0010
N ₂	5	-12	261	0,21 +- 0,17	0,0038	0,0008 +- 0,0006
N ₂	6	-12	261	0,21 +- 0,17	0,0038	0,0008 +- 0,0006
N ₂	7	-21	252	0,24 +- 0,08	0,0040	0,0010 +- 0,0003
N ₂	8	-21	252	0,22 +- 0,08	0,0040	0,0009 +- 0,0003
N ₂	9	-40	233	0,28 +- 0,10	0,0043	0,0012 +- 0,0004
N ₂	10	-40	233	0,30 +- 0,08	0,0043	0,0013 +- 0,0004
N ₂	11	-39	234	0,29 +- 0,08	0,0043	0,0012 +- 0,0004
N ₂	12	-63	210	0,44 +- 0,13	0,0048	0,0021 +- 0,0006
N ₂	31	-62	211	0,46 +- 0,13	0,0047	0,0022 +- 0,0006
N ₂	14	-80	193	0,79 +- 0,25	0,0052	0,0041 +- 0,0013
N ₂	15	-78	195	0,75 +- 0,19	0,0051	0,0038 +- 0,0010
N ₂	16	-90	183	1,21 +- 0,27	0,0055	0,0066 +- 0,0015
N ₂	17	-90	183	1,13 +- 0,25	0,0055	0,0061 +- 0,0014

Tabelle A.3: Zusammenstellung der Messwerte, die zur Bestimmung der Retentionsvolumina für Stickstoff, Krypton, Kohlendioxid und Xenon an Chromosorb 102 herangezogen wurden. Die Resultate für Stickstoff stammen aus [Fre 03].

Adsorptiv	Nr.	T [°C]	T [K]	V _{Ret} [Liter]	1/T [1/K]	V _{Ret} /T [Liter/K]
Ar	1	-120	153	0,41 +- 0,09	0,0065	0,0027 +- 0,0006
Ar	2	-120	153	0,46 +- 0,15	0,0065	0,0030 +- 0,0010
Ar	3	-110	163	0,29 +- 0,04	0,0061	0,0018 +- 0,0003
Ar	4	-90	183	0,20 +- 0,03	0,0055	0,0011 +- 0,0001
Ar	5	-85	188	0,23 +- 0,03	0,0053	0,0012 +- 0,0002
Ar	6	-60	213	0,20 +- 0,03	0,0047	0,0009 +- 0,0001
Kr	1	-120	153	> 2,1	0,0065	> 0,014
Kr	2	-120	153	> 12,3	0,0065	> 0,080
Kr	3	-110	163	> 42,8	0,0061	> 0,262
Kr	4	-90	183	< 2,2	0,0055	< 0,012
Kr	5	-85	188	< 4,4	0,0053	< 0,023
Kr	6	-60	213	< 3,7	0,0047	< 0,017
N ₂	1	-120	153	> 2,1	0,0065	> 0,014
N ₂	2	-120	153	> 2,1	0,0065	> 0,014
N ₂	3	-85	188	< 4,4	0,0053	< 0,023
N ₂	4	-60	213	< 1,5	0,0047	< 0,007

Tabelle A.4: Zusammenstellung der Messwerte, die zur Bestimmung der Retentionsvolumina für Stickstoff, Argon und Krypton an dem Molekularsieb MS 5Å herangezogen wurden.

Adsorbens	Adsorptiv	Trägergasfluss [Liter/Minute]	T [K]	HETP [cm]	Asymmetrie A	Breite/Höhe [Minute/Volt]
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	200	4,54 +- 1,30	3,13 +- 0,34	635,90 +- 62,51
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	216	3,71 +- 0,70	2,92 +- 0,54	127,19 +- 21,30
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	234	2,63 +- 0,32	2,71 +- 0,26	23,42 +- 1,27
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	248	2,45 +- 0,31	2,33 +- 0,13	8,00 +- 0,25
Aktivkohle	Kr	0,126 +- 0,013	249	2,30 +- 0,24	2,50 +- 0,16	10,51 +- 0,38
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	264	2,50 +- 0,81	2,33 +- 0,26	3,53 +- 0,22
Aktivkohle	Kr	0,820 +- 0,041	268	2,13 +- 1,04	2,17 +- 0,55	7,54 +- 1,05
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	280	2,20 +- 0,34	2,11 +- 0,15	1,60 +- 0,06
Aktivkohle	Kr	1,010 +- 0,051	295	2,23 +- 0,36	2,15 +- 0,11	0,81 +- 0,02
Chromosorb	Kr	0,045 +- 0,009	188	1,45 +- 0,28	2,59 +- 0,89	236,59 +- 45,00
Chromosorb	Kr	0,490 +- 0,049	188	2,67 +- 1,02	1,41 +- 1,05	215,79 +- 82,26
Chromosorb	Kr	0,058 +- 0,009	215	1,66 +- 0,10	3,50 +- 0,35	6,43 +- 0,37
Chromosorb	Kr	0,029 +- 0,006	216	1,43 +- 0,09	1,59 +- 0,20	32,61 +- 2,08
Chromosorb	Kr	0,031 +- 0,006	216	1,41 +- 0,13	1,62 +- 0,28	13,99 +- 1,27
Chromosorb	Kr	0,029 +- 0,006	219	1,43 +- 0,16	1,94 +- 0,40	22,71 +- 2,46
Chromosorb	Kr	0,067 +- 0,009	220	1,77 +- 0,16	1,80 +- 0,31	5,76 +- 0,53
Chromosorb	Kr	0,041 +- 0,008	243	0,94 +- 0,10	1,00 +- 0,21	11,76 +- 1,24
Chromosorb	Kr	0,029 +- 0,006	248	1,06 +- 0,06	1,00 +- 0,12	8,47 +- 0,51
Chromosorb	Kr	0,041 +- 0,008	248	0,81 +- 0,12	1,00 +- 0,28	3,33 +- 0,48
Chromosorb	Kr	0,063 +- 0,009	248	0,95 +- 0,08	1,00 +- 0,17	6,17 +- 0,54
Chromosorb	Kr	0,041 +- 0,008	253	1,05 +- 0,09	1,00 +- 0,17	7,32 +- 0,64
Chromosorb	Kr	0,041 +- 0,008	253	0,85 +- 0,05	1,00 +- 0,11	3,25 +- 0,19
Chromosorb	Kr	0,096 +- 0,010	253	1,05 +- 0,06	1,25 +- 0,15	0,85 +- 0,05
Chromosorb	Kr	0,041 +- 0,008	254	1,14 +- 0,05	1,83 +- 0,15	3,33 +- 0,15

Tabelle A.5: Zusammenstellung der Messwerte, die zur Bestimmung von HETP, Breite und Asymmetrie von Krypton an Chromosorb 102 herangezogen wurden.

Literaturverzeichnis

- [Ang 98] G. Angloher et al.: *Neutron Activation Analysis of Ultrapure Liquids in a 500ml Silicon Single Crystal Irradiation Flask*, Radioanal. Nuc. Chem. 234 (1998), 37-42.
- [Atk 96] P.W. Atkins: *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996).
- [Bah 02] J. Bahcall et al.: *Solar Neutrinos Before and After KamLAND*, JHEP 02 (2003), 009.
- [Ber 98] D. Berthelot: *Sur le Mélange des Gaz*, Comptes Rendus 126 (1898), 1703-1706.
- [BfS 01] *Künstliche Umweltradioaktivität*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Jahresbericht (2001) 63.
- [Bon 03] W. Bongartz, RÜTTGERS CarboTech GmbH (Essen), persönliche Mitteilung, (2003).
- [BOR 98] BOREXINO-Kollaboration, G. Alimonti et al.: *A large-scale low-background liquid scintillation detector: The counting test facility at Gran Sasso*, Nucl. Instr. Meth. A 406 (1998) 411-426,
BOREXINO-Kollaboration, G. Alimonti et al.: *Ultra-low background measurement in a large volume underground detector*, Astropart. Phys. 8 (1998) 141-157.
- [BOR 02a] BOREXINO-Kollaboration, G. Alimonti et al.: *Science and technology of BOREXINO: a real-time detector for low energy solar neutrinos*, Astropart. Phys. 16 (2002), 205-234.
- [BOR 02b] BOREXINO-Kollaboration, C. Arpesella et al.: *Measurement of extremely low radioactivity levels in BOREXINO*, Astropart. Phys. 18 (2002), 1-25.
- [Buc 01] C. Buck: *Radonmessungen an Teilsystemen des Sonnenneutrinoexperimentes BOREXINO*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2001).
- [Bru 38] S. Brunauer et al.: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. soc. 60 (1938), 309-319.
- [Dav 68] R. Davis Jr. et al.: *Search for neutrinos from the sun*, Phys. Rev. Lett. 20 (1968), 1205-1209.
- [Eic 03] EICHROM Technologies Inc., <http://www.eichrom.com/products/tech/reresin.cfm>, <http://www.eichrom.com/products/tech/truresin.cfm> (2003).

- [Eik 01] J. Eikenberg et al.: *Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{224}Ra in natural water via adsorption on MnO_2 discs*, J. Env. Radioact. 54 (2001), 109-131.
- [Ett 96] L.S. Ettore, J.V. Hinshaw und L. Rohrschneider: *Grundbegriffe und Grundgleichungen der Gaschromatographie*, Hüthig Verlag, Heidelberg (1996)
- [Eve 76] D.H. Everett und J.C. Powl: *Adsorption in Slit-like and Cylindrical Micropores in the Henry's Law Region*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 72 (1976), 619-636.
- [Fle 03] Flexware Inc., <http://www.flexwareinc.com/gasprop.htm> (2003).
- [Fre 03] B. Freudiger: *Untersuchungen zu den radioaktiven Edelgasnukliden als Untergrundquellen im Sonnenneutrinodetektor BOREXINO*, Dissertation, Universität Heidelberg (2003).
- [Gla 73] W. Gläser: *Einführung in die Neutronenphysik*, Verlag Karl Thiemig, München (1973).
- [Gui 88] G. Guiochon und C.L. Guillemin: *Quantitative Gas Chromatography for laboratory analyses and on-line process control*, Journal of Chromatography Library, 42, Elsevier Science (1988) Amsterdam, Niederlande
- [Ham 37] H.C. Hamaker: *The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles*, Physica 4 (1937), 1058-1072.
- [Hen 99] R. von Hentig et al.: *Records in Ultra Low Radioactivity Measurements with Neutron Activation Analysis*, Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.) 78 (1999), 115-119.
- [Heu 77] G. Heusser und O.A. Schaeffer: *^{37}Ar and ^{39}Ar in Meteorites and the Spatial Cosmic Ray Gradient*, Earth Planet. Sci. Lett. 33 (1977), 420-427.
- [Heu 00] G. Heusser et al.: *^{222}Rn detection at the $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ range in nitrogen gas and a new Rn purification technique for liquid nitrogen*, Appl. Rad. and Isot. 52 (2000), 691-695.
- [Hop 02] J. Hopp: *Die Isotopenzusammensetzung von Helium, Neon und Argon in ultramafischen Gesteinen des subkontinentalen lithosphärischen Mantels im Gebiet des Roten Meeres*, Dissertation, Universität Heidelberg (2002).
- [Hir 49] J.O. Hirschfelder et al.: *The transport properties of gases and gaseous II.*, Chem. Rev. 44 (1949), 205-231.
- [Ian 02] D. Ianovski et al.: *Adsorption of Noble Gases on H-Mordenite*, J. Nucl. Sci. Technol. 39, 11 (2002), 1213-1218.
- [IZA 03] International Zeolite Association / Structure Commission (IZA-SC), <http://www.iza-structure.org> (2003).
- [Jia 94] S. Jiang et al.: *Theory of Adsorption of Trace Components*, J. Phys. Chem. 98 (1994), 2403-2411.
- [Kae 03] F. Kaether: *Eichung der absoluten Nachweiswahrscheinlichkeiten von Zählrohren des Sonnenneutrinoexperimentes GNO*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).

- [Kai 60] R. Kaiser: *Chromatographie in der Gasphase. Band I: Gas-Chromatographie*, BI-Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut Mannheim (1960).
- [Kam 03] KamLAND-Kollaboration, K. Eguchi et al.: *First Results from KamLAND: Evidence for Reactor Antineutrino Disappearance*, Phys. Rev. Lett. 90 (2003), 021802.
- [Kni 96] K. Knie: *Beschleunigermassenspektrometrie mit Isobarensparation in einem dedizierten gasgefüllten Magneten*, Dissertation, Universität München (1996).
- [Kni 00] K. Knie: persönliche Mitteilung, Technische Universität München (2000).
- [Kor 88] G. Korschinek et al.: *A study of different ion sources for use in the ^{205}Pb experiment*, Nucl. Inst. Meth. A 271 (1988), 328-331.
- [Kou 95] G. Koulouris: *Dynamic Studies on Sorption Characteristics of ^{226}Ra on Manganese Dioxide*, J. Radionanal. Nucl. Chemistry, Articles 193,2 (1995), 269-279.
- [Kuc 99] H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik*, Fachbuchverlag Leipzig (1999) Leipzig.
- [Lan 18] I. Langmuir: *The Adsorption of Gases on plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918), 1361-1403.
- [Lan 62] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II. Band, 2. Teil: Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichten*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1962).
- [Luc 76] E.H. Lucassen-Reynders: *Adsorption of Surfactant Monolayers at Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces*, Prog. Surf. Membrane Sci. 10 (1976), 253.
- [Mau 00] S. Maurer: *Prediction of Single-Component Adsorption Equilibria*, Dissertation, Technische Universität München, Herbert Utz Verlag – Wissenschaft (2000).
- [Mau 01] S. Maurer et al.: *Henry coefficients of adsorption predicted from solid Hamaker constants*, Chem. Eng. Sci. 56 (2001), 3443-3453.
- [Mid83] R. Middleton: *A very high intensity negative ion source*, Nucl. Instr. Meth. A 214 (1983), 139-150.
- [Mid 03] R. Middleton: *A Negative-Ion Cookbook*, <http://tvdg10.phy.bnl.gov/cookbook> (2003)
- [Moo 76] W.J. Moore: *Physikalische Chemie*, zweite Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York (1973).
- [Mun 99] K. Munakata et al.: *Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon and Nitrogen and Their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal*, J. Nucl. Sci. Technol. 36, 9 (1999), 818-829.
- [Mun 00] K. Munakata et al.: *Screening Test of Adsorbents for Recovery of Krypton*, J. Nucl. Sci. Technol. 37, 1 (2000), 84-89.
- [Ned 00] H. Neder et al.: *Low level γ -ray germanium-spectrometer to measure very low primordial radionuclide concentrations*, Appl. Rad. and Isot. 53 (2000), 191-195.

- [Pie 71] R.A. Pierotti und H.E. Thomas: *Physical adsorption: The interaction of gases with solids*, Surf. Col. Sci. 4 (1971), 93-259.
- [Pol 20] M. Polanyi, M.: *Neues über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte*, Zeitschrift für Elektrochemie 26 (1920), 370-374.
- [Pra 69] J.M. Prausnitz: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. (1969)
- [Rag 76] R.S. Raghavan: *Inverse β Decay of $^{115}\text{In} \rightarrow ^{115}\text{Sn}^*$: A new Possibility for Detecting Solar Neutrinos from the Proton-Proton Reaction*, Phys. Rev. Lett. 37 (1976), 259.
- [Rag 97] R.S. Raghavan: *New Prospects for Real-Time Spectroscopy of Low Energy Electron Neutrinos from the Sun*, Phys. Rev. Lett. 78 (1997), 3618-3621.
- [Rau 99] W. Rau: *Low-Level-Radonmessungen für das Sonnenneutrinoexperiment BOREXINO*, Dissertation, Universität Heidelberg (1999).
- [Rau 00] W. Rau und G. Heusser, G.: *^{222}Rn emanation measurements at extremely low activities*, Appl. Radiat. Isot. 53 (2000), 371-375.
- [Rei 88] R.C. Reid et al.: *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill NY, USA (1988).
- [Ric 88] S. Richter: *Verfahren zur Herstellung von kleinen GeH_4 -Mengen für das Gallium-Sonnen-Neutrinoexperiment*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1988).
- [Sai 81] A.S. Said: *Theory and Mathematics of Chromatography*, Hüthig Verlag, Heidelberg (1981).
- [San 00] S. Sander: *Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen*, Dissertation, Universität Oldenburg (2000).
- [Sim 00] H. Simgen: *Messung von ^{222}Rn und ^{226}Ra in Wasser im Rahmen des Sonnenneutrinoexperiments BOREXINO*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000).
- [Sim 01] H. Simgen: *Radon background in the solar neutrino experiment BOREXINO*, Proceedings of the XIth International School „Particles and Cosmology“, Baksan Valley, Kabardino-Balkaria, Russland (2001).
- [Sim 03] H. Simgen et al.: *A new system for the ^{222}Rn and ^{226}Ra assay of water and results in the BOREXINO project*, Nucl. Instr. Meth. A 497 (2003), 407-413.
- [Sin 85] IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, K.S.W Sing et al.: *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Specific Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)*, Pure Appl. Chem. 57 (1985), 603-619.
- [Ske 03] Skeleton Technologies Group, Baar (Schweiz), http://www.skeleton-technologies.com/docs/pdf/c_web_2.pdf (2003).
- [SNO 01] SNO-Kollaboration, Q.R. Ahmad et al.: *Measurement of the Rate of $\nu_e + d \rightarrow p + p + e^-$ Interactions Produced by ^8B Solar Neutrinos at the Sudbury Neutrino Observatory*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001), 071301.

- [SNO 03] T.C. Andersen et al.: *Measurement of radium concentration in water with Mn-coated beads at the Sudbury Neutrino Observatory*, Nucl. Instr. Meth. A 501 (2003), 399-417.
- [Ste 73] W.A. Steele: *The physical interaction of gases with crystalline solids*, Surface Science 36 (1973), 317-352.
- [Ste 74] W.A. Steele: *The interaction of gases with solid surfaces*, Pergamon Press Oxford (1974).
- [Suw 80a] S. Suwanayuen und R.P. Danner: *A Gas Adsorption Isotherm Equation based on Vacancy Solution Theory*, AIChE J. 26, 1 (1980), 65-76.
- [Suw 80b] S. Suwanayuen und R.P. Danner, R.P.: *Vacancy Solution Theory of Adsorption form Gas Mixtures*, AIChE J. 26, 1 (1980), 76-83.
- [Wal 00a] C. Wallner et al.: *Development of a very sensitive AMS method for the detection of supernova-produced longliving actinide nuclei in terrestrial archives*, Nucl. Instr. Meth. B 172 (2000), 333-337.
- [Wal 00b] C. Wallner: *Beschleunigermassenspektrometrie mit Supernova-erzeugten Aktiniden*, Dissertation, Technische Universität München (2000).
- [Win 03] M. Winter: *Webelements*, <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Cs/ionz.html> (2003)
- [Win 93] R. Wink et al.: *The miniaturized proportional counter HD-2(Fe)/(Si) for the GALLEX solar neutrino experiment*, Nucl. Inst. Meth. A 329 (1993), 541-550.
- [Wój 00] M. Wójcik et al.: *Radon diffusion through polymer membranes used in the solar neutrino experiment BOREXINO*, Nucl. Instr. Meth. A 449 (2000), 158-171.
- [Zuz 02] G. Zuzel: *^{226}Ra in the nylon scintillator vessel as a background source in the Solar Neutrino Experiment BOREXINO*, Dissertation, Jagellonian Universität, Krakau (2002).
- [Zuz 03] G. Zuzel et al.: *Ultra-traces of ^{226}Ra in nylon used in the BOREXINO solar neutrino experiment*, Nucl. Inst. Meth. A 498 (2003), 240-255.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen ganz herzlich danken, die in irgendeiner Form zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich habe in der Zeit, in der ich diese Doktorarbeit angefertigt habe, von so vielen Menschen Unterstützung in den verschiedensten Formen erhalten, dass es kaum möglich wäre, sie hier alle aufzuführen. Denjenigen, die ihren Namen hier also vergeblich suchen, kann ich versichern, dass ich ihre Hilfe zu schätzen weiß und nicht vergessen werde. Ich blicke voller Freude auf die vergangenen 3 Jahre und 3 Monate zurück, die durch meine lieben Freunde, Kollegen und Mitarbeiter zu einer Zeit wurden, die ich nicht missen möchte.

VIELEN DANK!