

**Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit
im Studiengang Physik
vorgelegt von

Simon Stemmler

geboren in Heidelberg

2013

Untersuchung der Adsorption von Radon und Xenon an verschiedenen Adsorbensien

Diese Bachelorarbeit wurde von Simon Stemmler ausgeführt am

Max Planck Institut für Kernphysik in Heidelberg

unter der Betreuung von

Herrn Prof. Manfred Lindner

Abstract

Liquid noble gas detectors play a leading role for direct detection dark matter experiments. Particularly xenon with its high mass and the absence of radioactive isotopes is well suited as target material and used in the XENON project. To reduce background the detector of the next generation, the XENON1T detector, is planned to be operated with a dynamic, adsorption based purification system to clean the xenon from radon contamination.

In the first part of this bachelor thesis, radon adsorption in presence of xenon was analyzed for different adsorbent samples, to find the best suited material for the radon removal system. In total one metal organic framework and two zeolites were tested.

The second part of the thesis describes measurements of xenon adsorption isotherms on an activated carbon sample at different temperatures.

These measurements should help to answer questions concerning the amount and type of adsorbent required to operate successfully the radon removal system planned for the XENON1T experiment.

Übersicht

Bei dem Versuch dunkle Materie direkt nachzuweisen spielen flüssige-Edelgas-Detektoren eine führende Rolle. Speziell Xenon eignet sich wegen seiner hohen Masse und geringen Eigenaktivität sehr gut als Detektionsmaterial und wird im XENON-Projekt verwendet. Um Untergrundsignale weiter zu reduzieren, soll in der nächsten Stufe des Projekts, dem XENON1T-Detektor, ein auf Adsorption basierendes, dynamisches System zur Reinigung des Xenons von Radon verwendet werden. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt eine Aktivkohle, ein Metall-organisches Gerüst und zwei Zeolithe bezüglich ihrer Radon- und Xenon-Adsorptionseigenschaften untersucht.

Zum einen wurden Messungen der gleichzeitigen Adsorption von Radon und Xenon durchgeführt, da für die Funktion des Reinigungssystem eine im Vergleich zu Xenon erhöhte Radon-Adsorption nötig ist. Zum anderen wurden Xenon-Adsorptions-Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen.

Diese Messungen sollen helfen, Fragestellungen zum XENON1T Reinigungssystem bezüglich der Adsorbens-Masse, der Effizienz des Prinzips, oder auch dem Mehraufwand von Xenon zu beantworten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Dunkle Materie	1
1.2	Das XENON-Projekt	3
1.2.1	Detektorprinzip	3
1.2.2	Das Untergrundproblem	5
2	Theorie und experimentelle Grundlagen	7
2.1	Zerfall von ^{222}Rn	7
2.2	Adsorption von Gasen	9
2.2.1	Begriffe und Definitionen	9
2.2.2	Verwendete Adsorbentien	10
2.2.3	Adsorptions-Isotherme	11
2.2.4	Adsorption eines Radon-Xenon Gemisches	15
3	Messaufbauten und Messablauf	17
3.1	Xenon-Adsorptions-Isotherme	17
3.1.1	Versuchsaufbau	17
3.1.2	Messvorgang und Vorgehensweise bei der Auswertung . . .	22
3.2	Experiment zur Radon-Xenon-Adsorption	23
3.2.1	Versuchsaufbau	23
3.2.2	Messvorgang und Vorgehensweise bei der Auswertung . . .	27
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Xenon-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen	31
4.2	Vergleich verschiedener Adsorbentien bezüglich Radon- und Xenon- Adsorption	35
4.3	Untersuchung des zeitlichen Verlaufs	39
5	Zusammenfassung und Fazit	49

1 Einleitung

Eines der großen Rätsel der Kosmologie ist die Dunkle Materie. Inzwischen gilt es als unzweifelhaft, dass es eine solche für uns unsichtbare Komponente der Materie gibt, allerdings konnte sie bislang nicht direkt nachgewiesen werden. Dies ist eine der großen Herausforderungen der Teilchenphysik und wird in vielen Projekten weltweit vorangetrieben. Einige der besten Ergebnisse bezüglich des direkten Nachweises liefern Detektoren aus flüssigen Edelgasen, darunter der XENON100-Detektor. Zur Detektion von dunkler Materie ist es unumgänglich die Untergrundeignisse auf ein Minimum zu reduzieren und für höchste Reinheit im Detektor zu sorgen. Dies betrifft auch das Detektions-Material an sich, das zum Beispiel von radioaktiven Edelgasen gereinigt werden muss. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist über den Weg der Adsorption an porösen Materialien, welcher in dieser Arbeit für den Fall der Radon-Kontamination behandelt wird. Nach einer Einführung, in der das XENON-Projekt vorgestellt und die Adsorption als physikalischer Effekt erklärt wird, werden zwei Versuchsaufbauten zur Vermessung der Adsorptions-Eigenschaften verschiedener Adsorbentien vorgestellt und die damit erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Insgesamt werden vier verschiedene Materialien auf ihre Eigenschaften als Adsorbens für Radon und Xenon untersucht.

1.1 Dunkle Materie

Seit der Schweizer Astronom Fritz Zwicky 1933 aufgrund seiner Beobachtungen eines Galaxienhaufens (Coma-Haufen) zum ersten Mal die Existenz dunkler Materie postulierte [1], gab es immer wieder neue Hinweise auf diese Art von Materie, der immerhin etwa 27% der Gesamtenergie des Universums ausmacht. Der Anteil der baryonischen Materie liegt lediglich bei etwa 5% [2]. Ein sehr anschaulicher Hinweis auf die Existenz von dunkler Materie sind die Rotationskurven von Spiralgalaxien wie zum Beispiel die in Abbildung 1.1 gezeigte. Unter alleiniger Berücksichtigung der leuchtenden Materie würde man eine mit zunehmendem Abstand vom Zentrum

1 Einleitung

abfallende Verteilung der Rotationsgeschwindigkeiten erwarten. Beobachtet wird jedoch überwiegend eine weitreichende flache Rotationskurve. Dies lässt sich durch zusätzliche Dunkle Materie erklären, die auch noch weit entfernt vom Zentrum der Galaxie vorhanden ist.

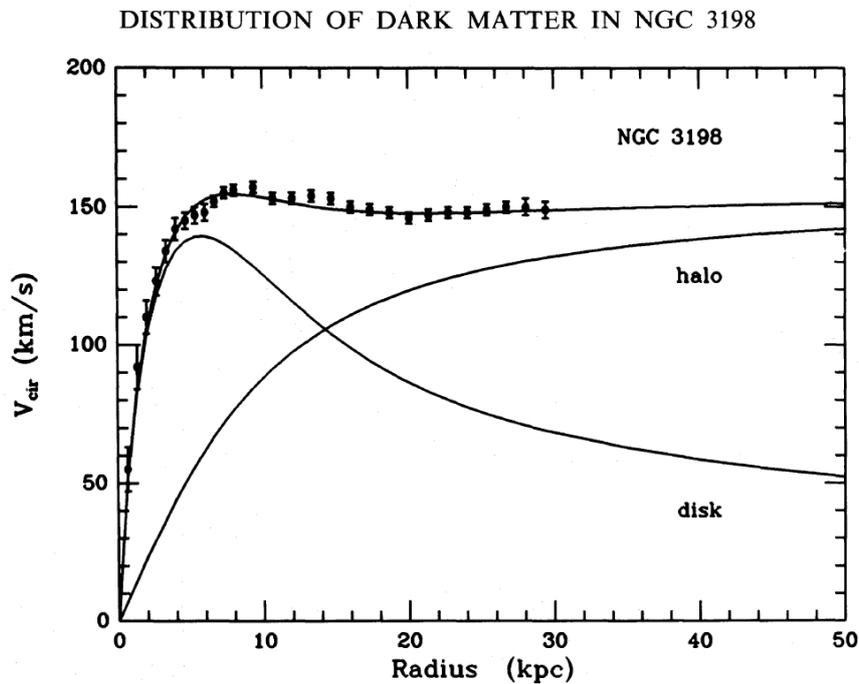


Fig. 1.1: Rotationskurve der Galaxie NGC 3198 und deren Zusammensetzung aus den Teilen, die aus der baryonischen Scheibe beziehungsweise dem Dunkle-Materie Halo hervorgehen. Quelle: [3]

Kandidaten für Dunkle Materie müssen viele Bedingungen erfüllen. Zum einen dürfen sie nicht mit Photonen interagieren, da man sonst Dunkle Materie durch Licht-Absorption oder Emission beobachten könnte. Zum anderen muss auch die Wechselwirkung zwischen baryonischer und dunkler Materie sowie die Wechselwirkung mit sich selbst sehr schwach sein. Neutrinos wären die einzigen Teilchen im Standardmodell, die diesen Eigenschaften nahe kommen; allerdings gibt es zu wenig von ihnen, um die postulierte Masse der dunklen Materie zu erklären. Ein vielversprechender Kandidat für die Dunkle Materie sind sogenannte Weakly Interacting Massive Particles, kurz WIMPs. Da das XENON-Projekt solche WIMPs detektieren will, sind sie die für diese Arbeit relevanten Kandidaten. Es gibt z.B. einige supersymmetrische Erweiterungen des Standardmodells, die solche stabilen WIMPs vorhersagen. Diese Teilchen interagieren nur über schwache Wechselwirkung und

Gravitation; erwartet werden Massen im Bereich von $10 \text{ GeV}/c^2$ bis $10 \text{ TeV}/c^2$ [4]. Falls diese WIMPs existieren, sind sie überall in der Milchstraße zu finden und da die Erde um das galaktische Zentrum rotiert, sollte man auf der Erde den dadurch entstehenden "WIMP-Wind" nachweisen können. Das XENON-Projekt hat dies zum Ziel und versucht die Streuung der WIMPs an Xenon-Kernen nachzuweisen.

1.2 Das XENON-Projekt

Dem Namen entsprechend versucht die XENON-Kollaboration Dunkle Materie mit flüssigem Xenon (LXe) als Detektions-Material nachzuweisen. Auf Grund des geringen Wirkungsquerschnitts für elastische Stöße von WIMPs mit baryonischer Materie müssen Untergrundsignale so weit wie möglich reduziert werden. Ein erster Schritt dazu ist der Standort des XENON100-Detektors im Gran Sasso Untergrundlabor in Italien. Auf weitere Strategien zur Untergrundminimierung wird später weiter eingegangen. Die erste Stufe des XENON-Projekts war der XENON10-Detektor, der mit circa zehn Kilogramm Xenon ausgestattet war. Der aktuelle Detektor (XENON100) hat schon das ungefähr zehnfache an Detektions-Material und eine weitere Größenordnung ist in Form des XENON1T-Detektors geplant. Mit Hilfe des XENON100-Detektors wurde ein oberes Limit für den WIMP-Nukleon-Wirkungsquerschnitt von $2 \times 10^{-44} \text{ cm}^2$ bei einer Wimpmasse von $55 \text{ GeV}/c^2$ [5] gefunden. Mit dem XENON1T-Detektor soll dann eine um zwei Größenordnungen gesteigerte Sensitivität erreicht werden [6].

1.2.1 Detektorprinzip

Der XENON100 Detektor, wie er in Abbildung 1.2 dargestellt ist, besitzt eine zylindrische Form mit einem Durchmesser und einer Höhe von circa 30 cm [7]. Der überwiegende Teil ist mit LXe gefüllt, nur oben gibt es eine schmale Gasphase. An der oberen und an der unteren Seite befinden sich Photomultiplier-Anordnungen und über die gesamte Höhe erstreckt sich ein elektrisches Feld. Bei der elastischen Streuung von WIMPs an Atomkernen des LXe kann die abgegebene Energie zu zwei verschiedenen messbaren Signalen führen. Zum einen kommt es zur Ionisation, bei der Elektronen frei werden, die detektiert werden können. Zum anderen kann es zu Szintillation kommen, bei der die angeregten Atome die Energie in Form von Photonen wieder abgeben. Der XENON-Detektor nutzt beide Signale, um eine 3D

1 Einleitung

Information über den Ort der Streuung zu erhalten.

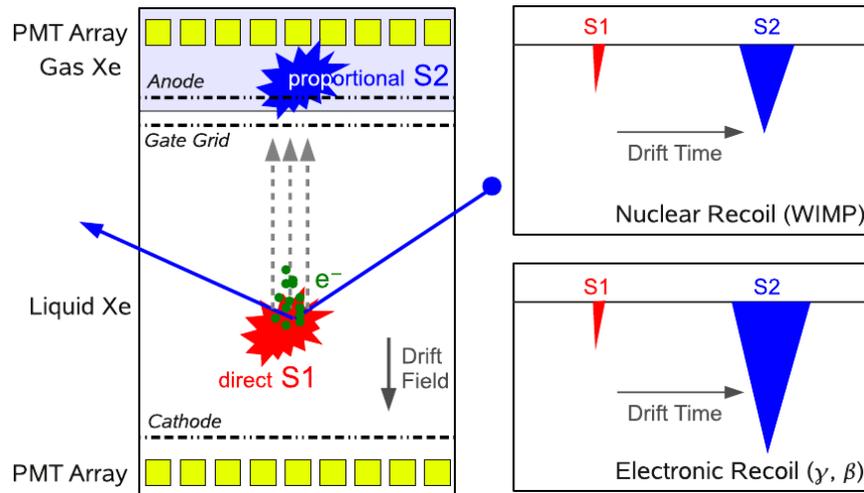


Fig. 1.2: Links: Detektorprinzip mit dem primären Signal durch Szintillation (S1) und dem sekundären Signal durch die frei gewordenen Elektronen (S2). Rechts: Bei elektromagnetischer Streuung ist das S2 Signal im Verhältnis zum S1 Signal deutlich stärker als bei Streuung an Kernen. Quelle: [8]

Die Szintillations-Photonen werden direkt mit den PMTs, die sich an der Ober- und Unterseite des Detektors befinden, detektiert (Signal S1). Die durch Ionisation frei werdenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld nach oben in die Gasphase transportiert, in der sie durch die Beschleunigung durch ein weiteres elektrisches Feld sogenanntes proportionales Szintillations-Licht erzeugen (Signal S2). Aus der Verteilung des S2-Signals über die PMTs kann die X-Y-Position und aus der Zeitdifferenz zwischen den beiden Signalen die Z-Position des Ortes der Streuung bestimmt werden. Diese Information ist die Voraussetzung dafür, dass das Detektions-Material selbst zur eigenen Abschirmung genutzt werden kann. Diese Selbstabschirmung erlaubt es, Ereignisse, die am Rand des Detektorvolumens beobachtet werden, gesondert zu betrachten. Dadurch wird ein großer Teil der von außen kommenden Untergrundereignisse herausgefiltert, da diese zumeist schon am Rand des Detektors stattfinden.

Ein weiterer Schritt zur Untergrundreduktion besteht darin, aus dem Verhältnis der Energien der Signale S1 und S2 zwischen Streuung an Elektronen und Streuung an Kernen zu unterscheiden. Bei der Streuung an Elektronen, zum Beispiel durch Gammastrahlung, erhält man ein im Vergleich zum S1-Signal deutlich größeres S2-Signal als bei Streuung am Atomkern.

Das Detektions-Material Xenon

In dem aktuellen Detektor, dem XENON100-Detektor, wird etwa 60 Kilogramm flüssiges Xenon (LXe) als aktives Material benutzt, das von weiteren 100 Kilogramm LXe umgeben ist. Xenon eignet sich aus vielen Gründen als Detektions-Material. Es ist sehr dicht ($\rho \sim 3 \text{ g/cm}^3$) und hat eine hohe Massenzahl, wodurch der Wirkungsquerschnitt der WIMPs erhöht wird ($\sigma \propto A^2$ [9]). Ein weiterer positiver Aspekt ist die hohe Anzahl an stabilen Isotopen und das Fehlen von langlebigen radioaktiven Isotopen, wodurch das Detektions-Material selbst keinen Untergrund erzeugt.

Eine wichtige Eigenschaft eines Detektions-Materials ist seine Fähigkeit, die aufgenommene Energie in Signale umzuwandeln, die man von außen detektieren kann. Dabei spielen in dem Fall des XENON-Detektors zwei Aspekte eine Rolle: Zum einen muss das Detektions-Material ein effektiver Szintillator sein und zum anderen müssen frei gewordene Elektronen sich gut durch das Material bewegen lassen, damit sie am Rand des Detektors nachweisbar sind. Flüssiges Xenon weist eine hohe Mobilität für Elektronen auf und ist mit einer Photonenausbeute von 45 Photonen/keV [7] ein sehr effektiver Szintillator. Damit diese Eigenschaften des Xenons zum tragen kommen, muss man es so rein wie möglich halten. Vor allem stark elektronegative Gase, wie zum Beispiel O_2 fangen Elektronen ab und verringern dadurch deren Mobilität. Deswegen gibt es einen ständigen Reinigungskreislauf durch den das Xenon gepumpt wird. Zentrales Element hierfür ist ein Getter, der Verunreinigungen entfernt.

1.2.2 Das Untergrundproblem

Neben dem im vorherigen Abschnitt schon angesprochenen Untergrund durch externe Strahlung und Teilchen existiert eine weitere Untergrund-Komponente, die reduziert werden muss. Dabei handelt es sich um die radioaktiven Edelgase Krypton-85 und Radon-222, die im Xenon enthalten sind. Ein Unterschied dieses intrinsischen Untergrunds im Vergleich zu den externen Untergrundquellen ist, dass er nicht durch ein größeres Detektorvolumen verringern werden kann, da er proportional zu diesem ansteigt. Die Schwierigkeit bei der Reinigung des Xenons von den radioaktiven Edelgasisotopen ist, dass Edelgase sehr ähnliche chemische Eigenschaften haben und deswegen schwer getrennt werden können. Gängige Methoden sind Destillation oder die Adsorption an einem porösen Material. Im Fall von Krypton wird beim XENON100-Detektor eine Destillationssäule benutzt und ein Kryptonan-

1 Einleitung

teil von circa 20 ppt während der letzten Dunkle-Materie-Messungen erreicht[10]. Damit liegt der durch diesen Zerfall erzeugte Untergrund deutlich unter dem sonstigen Elektronen-Untergrund. Das Krypton muss nur einmal vor dem Einfüllen des Xenons in den Detektor entfernt werden, da keine natürliche Kryptonquelle innerhalb des Detektors vorhanden ist. Bei Radon ist dies nicht der Fall, weswegen eine Online-Reinigung notwendig wird.

Reinigung des Xenons von Radon

Obwohl bei den Materialien für den Detektor auf höchstmögliche Reinheit geachtet wird, emanieren¹ diese trotzdem weiterhin ²²²Rn in den Xenon-Kreislauf. Dieses Radon-Isotop besitzt eine Halbwertszeit von 3.8 Tagen und kann somit das gesamte Detektorvolumen kontaminieren. Bei XENON100 wurde noch kein Reinigungssystem verwendet, aber für XENON1T wird ein solches System nötig sein. Im Fall von Radon ist, anders als bei Krypton, für welches wie bei XENON100 Destillation verwendet wird, eine Reinigung durch Adsorption (siehe Abschnitt 2.2) geplant.

Die Idee soll im Folgenden genauer beschrieben werden: Hinter den Getter werden eine oder mehrere Säulen, gefüllt mit beispielsweise Aktivkohle, in den Kreislauf geschaltet. Das Xenon wird ständig durch das Adsorbens gepumpt und wird dabei, ebenso wie das enthaltene Radon, von diesem adsorbiert. Dadurch benötigt es eine bestimmte Zeit um das Adsorbens zu durchqueren. Radon wird stärker adsorbiert als Xenon (siehe Unterabschnitt 2.2.4) und braucht somit deutlich länger als Xenon. Die Adsorbens-Säule muss so ausgelegt werden, dass das Radon mehrere Halbwertszeiten in ihr verbringt und somit zum großen Teil zerfällt bevor es austritt.

Um zu vermeiden, dass Radon bereits im Detektor zerfällt, muss das Xenon im Detektorvolumen in weniger als den oben erwähnten 3.8 Tagen Halbwertszeit einmal komplett ausgetauscht werden. Dies führt zu hohen benötigten Zirkulationsflüssen bis über 100 slpm². Um diese hohen Flüsse aufrecht erhalten zu können, sind entsprechend große Adsorptions-Säulen zu benutzen, was aber auch dazu führt, dass viel Xenon in diesen gehalten wird und somit insgesamt mehr Xenon im Kreislauf vorhanden sein muss. Da Xenon sehr teuer ist, ist dies also ein weiterer Grund, ein Adsorbens zu finden, dessen Adsorptionsvermögen für Radon deutlich höher als das für Xenon ist.

¹Radon entsteht als Zerfallsprodukt des in den Detektormaterialien enthaltenen Radiums und wird in das umgebende Gas/die umgebende Flüssigkeit abgegeben. Dies bezeichnet man als Emanation.

²SLPM = Standard-Liter pro Minute

2 Theorie und experimentelle Grundlagen

2.1 Zerfall von ^{222}Rn

^{222}Rn ist ein Produkt der natürlichen Zerfallskette von ^{238}U , welche mit dem stabilen Element ^{206}Pb endet. Die Zerfallskette ist in Abbildung 2.1 zu sehen; es treten Betazerfälle und Alphaerfälle auf.

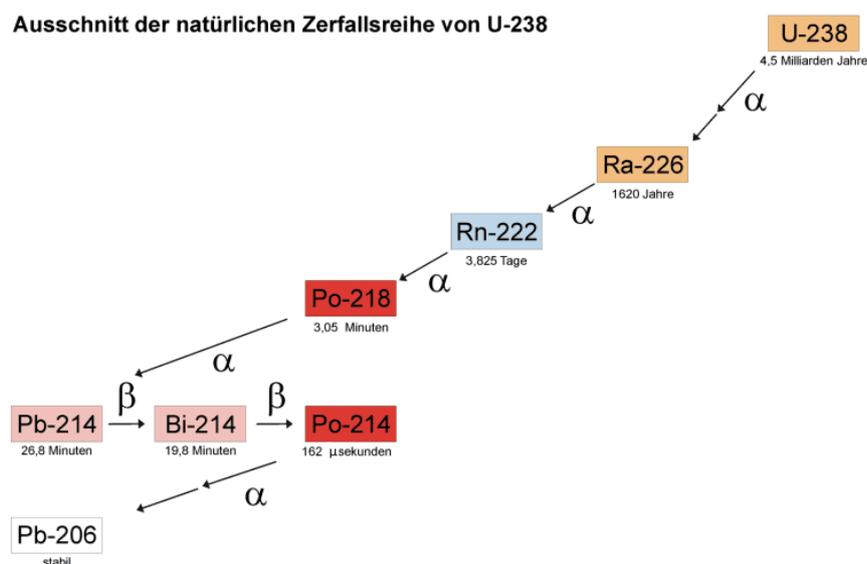


Fig. 2.1: Zerfallsreihe von ^{238}U . Es werden nur die dominanten (d.h. die wahrscheinlichsten) Übergänge dargestellt. Quelle:[11]

Wenn man nun, wie es für diese Arbeit getan wurde, die Aktivität eines Radon-Xenon-Gemisches messen will, ist zu beachten, dass je nach Detektor nicht nur die Zerfälle von Radon, sondern auch die der Tochter- und Enkel-Nuklide detektiert werden. Hierfür wird eine Lucas-Zelle[12] verwendet (siehe Unterabschnitt 3.2.1), welche Alpha-Zerfälle detektiert und damit auch für Teile der Zerfallsprodukte von ^{222}Rn sensitiv ist. Deshalb sollen hier kurz die entsprechenden Differentialgleichun-

gen aufgestellt und der erwartete Verlauf einer solchen Aktivitätsmessung betrachtet werden. Wird eine Zerfallskette $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ mit den dazugehörigen Zerfallskonstanten $\lambda_a \dots \lambda_d$ betrachtet, resultieren daraus folgende Differentialgleichungen für die Anzahl der jeweiligen Elemente:

$$\frac{dN_A}{dt} = -\lambda_a N_A \quad (2.1)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_a N_A - \lambda_b N_B \quad (2.2)$$

⋮

$$\frac{dN_E}{dt} = \lambda_d N_D - \lambda_e N_E$$

$$\frac{dN_F}{dt} = \lambda_e N_E . \quad (2.3)$$

Gleichung 2.1 ist das bekannte Zerfallsgesetz. Die restlichen Differentialgleichungen ergeben sich aus eben diesem für das jeweilige Element und dem Zerfallsgesetz des Mutter-Nuklids. Wird nun die Anfangszahl der Elemente B bis F auf Null und die Anfangszahl des Elements A auf N_A^0 gesetzt, sind die Differentialgleichungen geschlossen lösbar. Diese Anfangsbedingungen beschreiben den späteren Messvorgang, bei dem Radon zum Zeitpunkt Null in die Lucas-Zelle gebracht wird. Man erhält die zeitabhängigen Größen $N_A(t) \dots N_F(t)$. Da später nur die Alphazerfälle nachweisbar sind, gilt also für die dann gemessenen Zerfallsraten (Elemente A,B,E zerfallen unter Alphazerfall):

$$A(t) = \lambda_a N_A(t) + \lambda_b N_B(t) + \lambda_e N_E(t) . \quad (2.4)$$

Werden die Lösungen [13] für $N_A(t), N_B(t), N_E(t)$ eingesetzt, erhält man:

$$A(t) = A_a^0 e^{-\lambda_a t} + A_a^0 \left(\frac{\lambda_b}{\lambda_b - \lambda_a} \right) (e^{-\lambda_a t} - e^{-\lambda_b t}) + A_a^0 \lambda_b \lambda_c \lambda_d \lambda_e C(t) , \quad (2.5)$$

$$(2.6)$$

wobei

$$C(t) = \frac{e^{-\lambda_a t}}{(\lambda_b - \lambda_a)(\lambda_c - \lambda_a)(\lambda_d - \lambda_a)(\lambda_e - \lambda_a)} + \frac{e^{-\lambda_b t}}{(\lambda_a - \lambda_b)(\lambda_c - \lambda_b)(\lambda_d - \lambda_b)(\lambda_e - \lambda_b)} + \frac{e^{-\lambda_c t}}{(\lambda_a - \lambda_c)(\lambda_b - \lambda_c)(\lambda_d - \lambda_c)(\lambda_e - \lambda_c)} + \frac{e^{-\lambda_d t}}{(\lambda_a - \lambda_d)(\lambda_b - \lambda_d)(\lambda_c - \lambda_d)(\lambda_e - \lambda_d)} + \frac{e^{-\lambda_e t}}{(\lambda_a - \lambda_e)(\lambda_b - \lambda_e)(\lambda_c - \lambda_e)(\lambda_d - \lambda_e)}.$$

Die Elemente A bis E und die dazugehörigen Zerfallskonstanten entsprechen der ^{238}U Zerfallskette von ^{222}Rn bis ^{214}Po . A_a^0 ist die Anfangsaktivität des ^{222}Rn . Diese Funktion wird später an die gemessenen Zerfälle pro Minute gefittet, um damit die Aktivität A_{Rn}^0 zu bestimmen.

2.2 Adsorption von Gasen

Wie bereits in dem Kapitel über das XENON-Projekt erwähnt, wird Adsorption an porösen Materialien zur Trennung und Filterung von Gasen benutzt. In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen und einige solche porösen Materialien kurz vorgestellt werden.

2.2.1 Begriffe und Definitionen

Unter *Adsorption* versteht man die Anlagerung eines Gases oder einer Flüssigkeit an die Oberfläche eines Feststoffs. Den Festkörper nennt man dabei *Adsorbens*, die angelagerten Atome/Moleküle *Adsorbat* und die freie Gas-oder Flüssigkeitsmenge *Adsorptiv*. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei Arten der Adsorption. Zum einen die *Chemisorption* und zum anderen die *Physisorption*. Bei der Chemisorption werden die Adsorbat-Teilchen durch chemische Bindungen an das Adsorbens gebunden, während dies bei Physisorption durch elektrostatische und Van-der-Waals-Kräfte geschieht. Der entgegengesetzte Prozess zur Adsorption ist die *Desorption*, die die Ablösung des Adsorbats von dem Adsorbens bezeichnet. Bei Physisorption ist dies immer möglich, bei Chemisorption kann die chemische Bindung in manchen Fällen nicht gelöst werden. Ein weiterer Unterschied zwischen Physi-und Chemisorption ist das Auftreten von *Adsorption in mehreren Lagen* bei der Physisorption. Bei chemischen Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat ist dies nicht möglich.

Als Adsorbens benutzt man für gewöhnlich Materialien mit vielen Poren und mit

dem sie durch Hitze aufgebrochen werden und sich neue Poren bilden. Diese Poren kommen in vielen verschiedenen Größen vor und ergeben insgesamt eine Oberfläche bis zu 2500 m² pro Gramm Aktivkohle. Die Vorstellung bezüglich der Verteilung auf verschiedene Porengrößen ist, dass die großen Poren zum Transport in innere Bereiche der Aktivkohle dienen können und somit auch weit innenliegende Mikroporen zugänglich gemacht werden. Die unpolare Oberfläche der Kohlenstoffstruktur sorgt zudem dafür, dass unpolare Atome - wie die untersuchten Edelgasatome - genauso gut adsorbiert werden wie polare Moleküle wie zum Beispiel Wasser.

Zeolithe[15][16] sind kristalline Alumosilikate, die natürlich vorkommen, aber auch synthetisiert werden können. Es gibt viele verschiedene Arten und Gruppen, die aber alle aus den Grundbausteinen SiO₄, AlO₄ sowie Alkali- und Erdalkalimetallen aufgebaut sind. Durch das Verhältnis von Al zu Si kann man die Adsorptionsfähigkeit für polare Moleküle verändern und durch verschiedene Gitterstrukturen und Kationen die Porengröße zwischen drei Å und zehn Å variieren. Durch die kristalline Struktur sind alle Poren gleich groß und theoretisch kann damit eine hohe Selektivität bei der Adsorption erreicht werden. Zeolithe werden daher auch Molekularsiebe genannt.

Metall-organische Gerüste[17] (Englisch: metal organic frameworks, MOFs) sind sehr poröse Gitterstrukturen, die aus Metallionen als Knoten und organischen Molekülen, den sogenannten Linkern, die diese verbinden, aufgebaut sind. Es ist möglich, viele verschiedene Metalle und Linker zu kombinieren, so dass eine große Vielfalt an Eigenschaften erreicht werden kann. Ihr Anwendungsgebiet ist dementsprechend groß und umfasst zum Beispiel Gasspeicherung, Gastrennung und den Einsatz als Katalysator. Für das hier durchgeführte Experiment wurde ein MOF mit Kupferionen und 1,3,5-benzenetricarboxylate (BTC) als organischer Linker benutzt, um Radon und Xenon zu adsorbieren.

In Tabelle 2.1 sind die später untersuchten Adsorbenzen aufgelistet. Zu den Molekularsieben wurden allerdings kaum Angaben gefunden.

2.2.3 Adsorptions-Isotherme

Betrachtet man ein Gas, das auf einen Festkörper adsorbiert, dann ist die adsorbierte Menge eine Funktion der Temperatur und des Drucks des noch freien Gases.

$$\nu = f(T, P) \quad (2.7)$$

	M.s. 5 Å	M.s. 10 Å	MOF	Aktivkohle
	Metall- Aluminosilikat	Metall- Aluminosilikat	Cu ₃ (BTC) ₂	-
Hersteller	Roth	Roth	-	Blücher
Produkt Nr.	8475.2	8483.2	-	100050
Ø Porengr. [Å]	5	10	-	18.7
Oberfl. [m ² /g]	-	-	1507	1361

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Daten der Adsorbentien. Neben den Herstellern und Produktbezeichnungen sind die durchschnittliche Porengröße und die Oberfläche angegeben [17], [18]. Die Oberflächen wurden mit der multi Point BET Methode [19] bestimmt.

Bei fester Temperatur wird ν zu $\nu(P)$ und man spricht von einer Adsorptions-Isotherme. Diese kann man abhängig von ihrem Verlauf in verschiedene Typen unterteilen. In Abbildung 2.3 ist diese Einteilung dargestellt. Typ 1 ist die am häufigsten beobachtete Isotherme. Sie tritt bei mikroporösen Adsorbentien wie Aktivkohle oder den Zeolithen auf und weist eine obere Schranke auf. Isothermen des Typs 2 sind typisch für Adsorption auf einer unporösen Oberfläche oder in Makroporen und weisen keine obere Schranke auf. Typ 3 tritt bei stark attraktiven Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf. Bei Adsorbentien mit vielen Mesoporen sind Isothermen vom Typ 4 zu beobachten. Der Verlauf ist anfänglich wie bei Typ 2, geht aber dann in Sättigung, wenn die Poren gefüllt sind. Zusätzlich kann durch die Kondensation in den Poren Hysterese auftreten. Typ 5 ist eine Mischung aus den Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen von Typ 3 und den - bei hohen Drücken gefüllten - Mesoporen von Typ 4. Der stufenförmige Verlauf von Typ 6 Isothermen wird bei - nach und nach eintretender - Adsorption in mehreren Schichten auf einer unporösen Oberfläche beobachtet. Einteilung und Beschreibung nach [20].

Langmuir Isotherme

Ein einfaches, aber sehr nützliches Modell für die Adsorption in einer Schicht wurde von Langmuir vorgeschlagen[22]. Dazu werden folgende Annahmen getroffen:

1. Es gibt genau definierte, unbewegliche Stellen am Adsorbens an die Atome oder Moleküle gebunden werden können.

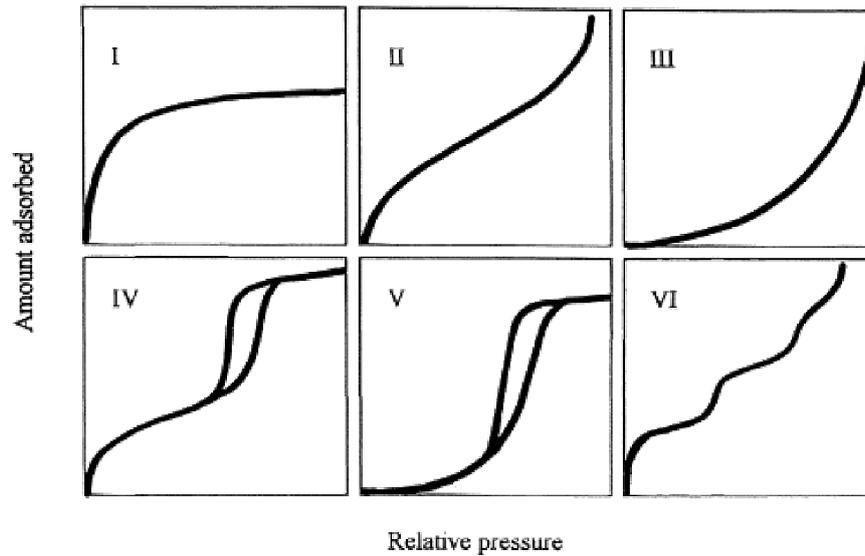


Fig. 2.3: Einteilung der Isothermen in 6 verschiedene Typen, die man beobachten kann. Quelle: [21].

2. Jeder dieser Plätze kann höchstens ein Atom oder Molekül an sich binden.
3. Die Bindungsenergie ist für alle Plätze gleich.

Mit diesen Annahmen kann man eine einfache Ratengleichung aufstellen. Die Adsorptionsrate R^{ad} ist proportional zur Frequenz der Kollisionen des Gases mit der Oberfläche f , der Adsorptionswahrscheinlichkeit α und zum Anteil noch freier Plätze. Die Desorptionsrate R^{de} ist hingegen durch den Anteil besetzter Plätze θ , dem Boltzmannfaktor $e^{-Q/RT}$ und einer Ratenkonstante β gegeben [15]. Q ist dabei die pro Mol Adsorbat durch die Adsorption frei werdende Energie

$$R^{ad} = f\alpha(1 - \theta) , \quad (2.8)$$

$$R^{de} = \beta e^{-Q/RT} \theta . \quad (2.9)$$

Die Kollisionsrate f lässt sich aus der kinetischen Energie von Gasteilchen bestimmen und ist temperatur- und druckabhängig:

$$f = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} . \quad (2.10)$$

m ist die Masse der Gasteilchen und k die Boltzmann-Konstante. Im Gleichgewicht sind die beiden Raten gleich und man erhält:

$$\theta = \frac{C_L p}{1 + C_L p}, \quad (2.11)$$

$$\text{mit } C_L = \frac{\alpha}{\beta(2\pi m k T)^{1/2}} e^{Q/RT}. \quad (2.12)$$

C_L ist die Langmuir-Konstante und Gleichung 2.11 ist die sogenannte *Langmuir Isotherme*. Um nun die absolut adsorbierte Gasmenge zu erhalten, führt man einen weiteren Parameter n_∞ ein, der die maximal adsorbierte Gasmenge darstellt. Man erhält dann für die adsorbierte Gasmenge n_{ad} :

$$n_{ad} = \frac{n_\infty C_L p}{1 + C_L p}. \quad (2.13)$$

Im Grenzfall kleiner Drücke erhält man einen linearen Verlauf, welcher als *Henry-Gesetz* bekannt ist:

$$n_{ad} = n_\infty C_L p = H p. \quad (2.14)$$

H wird die Henry-Konstante genannt und hat die Einheit $[\frac{\text{mol}}{\text{Pa}}]$. In dieser Arbeit wird jedoch immer auf die Adsorbens-Masse normiert und somit H in der Einheit $[\frac{\text{mol}}{\text{kgPa}}]$ angegeben.

Neben der Langmuir-Isotherme, die hier auch für die Auswertung der Adsorptions-Messungen benutzt wird, gibt es zahlreiche weitere Isothermen, von denen hier zwei kurz vorgestellt werden.

Freundlich Isotherme

Eine empirische Isotherme ist die *Freundlich Isotherme* [15]:

$$n_{ad} = C_F p^{1/n}. \quad (2.15)$$

C_F und n sind dabei Modellparameter, eine obere Schranke wie bei der Langmuir Isotherme gibt es hier nicht. Man kann diese Isotherme auch mit theoretischen Überlegungen motivieren. Nimmt man an, dass die Adsorptionsplätze nicht alle dieselbe Bindungsenergie besitzen, sondern diese mit einer exponentiell abfallenden Verteilung beschrieben werden kann, erhält man durch Integrieren über alle Bindungsenergien und unter Benutzung der Langmuir Isotherme für die einzelnen Bindungsenergien

ergien Gleichung 2.15.

Langmuir-Freundlich Isotherme

Wenn man die beiden zuerst genannten Isothermen miteinander verknüpft, erhält man die *Langmuir-Freundlich Isotherme* [15]

$$n_{ad} = \frac{n_{\infty} C_{LF} p^{1/n}}{1 + C_{LF} p^{1/n}}, \quad (2.16)$$

mit dem neuen Parameter C_{LF} analog zu C_L bei dem Langmuir-Modell. Der Exponent $1/n$ ergibt sich beispielsweise, wenn man eine Adsorptionsrate beziehungsweise Desorptionsrate proportional zu $\theta^{1/n}$ beziehungsweise $(1 - \theta)^{1/n}$ annimmt.

2.2.4 Adsorption eines Radon-Xenon Gemisches

Bei der Reinigung des Xenons für den XENON-Detektor betrachtet man extrem geringe Radonkonzentrationen. Die Aktivität des Radons liegt bei einigen $10 \mu\text{Bq/kg}$ [23]. In dem hier weiter unten vorgestellten Aufbau sind die Radonkonzentration zwar deutlich höher, allerdings immer noch vernachlässigbar verglichen mit Xenon. Auf Grund dieser niedrigen Konzentrationen kann man zum einen bei der Adsorption des Xenons das Radon völlig außer Acht lassen und zum anderen kann man die Adsorption des Radons durch eine lineare Druckabhängigkeit ähnlich dem Henry-Gesetz beschreiben. In Zukunft wird deswegen auch immer H für diese lineare Abhängigkeit benutzt. Trotzdem hat das Xenon natürlich einen Einfluss auf die Radonadsorption und man kann diese nicht unabhängig davon betrachten.

Um zu verstehen, warum man mittels Adsorption Xenon von Radon befreien kann, sollen die beiden Gase nun kurz in Bezug auf Adsorption verglichen werden. Dazu sind in Tabelle 2.2 einige Größen aufgelistet.

Die wichtigste Größe bezüglich Adsorption ist die Polarisierbarkeit. Je leichter ein Atom oder Molekül polarisiert werden kann, desto stärker sind die auftretenden Van-der-Waals-Kräfte und damit desto höher die Adsorptionsenergie. Dies ist der entscheidende Grund warum Radon stärker adsorbiert wird als Xenon. Nach Gleichung 2.12 ist die adsorbierte Menge antiproportional zur Wurzel der Masse der einzelnen Teilchen, wodurch Xenon einen Vorteil bei der Adsorption erhält. Dies ist aber verglichen mit der größeren Adsorptionsenergie, welche exponentiell eingeht, vernachlässigbar. Je nach Adsorbens und dessen Porengrößen, kann auch die Größe der Teilchen einen Einfluss haben. Es ist beispielsweise möglich, dass Teilchen in

	Xenon	Radon
Atommasse [u]	131.3	222
Siedepunkt (1 atm) [K]	165	211
Van-der-Waals-Radius [pm]	216	220
Polarisierbarkeit [\AA^3]	4.0	5.3

Tabelle 2.2: Vergleich von Radon und Xenon bezüglich einiger für Adsorption potentiell wichtiger Größen. Quellen: [24], [25].

Poren der gleichen Größe besonders stark gebunden werden, da sie von allen Seiten gehalten werden. Da Radon etwas größer ist, könnte das je nach Adsorbens die Radon-Desorption begünstigen. Allerdings sind sich Xenon und Radon in dieser Hinsicht so ähnlich, dass dieser Effekt bei den meisten Porengrößen vermutlich vernachlässigt werden kann.

3 Messaufbauten und Messablauf

In dieser Arbeit werden zwei separate Experimente und deren Ergebnisse diskutiert. Zum einen die Messung der Xenon-Adsorptions-Isotherme bei unterschiedlichen Temperaturen und zum anderen ein Experiment zur Adsorption eines Xenon-Radon-Gemisches durch verschiedene Adsorbentien bei Raumtemperatur und konstantem Druck.

3.1 Xenon-Adsorptions-Isotherme

3.1.1 Versuchsaufbau

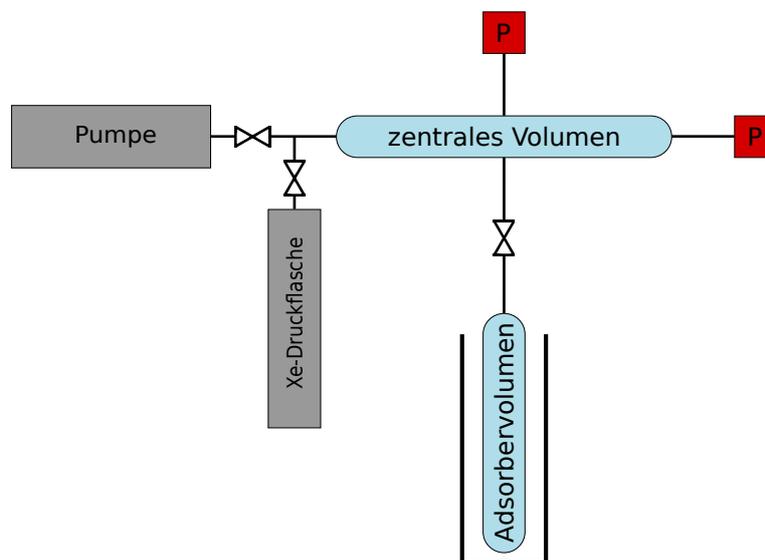


Fig. 3.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Xenonadsorption, mit den beiden Druckmessgeräten, den in Tabelle 3.1 bestimmten Volumina V_{cv} und V_{ad} und der Kühlung für das Adsorbervolumen.

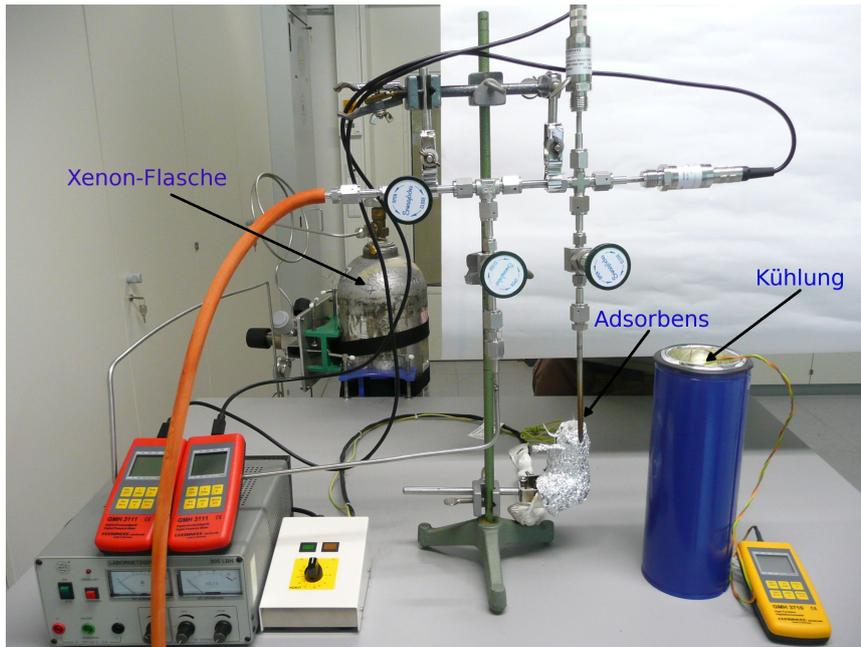


Fig. 3.2: Versuchsaufbau zur Messung der Xenonadsorption. Das beschriftete Gefäß zur Kühlung ist mit Alkohol gefüllt, welcher mit Stickstoff gekühlt wird. Zum Kühlen wird die Adsorbens bis zur ersten Verschraubung darin eingetaucht.

Die Messung der adsorbierten Xenonmenge beruht auf der Messung des Druckabfalls durch die Adsorption. In Abbildung 3.2 ist der dazugehörige Versuchsaufbau dargestellt. Es gibt ein zentrales Volumen V_{cv} , von dem das Xenon in das Adsorbensvolumen V_{ad} expandiert wird. Dort befindet sich das Adsorbens und Teile dieses Volumens werden mit, durch flüssig Stickstoff gekühlten, Alkohol auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Druck wird mit zwei Barometern gemessen, die für verschiedene Druckbereiche konstruiert sind. Eines misst den absoluten Bereich von 0 bis 2.5 bar, das andere misst den relativen Druck von 0 bis 20 bar Überdruck. Mit der Pumpe werden die Volumina abgepumpt und zusammen mit einer Heizung, die anstelle der Kühlung angebracht wird, das Adsorbens ausgeheizt. Das Xenon stammt aus einer Druckflasche, die bis etwa 10 Bar Druck bereitstellt. Um aus dem Druckabfall auf Grund der Adsorption die adsorbierte Gasmenge zu erhalten, ist es nötig die Volumina hinreichend genau zu bestimmen. Für das zentrale Volumen geschah dies durch Expansion von Stickstoff aus einem Volumen bekannter Größe in dieses Volumen. Durch die Messung der jeweiligen Drücke kann dann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes das Volumen bestimmt werden. Dieses so bestimmte Volumen wird dann benutzt, um auf die gleiche Art das Adsorbens-Volumen zu bestimmen.

Entscheidend für die spätere Auswertung der Messdaten ist der Druckabfall bei der

Volumen	V_{cv}	V_{ad}
[ml]	10.88 ± 0.17	3.70 ± 0.16

Tabelle 3.1: Ausgemessene Volumen des Aufbaus zur Messung der Xenon-Adsorption.

Expansion eines Gases aus V_{cv} in V_{ad} . Dieser Druckabfall wird durch das Verhältnis f_V des Drucks nach Expansion, zum Druck vor Expansion beschrieben welches zu $f_V = 0.746 \pm 0.003$ bestimmt wurde. Es gilt $f_V = V_{cv}/(V_{cv} + V_{ad})$, allerdings wurde dieser Faktor direkt gemessen, um den kleinst möglichen Fehler zu erhalten. Die Volumenbestimmungen fanden mit einem leeren Adsorbens-Volumen statt. Allerdings wurde der Faktor f_V auch mit gefüllten Adsorbens-Volumen und Helium auf den gleichen Wert bestimmt. Helium wird in diesem Fall benutzt, da es praktisch nicht adsorbiert wird und somit kein zusätzlicher Druckabfall aufgrund von Adsorption die Volumenmessung verfälscht.

Als Adsorbens wurde die Aktivkohle Blücher Saratech Typ 100050 verwendet, welche einer der vielversprechendsten Kandidaten für das Reinigungssystem des XENON1T-Detektors ist [18]. Es wurde Aktivkohle der Masse $m = (0.0415 \pm 0.0017)$ g in das Adsorbens-Volumen gegeben und mit etwas Glaswolle abgedeckt. Diese sorgt dafür, dass die Aktivkohle-Kugeln beim Abpumpen des Xenons nicht aus dem Adsorbens-Gefäß gelangen.

Da das Kühlen des Großteils des Adsorbens-Volumens ebenfalls ein Abfall des Drucks zur Folge hat, muss ein weiterer Faktor bestimmt werden der dies beschreibt. Dieser Effekt wurde für den gesamten Druck-Messbereich und bei den später untersuchten Temperaturen ausgemessen. Dazu wurden zunächst V_{cv} und V_{ad} mit Xenon auf den Druck p gefüllt und anschließend V_{ad} auf die gewünschte Temperatur gekühlt. Genaueres zur Vorgehensweise bei der Kühlung findet man im nächsten Abschnitt. Nachdem 15 Minuten gekühlt wurde und sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Druck p' gemessen. Der Faktor f_T wurde dann durch $f_T = p'/p$ bestimmt.

In Abbildung 3.3 sind die Messungen für -40°C , sowie deren Mittelwert mit abgeschätztem Fehler dargestellt. Im später verwendeten Druckbereich bis 6 bar wurde ein konstantes Verhalten beobachtet, lediglich der Messwert bei 9.5 bar lässt eine leicht abfallende Tendenz vermuten. Da bei solch hohen Drücken nicht gemessen wurde, ging er nicht in die Mittelwertbildung mit ein. Der angenommene Fehlerbereich ist konservativ geschätzt so dass so gut wie alle relevanten Messdaten eingeschlossen werden. Im Vergleich zum Fehler auf die Masse oder den Druck ist er

3 Messaufbauten und Messablauf

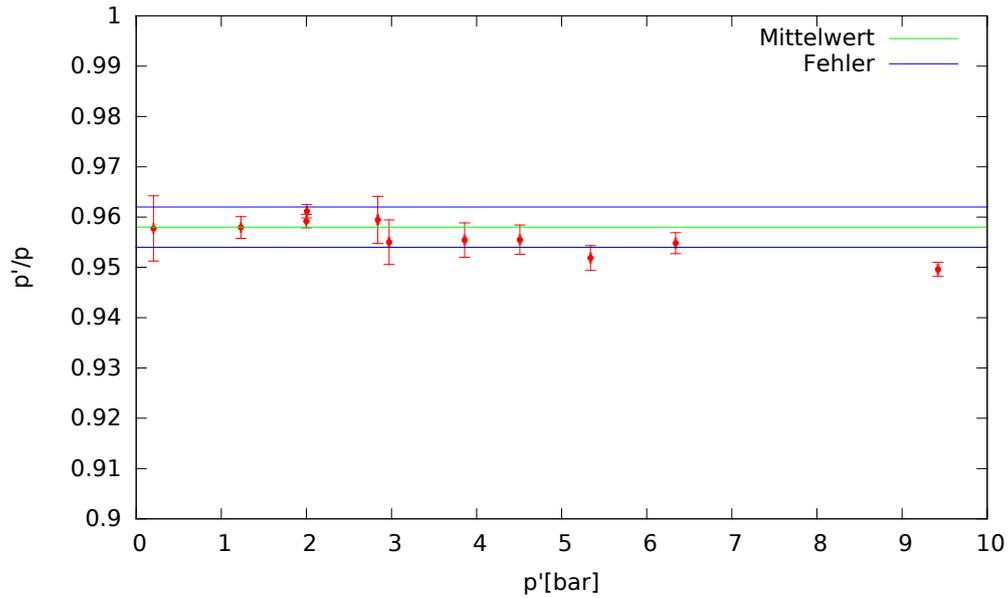


Fig. 3.3: Messungen des Faktors f_T bei $T=-40^\circ\text{C}$. Es wurde mittels eines konstanten Fits der Mittelwert bestimmt und die Fehler wegen möglicher Druckabhängigkeit konservativ abgeschätzt. Auf der x-Achse ist der Druck p' nach dem Kühlen aufgetragen.

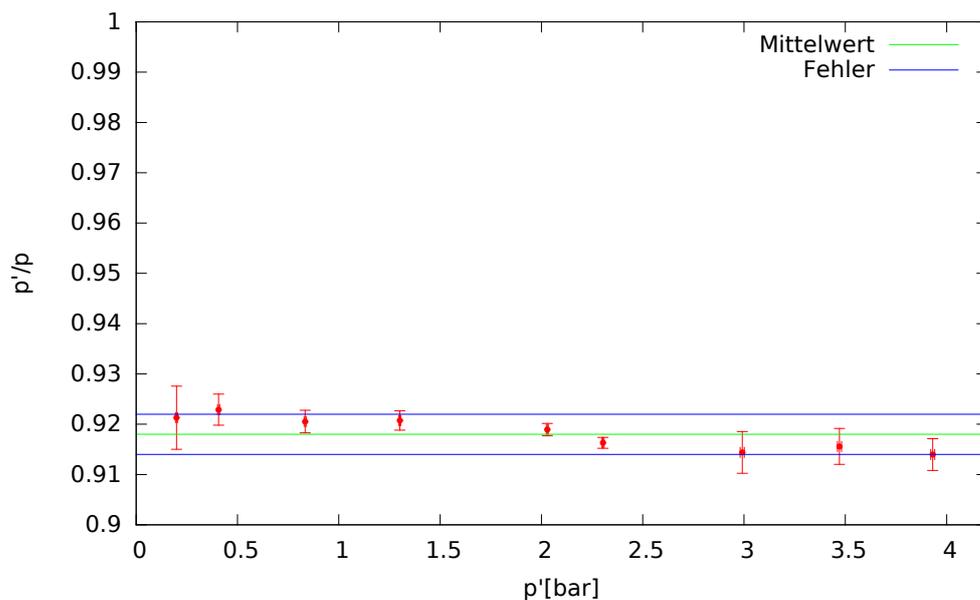


Fig. 3.4: Messungen des Faktors f_T bei $T=-80^\circ\text{C}$. Es wurde mittels eines konstanten Fits der Mittelwert bestimmt und die Fehler wegen möglicher Druckabhängigkeit konservativ abgeschätzt. Auf der x-Achse ist der Druck p' nach dem Kühlen aufgetragen.

trotzdem vernachlässigbar.

Ähnliches gilt für die Messungen bei -80°C , die in Abbildung 3.4 dar-

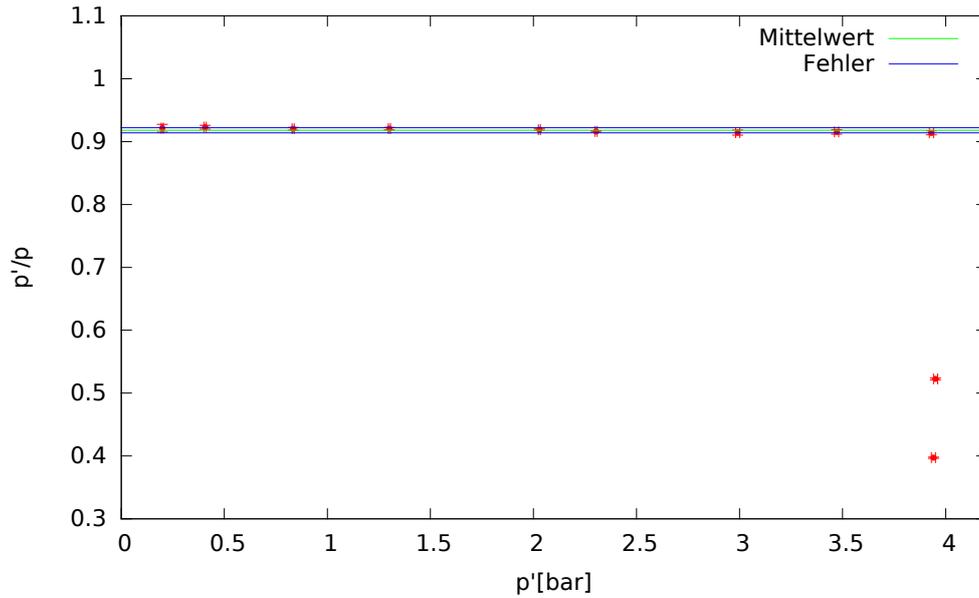


Fig. 3.5: Messungen des Faktors f_T bei $T=-80^\circ\text{C}$ mit Verflüssigung. Es wurde der Mittelwert und der entsprechende Fehler aus Abbildung 3.4 übernommen. Der fast senkrechte Abfall bei etwa 3.9bar entsteht durch Verflüssigung des Xenons.

gestellt sind. Es lässt sich auch eine leicht abfallende Tendenz erkennen, welche allerdings wegen des groß gewählten Fehlers auf den Mittelwert nicht berücksichtigt wird. Bei -80°C waren keine Messungen mit einem Enddruck nach der Kühlung von mehr als etwa 3.9 bar möglich. In Abbildung 3.5 erkennt man, dass auch bei höheren Anfangsdrücken p der Druck bei der Kühlung immer auf diese 3.9 bar fällt. Dies entspricht einem fast senkrechten Abknicken beim Temperaturfaktor. Erklären kann man dieses Verhalten durch die Verflüssigung von Xenon im Adsorbens-Volumen. Dies wurde erwartet und stimmt mit dem in [26] angegebenen Xenon-Dampfdruck bei -80°C von ungefähr 3.9 bar überein.

Die so bestimmten Temperaturfaktoren sind:

Temperatur[$^\circ\text{C}$]	-40	-80
f_T	0.958 ± 0.004	0.918 ± 0.004

Tabelle 3.2: Temperaturfaktoren f_T die den Druckabfall durch das Kühlen auf die gewünschte Adsorptions-Temperatur beschreiben.

3.1.2 Messvorgang und Vorgehensweise bei der Auswertung

Zu Anfang einer Messung muss das Adsorbens ausgeheizt werden, um von noch adsorbierten Gas befreit zu werden. Dies geschieht bei einer Temperatur von etwa 250 °C und unter Vakuum. Messungen haben ergeben, dass eine Heizdauer von einer halben Stunde bereits ausreicht, um das gesamte Gas freizusetzen. Die eigentliche Messung besteht dann aus drei Schritten, in denen man drei Drücke misst. Zunächst wird V_{cv} mit Xenon bis zu einem Druck p_0 gefüllt. Dann wird das Xenon in das ungekühlte Adsorbens-Volumen V_{ad} expandiert und das Adsorptionsgleichgewicht abgewartet. Dies dauert etwa zehn Minuten, nach denen man den Druck p_1 misst. Nun bringt man die Kühlung an und wartet das neue Gleichgewicht ab, was wiederum etwa zehn Minuten dauert und misst den Druck p_3 . Die Kühlung besteht aus einem Gefäß mit Alkohol, das zuvor mit flüssigem Stickstoff auf entweder -40 °C oder -80 °C gebracht wird. Gemessen wird die Temperatur mit einem PT 100 Temperatursensor. Am Beispiel der -80 °C-Kühlung soll kurz der Fehler auf die Temperatur diskutiert werden. Am Anfang der Kühlphase hat das Alkoholbad durch permanentes Rühren eine homogene Temperaturverteilung von (-80.3 ± 0.2) °C. Nach dem Anbringen der Kühlung wird nicht mehr gerührt, so dass sich ein Temperaturgradient einstellt. Die Füllhöhe des gekühlten Alkohols wurde immer gleich eingestellt, so dass bei jeder Messung gleiche Bedingungen herrschten. Die Temperaturmessung fand die ganze Zeit auf Höhe des Adsorbenses statt (dessen Ausdehnung entlang des Temperaturgradienten ist zu vernachlässigen). Nach zehn bis 15 Minuten Messzeit war sie auf (-79.9 ± 0.2) °C gestiegen. Rührt man allerdings nach Beendigung der Kühlphase erneut, stellt sich eine homogene Temperaturverteilung von etwa (-77 ± 1) °C ein. Da aber vor allem die Temperatur auf Adsorbens-Höhe entscheidend ist, wird die Temperatur mit $T=(-80 \pm 1)$ °C angegeben. Analog gilt für die -40 °C Messungen: $T=(-40 \pm 1)$ °C.

Um nun aus den drei gemessenen Drücken die adsorbierte Xenonmenge zu bestimmen, wird zunächst die nach der Adsorption noch vorhandene Gasmenge oberhalb des Adsorbenses bestimmt. Den gemessenen Druck p_3 wird mit dem Temperaturfaktor korrigiert um den Druck, der bei gleicher Gasmenge bei Raumtemperatur herrschen würde zu erhalten. Mit dem Volumenfaktor kann man dann den Druck p'_0 bestimmen, der der freien Gasmenge entsprechen würde, wenn sich diese nur in V_{cv} befinden würde:

$$p_0' = \frac{1}{f_T f_V} p_3 . \quad (3.1)$$

Die adsorbierte Xenon-Menge ergibt sich aus der Differenz des Drucks p_0 zu p_0' und dem idealen Gasgesetz zu:

$$\begin{aligned} n_{ad} &= \frac{V_{cv}}{RT} (p_0 - p_0') \\ &= \frac{V_{cv}}{RT} \left(p_0 - \frac{1}{f_T f_V} p_3 \right) . \end{aligned} \quad (3.2)$$

R ist dabei die universelle Gaskonstante und T die Raumtemperatur bei der Messung. Üblich ist es, die Masse der pro Gramm Adsorbens adsorbierten Xenonmenge anzugeben, welche sich aus der adsorbierten Stoffmenge n_{ad} , der molaren Masse M von Xenon und der Adsorbens-Masse m ergibt:

$$M_{ad} = \frac{M n_{ad}}{m} . \quad (3.3)$$

3.2 Experiment zur Radon-Xenon-Adsorption

3.2.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 3.6 ist der Versuchsaufbau zur Messung der Radon-Xenon-Adsorption dargestellt. Ebenso wie bei dem Aufbau zur Messung der Xenon-Adsorption wird das Gas von einem zentralen Volumen in das Adsorbens-Volumen expandiert. Zusätzlich gibt es hier eine Lucas-Zelle (siehe unten) zur Messung des Radonanteils. In dem Quellen-Volumen befindet sich ein Radon-Xenon Gemisch, von dem für jede Messung ein Teil in das zentrale Volumen expandiert wird. Ein Barometer misst den Druck im zentralen Volumen, wodurch analog zum ersten Aufbau die Xenonadsorption bestimmt wird.

Analog zum ersten Aufbau wurden auch hier die Volumina bestimmt. Dabei bezeichnet V_{ad} das Adsorbens-Volumen, V_{cv} das zentrale Volumen, V_{rq} das Quellen-Volumen und V_{lc} das Volumen der Lucas-Zelle.

Es werden drei verschiedene V_{ad} angegeben, da drei verschiedene Adsorbenzien in unterschiedlichen Adsorbensvolumina vermessen wurden. Zur Auswertung der Messergebnisse wurden, ähnlich zum ersten Aufbau, zunächst nur die relativ zu V_{rq}

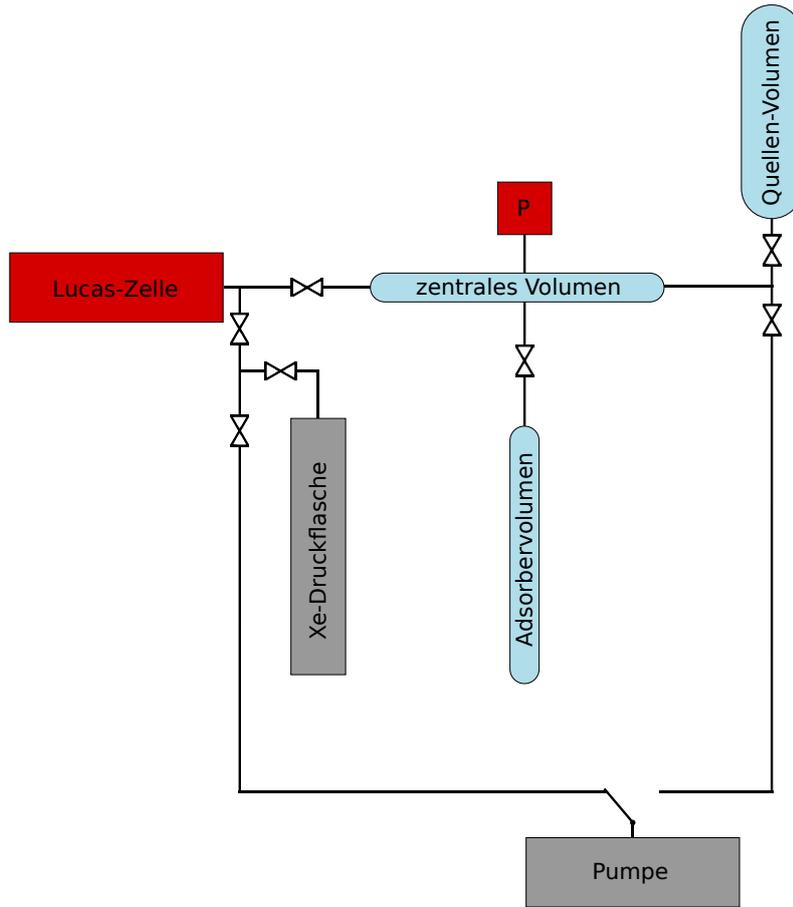


Fig. 3.6: Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Xenon- und Radonadsorption mit den in Tabelle 3.3 angegebenen Volumina V_{cv} , V_{ad} , V_{rq} und V_{lc} , sowie dem Druckmessgerät und der Lucas-Zelle zur Datennahme.

Vol.	V_{cv}	V_{ad}	V_{rq}	V_{lc}	V_{ad}^1	V_{ad}^2	V_{ad}^3
[ml]	16.0 ± 0.3	9.2 ± 0.2	59 ± 1	210 ± 1	9.2 ± 0.2	9.7 ± 0.2	9.9 ± 0.3

Tabelle 3.3: Ausgemessene Volumina des Aufbaus zur Messung der Radon- und Xenon-Adsorption. Für jedes verwendete Adsorbens wurde ein neues Adsorbensgefäß benutzt.

gemessenen Volumina benutzt.

Die Lucas-Zelle wird benutzt, um die Radonkonzentration zu messen. Sie ist ein Szintillationszähler, der die Alphazerfälle von Radon und dessen Tochternukliden detektiert. Die Lucas-Zelle ist aus einem vorgelagerten Volumen und einem Photo-



Fig. 3.7: Versuchsaufbau zur Messung der Xenon- und Radonadsorption. Die beiden Schläuche führen zu der Pumpe, die Heizvorrichtung für die Desorption ist rechts neben der Adsorbens zu sehen.

multiplier der durch eine Quarzscheibe abgetrennt ist, aufgebaut. Die Wände des vorderen Teils sind mit einem Szintillator beschichtet. Alphateilchen, die auf die beschichteten Wände gelangen, deponieren dort einen Teil ihrer Energie und regen Atome des Szintillators an. Diese angeregten Atome emittieren dann Photonen, die durch die Quarzplatte auf den Photomultiplier gelangen und dort vervielfältigt werden und ein detektierbares Signal erzeugen. Als Szintillator wird hier silberaktiviertes Zinksulfid benutzt. Da die Töchter-Nuklide von ^{222}Rn keine Gase sind, wird direkt nach dem Einströmen des Radon-Xenon-Gemisches in die Lucas-Zelle die Anfangskonzentration der Zerfallsprodukte von Radon gleich null sein. Somit wird die gemessene Aktivität dann durch die in Abschnitt 2.1 gegebene Gleichung 2.5 beschrieben. In Abbildung 3.8 ist eine Aktivitätsmessung mit dem dazugehörigen Fit dargestellt.

Die Signale der mit 850 V betriebenen Lucas-Zelle sind etwa 5 V stark und werden an einen Single Channel Analyzer weitergegeben, der Untergrundsignale mit weniger als 1.5 V Amplitude herausfiltert. Von dort aus werden die Signale über eine USB-Schnittstelle an einen PC weitergegeben, der sie zählt. Die Effizienz der Lucas-

3 Messaufbauten und Messablauf

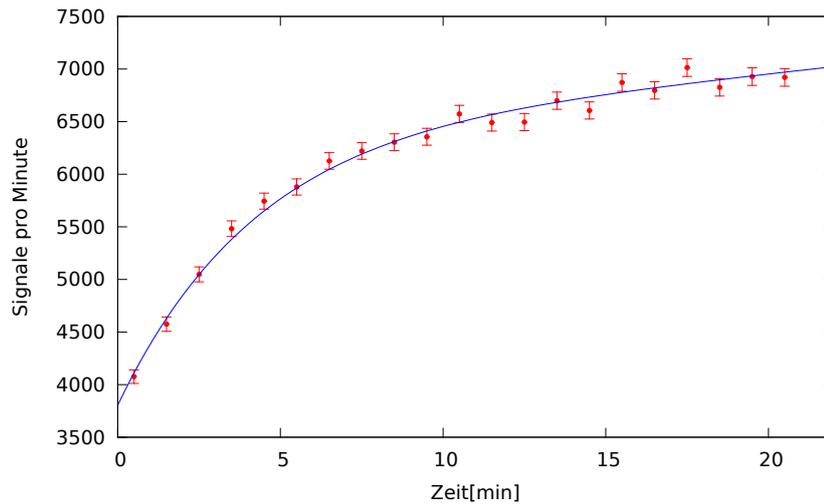


Fig. 3.8: Aktivitätsmessung durch die Lucas-Zelle: Die pro Minute gemessenen Signale werden durch Gleichung 2.5 beschrieben. Durch den eingezeichneten Fit erhält man die Anfangsaktivität von ^{222}Rn .

Zelle wurde in [18] bestimmt und ein entsprechender Fehler und eine Korrektur auf Grund sinkender Effizienz bei hohen Aktivitäten berücksichtigt. Ein weiterer Effekt, der die gemessenen Aktivitäten beeinflussen könnte, ist der Gasdruck innerhalb der Lucas-Zelle. In Brüner2013 wird aber gezeigt, dass dies bei den niedrigen Drücken, die bei den Messungen für diese Arbeit auftreten noch keine Rolle spielt. Dennoch wurden die Messungen bei konstantem Druck durchgeführt, um einer eventuellen Beeinflussung vorzubeugen. Weitere Messungen bezüglich der verwendeten Lucas-Zelle findet man in [18].

Die **Radon-Probe**, bestehend aus einem Radon-Xenon-Gemisch, entstammt einer Radium-Bariumchlorid Lösung in Wasser die von Xenon umgeben ist. Durch den Zerfall von ^{226}Ra wird ^{222}Rn in das Xenon abgegeben und man kann Teile dieses Gasgemisches abzweigen. Da durch die Radiumlösung Wasser in das Xenon gelangen könnte und dieses die Adsorption von Radon und Xenon beeinflussen könnte, muss das Radon-Xenon-Gemisch getrocknet werden. Dies geschieht durch das Verbinden des Gasgemisches mit zuvor ausgeheiztem Silikagel. Dass dies in diesem Aufbau tatsächlich sinnvoll ist, zeigen Messungen in [18], die bei 50 % Feuchtigkeit eine Reduktion der Radonadsorption um etwa ein Drittel aufweisen.

3.2.2 Messvorgang und Vorgehensweise bei der Auswertung

Nachdem die Radon-Probe wie oben beschrieben der Radiumlösung entnommen und circa zwei Stunden mit dem Silicagel getrocknet wurde, wird sie an den Versuchsaufbau angeschlossen. Vor jeder Messung muss das Adsorbens unter Vakuum ausgeheizt werden. Dies geschieht durch das Anbringen einer Heizhaube an V_{ad} , der das Adsorbens auf bis zu $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufheizt. Die letztendlich verwendete Temperatur ist abhängig vom Adsorbens.

Im ersten Schritt soll die Anfangsaktivität innerhalb der Radonprobe bestimmt werden. Dazu soll das Radon-Xenon Gemisch von V_{rq} in V_{cv} und anschließend in die Lucas-Zelle expandiert werden. Da allerdings, wie oben schon gesagt, ein immer gleicher Druck beim Expandieren in die Lucas-Zelle erreicht werden soll, muss nach dem Expandieren in V_{cv} das Quellen-Volumen wieder verschlossen werden und V_{cv} mit Xenon auf einen bestimmten Druck aufgefüllt werden (dieser Druck ist der spätere Adsorptionsdruck p_2 , der im Adsorptionsgleichgewicht herrscht). Dies geschieht über die Lucas-Zelle, die man vor Beginn der Messung mit genügend Xenon gefüllt hat, um nun Teile davon in V_{cv} expandieren zu lassen ohne dass Radon in sie gelangt. Ist der richtigen Druck erreicht (der Druck, der auch später bei der Adsorptionsmessung erreicht wird), pumpt man die Lucas-Zelle leer und lässt das Gasgemisch in sie expandieren. Die Messung mit der Lucas-Zelle wird zeitgleich gestartet und man erhält die Anfangsaktivität A_0 des Radons. Zusätzlich wird vor jeder Messung mit der Lucas-Zelle das Untergrundsignal gemessen, welches zum Beispiel noch durch die vorherige Messung vorhanden sein kann. Nur wenn das Untergrundsignal unter etwa einem Prozent des erwarteten Signals ist, wird eine Messung gestartet. Die so bestimmte Aktivität der Radon-Probe kann dann für jede weitere Messung mit dieser Probe benutzt werden.

Im zweiten Schritt findet die Adsorption statt. Analog zum ersten Schritt lässt man einen Teil des Gasgemisches in V_{cv} expandieren und füllt dann mit Xenon auf den gewünschten Druck p_1 auf. Nun öffnet man zu V_{ad} und lässt das Gasgemisch zum Adsorbens expandieren. Das Druckgleichgewicht p_2 , das einem Adsorptionsgleichgewicht des Xenons entspricht, stellt sich nach etwa 15 Minuten ein. Allerdings dauert das Erreichen des Radon-Gleichgewichts deutlich länger und man misst meist länger als die genannten 15 Minuten. Nach der Adsorptionsdauer T_{ad} wird V_{ad} wieder von V_{cv} getrennt und das Gas in die Lucas-Zelle expandiert, wo die Aktivität A_{ad} gemessen wird. Da ein Teil des Radons vom Adsorbens aufgenommen wurde, ist diese Aktivität nun niedriger als die ohne Adsorbens erwartete und man kann zu-

3 Messaufbauten und Messablauf

sammen mit der ersten Aktivitätsmessung A_0 diese adsorbierte Menge bestimmen. Eine weitere Möglichkeit die Adsorption zu quantifizieren, ist über Desorption, für die das Adsorbens geheizt wird. Dazu wird nach der Messung von A_{ad} V_{ad} wieder mit dem evakuierten V_{cv} verbunden und das Adsorbens-Volumen ausgeheizt. Dies geschieht bei derselben Temperatur wie beim Ausheizen zur Vorbereitung des Adsorbenses, mit dem Unterschied, dass hier nicht gepumpt wird. Nach mindestens fünf Stunden wird der Druck p_3 gemessen, V_{ad} von V_{cv} getrennt und das Heizen gestoppt. Nachdem gewartet wurde, bis sich die gesamte Apparatur wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, wird das Gas in V_{cv} wieder in die Lucas-Zelle expandiert und A_{de} gemessen. Danach ist es damit möglich, zusammen mit der ersten oder zweiten Aktivitätsmessung, die adsorbierte Radon-Menge zu bestimmen. Dasselbe gilt für die adsorbierte Xenon-Menge: Aus jeweils zwei der drei gemessenen Drücke kann man diese bestimmen.

Die Größe, die zunächst die adsorbierte Xenonmenge beschreibt, ist die relative Adsorption ad_{xe} . Sie beschreibt den Anteil der gesamten zum Adsorbens in Kontakt stehenden Gasmenge, der von diesem adsorbiert wurde:

$$ad_{xe} = \frac{n_{ad}}{n_{tot}} . \quad (3.4)$$

Die Gesamt-Gasmenge n_{tot} befindet sich zu Anfang in V_{cv} und erzeugt dabei, der idealen Gasgleichung folgend, den Druck p_1 .

$$n_{tot} = \frac{n_{ad}}{ad_{xe}} = \alpha p_1 V_{cv} \quad (3.5)$$

α ist dabei $\frac{1}{RT}$ und wird als konstant angenommen. Die nach der Adsorption noch freie Gasmenge n_{frei} führt zu dem Druck p_2 in V_{cv} und V_{ad} .

$$n_{frei} = \frac{n_{ad}}{ad_{xe}} - n_{ad} = \alpha p_2 (V_{cv} + V_{ad}) \quad (3.6)$$

Wird bei der Desorption wieder V_{ad} zum evakuierten V_{cv} geöffnet und die gesamte adsorbierte Gasmenge durch das Heizen freigesetzt, setzt sich der Druck, den man misst, aus der ehemals adsorbierten Gasmenge n_{ad} und der sich in V_{ad} befindlichen freien Gasmenge n'_{frei} zusammen. Zusätzlich ist zu beachten, dass durch das Heizen von V_{ad} das Gas erwärmt wird und deswegen der Druck steigt. Dieser Effekt wird vor dem Befüllen für jedes Adsorbens-Gefäß durch den Faktor f_T quantifiziert. Dieser gibt an, um wie viel sich der Druck beim Heizen des Adsorbens-Volumens erhöht.

Er wurde für alle benutzten Adsorbens-Volumen auf $f_T = 1.09 \pm 0.02$ bestimmt.

$$n_{ad} + n'_{frei} = n_{ad} + \left(\frac{n_{ad}}{ad_{xe}} - n_{ad} \right) \left(\frac{V_{ad}}{V_{cv} + V_{ad}} \right) = \alpha \frac{p_3}{f_T} (V_{cv} + V_{ad}) \quad (3.7)$$

Nun kann man aus jeweils zwei der drei Gleichungen ad_{xe} bestimmen und erhält somit drei Werte für ad_{xe} .

Aus p_1 und p_2 :

$$ad_{xe}^1 = 1 - \frac{p_2}{p_1} \frac{V_{cv} + V_{ad}}{V_{cv}} \quad (3.8)$$

Aus p_2 und p_3 :

$$ad_{xe}^2 = \frac{p_3(V_{ad} + V_{cv})^2 - f_T p_1 V_{ad} V_{cv}}{f_T p_1 V_{cv}^2} \quad (3.9)$$

Aus p_1 und p_3 :

$$ad_{xe}^3 = \frac{p_3(V_{ad} + V_{cv}) - f_T p_2 V_{ad}}{p_3(V_{ad} + V_{cv}) + f_T p_2 V_{cv}} \quad (3.10)$$

Bei der Radonadsorption betrachtet man analog zum Fall von Xenon, die relative Adsorption ad_{rn} . Statt den Drücken, die man für Radon nicht messen kann, werden hier die gemessenen Aktivitäten benutzt, die genau wie der Druck proportional zur vorhandenen Xenon-bzw Radnomengen sind. Da allerdings Radon mit der Zeit zerfällt, sind die gemessenen Aktivitäten auf einen gemeinsamen Zeitpunkt zu korrigieren. Dies geschieht, indem A_{ad} und A_{de} mit der jeweiligen Zeitdifferenz t_{ad} bzw. t_{de} auf den Zeitpunkt der Messung von A_0 zurückrechnet werden. Zusätzlich muss man noch die Verdünnung der Radon-Konzentration bei der Expansion von V_{rq} nach V_{cv} beachten, die bei der n-ten Messung von A_{ad} und A_{de} n-te Mal mehr stattgefunden hat. Deswegen werden A_{ad} und A_{de} bei jedem Verdünnen mit dem Faktor $(V_{cv} + V_{rq})/V_{rq}$ nach oben korrigiert. Nimmt man noch an, dass bei der Messung nach Desorption V_{cv} und das Gas in diesem auf Raumtemperatur ist, kann man p_1, p_2, p_3 durch A_0 und die korrigierten A_{ad}, A_{de} ersetzen. Insgesamt erhält man dann wieder drei Formeln für ad_{rn} :

Aus p_1 und p_2 :

$$ad_{xe}^1 = 1 - \frac{A_{ad} e^{\lambda t_{ad}} (V_{cv} + V_{ad}) (V_{cv} + V_{rq})^n}{A_0 V_{cv} V_{rq}^n} \quad (3.11)$$

Aus p_2 und p_3 :

$$ad_{xe}^2 = \frac{A_{de} e^{\lambda(t_{de} - t_{ad})} (V_{ad} + V_{cv}) - f_T A_{ad} V_{ad}}{A_{de} e^{\lambda(t_{de} - t_{ad})} (V_{ad} + V_{cv}) + f_T A_{ad} V_{cv}} \quad (3.12)$$

3 Messaufbauten und Messablauf

Aus p_1 und p_3 :

$$ad_{xe}^3 = \frac{A_{de} e^{\lambda_{de}} (V_{ad} + V_{cv})^2 (V_{cv} + V_{rq}) - f_T A_0 V_{ad} V_{cv} V_{rq}}{f_T A_0 V_{cv}^2 V_{rq}} \quad (3.13)$$

Um verschiedene Adsorbenzien miteinander vergleichen zu können, kann nun für Radon aus den bestimmten relativen Adsorptionen die - auf die Masse des Adsorbenses normierte - Henry-Konstante H bestimmt werden:

$$H = \frac{n_{ad}}{pm} \quad (3.14)$$

$$= \frac{n_{ad}}{n_{fre} \frac{RT}{(V_{cv} + V_{rq})} m} \quad (3.15)$$

$$= \frac{ad_{rn} (V_{cv} + V_{rq})}{(1 - ad_{rn}) RT m} . \quad (3.16)$$

Für Xenon wird die Adsorption wieder durch die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Xenonmenge in $[\frac{g}{g}]$ angegeben:

$$M_{ad} = \frac{M n_{ad}}{m} \quad (3.17)$$

$$= \frac{M ad_{xe} n_{tot}}{m} \quad (3.18)$$

$$= \frac{M ad_{xe} p_1 V_{cv}}{m RT} , \quad (3.19)$$

M ist die molare Masse von Xenon, m die Masse des Adsorbenses und T die Temperatur zum Zeitpunkt der Messung von p_1 .

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Xenon-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen

Mit dem zuerst beschriebenen Versuchsaufbau wurde die Xenon-Adsorption durch die Aktivkohle Blücher 100050 bei verschiedenen Drücken und Temperaturen untersucht. Diese Messung ist für den XENON1T-Detektor wichtig, da festgestellt werden muss, wie viel Xenon in dem Reinigungssystem festgehalten wird und somit nicht als Detektionsmaterial zur Verfügung steht. Da geplant ist, den Radon-Tower bei Temperaturen bis zu $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu betreiben, wurde eine Messreihe bei dieser Temperatur durchgeführt. Weitere Messungen erfolgten bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und etwa $21\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Druckbereich der gemessenen Isothermen reicht von ungefähr 100 mbar bis zu mehr als sieben bar und deckt damit auch den Bereich von etwa 2.5 bar ab, in dem der Radon-Tower betrieben werden würde. Für jede Temperatur wurde für die Messdaten ein Fit mit der Langmuir-Gleichung Gleichung 2.11 durchgeführt und somit die maximale Adsorptionsmenge n_{∞} und die Langmuir-Konstante C_L bestimmt. In Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.3 sind die Messdaten und der jeweilige Fit dargestellt. Man erhält folgende Fitparameter:

Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	n_{∞} [g/g]	C_L [1/bar]
21 ± 1.5	$0.79 \pm 0.02_{stat} \pm 0.03_{sys}$	3.9 ± 0.4
-40 ± 1.5	$1.18 \pm 0.02_{stat} \pm 0.05_{sys}$	6.6 ± 0.6
-80 ± 1.5	$1.42 \pm 0.02_{stat} \pm 0.06_{sys}$	25.2 ± 2.2

Tabelle 4.1: Fitparameter der Langmuir-Fits für die Xenon-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen.

Dabei ist zu bemerken, dass der Fehler auf n_{∞} sich aus einem statistischen Teil durch den Fit und einem systematischen Teil, der durch den Fehler auf die Masse

dominiert wird zusammensetzen. Die Langmuir-Konstante C_L bleibt von dem systematischen Fehler unbeeinflusst, die maximale Adsorption n_∞ ist - bei gegebener absoluten, adsorbierten Xenon-Menge - hingegen antiproportional zur Adsorbens-Masse und erhält dadurch den gleichen relativen Fehler.

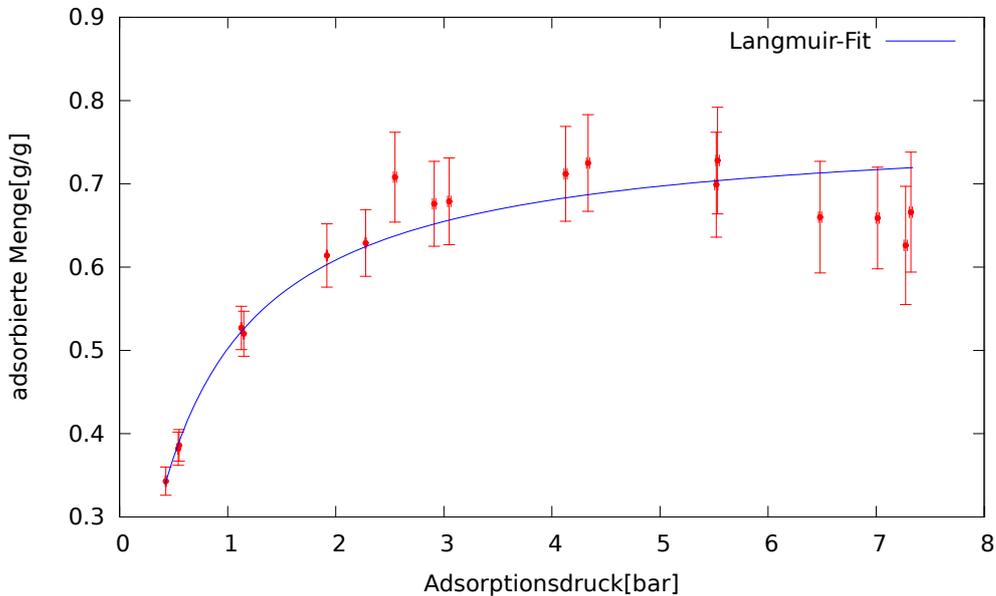


Fig. 4.1: Xenon-Adsorptionsmessungen mit der Aktivkohle Blücher 100050 bei $T=(21 \pm 1.5)^\circ\text{C}$. Für die adsorbierte Xenonmenge, in Abhängigkeit des Drucks, wurde ein Fit mit der Langmuir-Gleichung durchgeführt.

Die Fehler der Einzelmessungen werden durch die Fehler auf die Druckmessung dominiert, welche den Herstellerangaben entstammen. Dass diese wahrscheinlich zu groß sind, ist daran zu erkennen, dass so gut wie alle Messwerte mit ihren Fehlern auf der Fitfunktion liegen. Bei den beiden höheren Temperaturen ist bei hohen Drücken zu erkennen, dass die Messungen unter den Erwartungen der gefitteten Langmuir-Isotherme liegen. Die Ursache hierfür wird im Barometer vermutet, welches in diesem Bereich möglicherweise nicht linear misst. Es ist aber auch möglich, dass der Bereich von drei bis fünf bar einen systematischen Fehler bei der Druckmessung aufweist und die Werte in diesem Bereich somit zu hoch bestimmt wurden. In keiner der Messungen ist ein Anstieg bei hohem Druck auf Grund von Adsorption in mehreren Schichten zu beobachten und die Langmuir-Gleichung beschreibt den Verlauf hinreichend genau.

Die Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstanten kann mit Gleichung 2.12 beschrieben werden und ein Fit ist durchführbar. Dadurch erhält man einen Wert

4.1 Xenon-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen

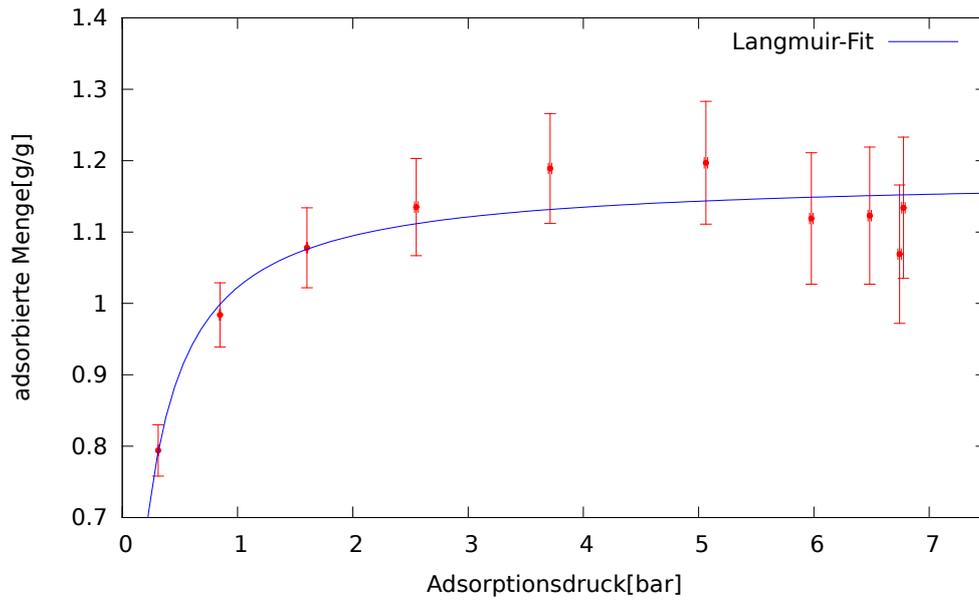


Fig. 4.2: Xenon-Adsorptionsmessungen mit der Aktivkohle Blücher 100050 bei $T = -(40 \pm 1.5)^\circ\text{C}$. Für die adsorbierte Xenonmenge, in Abhängigkeit des Drucks, wurde ein Fit mit der Langmuir-Gleichung durchgeführt.

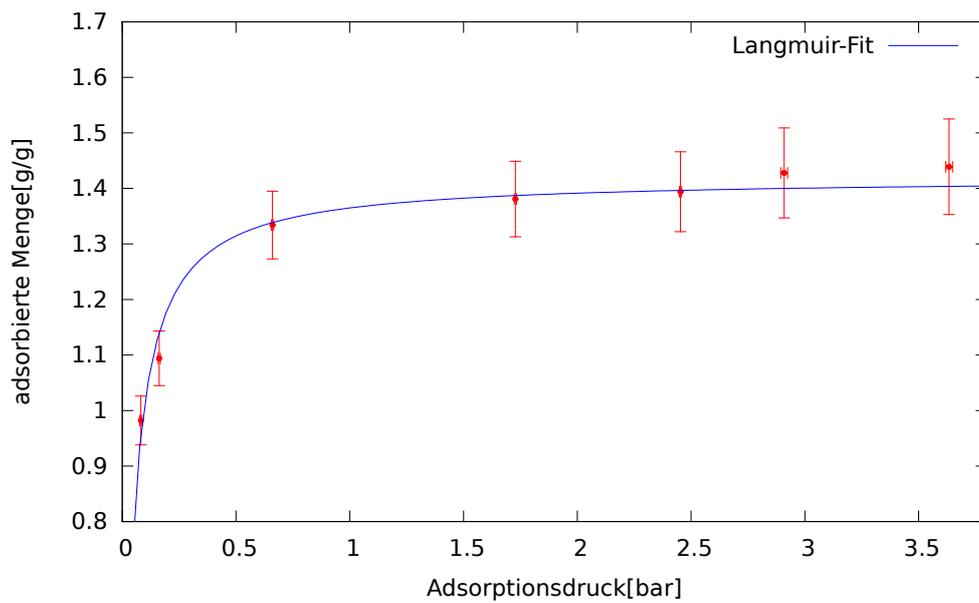


Fig. 4.3: Xenon-Adsorptionsmessungen mit der Aktivkohle Blücher 100050 bei $T = -(80 \pm 1.5)^\circ\text{C}$. Für die adsorbierte Xenonmenge, in Abhängigkeit des Drucks, wurde ein Fit mit der Langmuir-Gleichung durchgeführt.

für das Verhältnis von α zu β und für die, pro Mol Adsorbat frei werdende, Adsorptionsenergie Q .

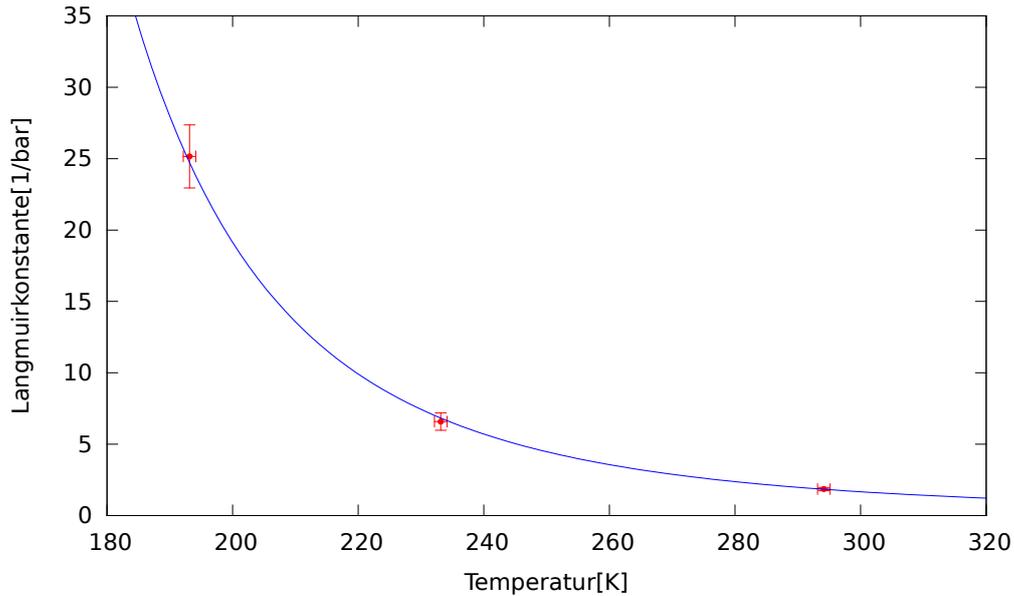


Fig. 4.4: Verlauf der Langmuir-Konstanten in Abhängigkeit der Temperatur. Die Fitfunktion ist Gleichung 2.12, welche als einen der zwei Fitparameter die Adsorptionsenergie pro Mol Adsorbat besitzt.

$$\frac{\alpha}{\beta} = (6.2 \pm 0.7) 10^{-43} \text{ m}^2 \text{ s}$$

$$Q = (11.16 \pm 0.23) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Nach [27] wurde bei der selben Kohle mit Messungen bei kleineren Drücken ein Wert von 25 kJ/mol erhalten. Dieser ist mehr als doppelt so groß wie der in dieser Arbeit erhaltene. Neben den wenigen Messwerten kann der relativ hohe Druck, bei dem gemessen wurde, eine Rolle spielen. Die adsorbierten Gasteilchen können als ein zweidimensionales Gas betrachtet werden, dessen Teilchen bei hoher Adsorptionsmenge - durch Wechselwirkungen untereinander - weniger an das Adsorbens gebunden sind. Das bedeutet, dass nicht wirklich die Bindungsenergie zwischen einem Gasteilchen und dem unbesetzten Adsorbens gemessen werden, sondern die Bindungsenergie zu einem bereits mit Gas besetztem Adsorbens. Die Grenzen des verwendeten Modells werden darüber hinaus bei der Betrachtung von n_∞ deutlich (siehe Tabelle 4.1). Im Langmuir-Modell nimmt man diese maximale Adsorption als Konstante an; beobachtet wurde allerdings eine Temperaturabhängigkeit, welche ebenfalls mit Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zusammenhängen könnte.

4.2 Vergleich verschiedener Adsorbentien bezüglich Radon- und Xenon-Adsorption

Mit dem zweiten Versuchsaufbau wurden mit drei verschiedenen Adsorbentien Messungen durchgeführt. Zum einen mit einem MOF und zum anderen mit zwei Zeolithen bzw. Molekularsieben der Firma Roth mit fünf und zehn Å Porengröße. Weitere Informationen zu den verwendeten Adsorbentien waren leider nicht zu finden, für allgemeine Informationen wird auf Unterabschnitt 2.2.2 verwiesen. In Tabelle 4.2 sind die Massen und der jeweilige Adsorptionsdruck p_2 , bei dem gemessen wurde, aufgelistet. Es wurde die Radon- und Xenon-Adsorption in einem Radon-Xenon-Gemisch gemessen, wobei der Radon-Anteil so gering war, dass der Druck zu jedem Zeitpunkt durch das Xenon bestimmt wurde.

	MOF	Molekularsieb 5Å	Molekularsieb 10Å
m[mg]	43.4 ± 0.5	102.7 ± 0.5	95.9 ± 0.5
p_2 [mbar]	264 ± 2	255 ± 2	255 ± 2

Tabelle 4.2: Auflistung der Massen der verwendeten Proben und des Adsorptionsdrucks bei dem gemessen wurde. Dieser Druck ist wegen der geringen Radonkonzentrationen praktisch vollständig dem Xenon zuzuschreiben.

Es wurden zu jedem Adsorbens Messungen mit unterschiedlichen Adsorptionsdauern T_{ad} durchgeführt und in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 aufgelistet.

Bei allen bis auf einer Messung ist zu erkennen, dass die gemessenen relativen Adsorptionen von $ad_{Rn/Xe}^1$ bis $ad_{Rn/Xe}^3$ abnehmen. Oft liegen die Werte nicht signifikant auseinander, aber eine Tendenz ist klar zu erkennen. Es gibt hierfür mehrere Erklärungsansätze, die kurz diskutiert werden sollen. Ein naheliegender Grund ist der Temperaturfaktor f_T , welcher für alle Messungen an einem Adsorbens jeweils identisch ist. Der Fehler auf diesen Faktor trägt zum großen Teil zu den Fehlern von $ad_{Rn/Xe}^2$ und $ad_{Rn/Xe}^3$ bei, weswegen ein zu groß bestimmter Wert eine systematische Abnahme, wie sie beobachtet wurde, zum Teil erklären kann. Die systematisch abfallenden Werte bei den Radon-Messungen sind zum Teil dadurch entstanden, dass sich das Gas in V_{cv} beim Desorptionsvorgang - entgegen der Annahme - auch erwärmt hat. Somit wird die in V_{cv} befindliche Gasmenge, die mit der Messung von p_3 bestimmt wird, überschätzt. Tatsächlich konnte meistens ein Abfall des Drucks von zwei bis vier mbar nach Entfernen der Heizung festgestellt werden. Da die Da-

	T_{ad}	ad_{Rn}^1 [%]	ad_{Rn}^2 [%]	ad_{Rn}^3 [%]	$H[10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Pa kg}}]$
MOF	3h	33.2 ± 0.7	-	-	11.9 ± 0.4
	14h	45.8 ± 0.7	-	-	20.3 ± 0.7
Mol. Sieb 10Å	3h	38.7 ± 0.7	37.8 ± 0.8	36.4 ± 1.9	6.5 ± 0.2
	5h	47.2 ± 0.6	46.6 ± 0.8	45.4 ± 2.2	9.3 ± 0.3
	17.5h	56.1 ± 0.5	53.4 ± 0.7	47.0 ± 2.2	13.1 ± 0.4
Mol. Sieb 5Å	20min	24.6 ± 1.0	21.7 ± 1.0	18.6 ± 1.7	3.6 ± 0.2
	3h	33.2 ± 0.9	32.9 ± 0.9	32.5 ± 1.9	5.5 ± 0.2
	4h	42.0 ± 0.7	-	-	8.1 ± 0.2
	5h	47.1 ± 0.6	45.6 ± 0.7	42.8 ± 2.1	10.0 ± 0.3
	21.5h	54.0 ± 0.6	53.1 ± 0.7	50.9 ± 2.3	13.2 ± 0.3

Tabelle 4.3: Radonadsorptions-Ergebnisse der verschiedenen Adsorbentien bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten. Alle Messungen fanden mit einem Xenon-Radon-Gemisch statt. Angegeben ist die relative Adsorption sowie die Henry-Konstante. Es wurde bei Raumtemperatur gemessen und die Adsorptionsdrücke lagen bei 264 mbar für den MOF und bei 255 mbar für die Molekularsiebe.

ten aber nur bei wenigen Messreihen vorliegen, und die Abschirmung der Heizung einen großen Einfluss auf diesen Abfall hat, kann dieser Effekt im Nachhinein nicht korrigiert werden. Für *eine* Messung soll aber gezeigt werden, welchen Einfluss er hat. Dazu wurde die bei der Desorptionsmessung bestimmte Aktivität mit dem Faktor p_3/p'_3 korrigiert, da die Gasmenge um diesen Faktor kleiner als erwartet ist. p'_3 ist dabei der Druck, der gemessen wird, nachdem alles auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Die Messung, bei der die Korrektur durchgeführt werden soll, findet man in der vorletzten Zeile von Tabelle 4.3. Die korrigierten Werte sind dann in Tabelle 4.5 angegeben.

Es ist zu sehen, dass der Abfall deutlich geringer ist. Somit ist davon auszugehen, dass dadurch dieser Effekt erklärt werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist, dass beim Ausheizen des Adsorbentes für die Desorptionsmessung nicht alles Gas desorbiert wurde und somit auf diesem Weg nicht die gesamte adsorbierte Gasmenge festgestellt werden kann. Der Druck bei der Desorption betrug immer etwa 180 mbar und es kann sein, dass die Molekularsiebe bei diesem Druck selbst bei über 300°C noch geringe Mengen Xenon und Radon adsorbieren. Um letztendlich ent-

4.2 Vergleich verschiedener Adsorbentien bezüglich Radon- und Xenon-Adsorption

	T_{ad}	ad_{Xe}^1 [%]	ad_{Xe}^2 [%]	ad_{Xe}^3 [%]	Adsorption [$10^{-1} \frac{g}{g}$]
MOF	3h	17.5 ± 0.9	-	-	1.75 ± 0.09
	14h	18.0 ± 0.9	-	-	1.85 ± 0.10
Mol. Sieb 10Å	3h	23.3 ± 0.8	20.5 ± 0.8	18.0 ± 1.5	1.04 ± 0.04
	5h	23.1 ± 0.8	21.2 ± 0.9	19.3 ± 1.5	1.04 ± 0.05
	17.5h	23.3 ± 0.8	20.0 ± 0.9	16.8 ± 1.48	1.04 ± 0.05
Mol. Sieb 5Å	20min	21.9 ± 0.9	21.5 ± 1	21.0 ± 1.6	1.05 ± 0.05
	3h	22.1 ± 0.9	22.3 ± 1	22.5 ± 1.6	1.06 ± 0.05
	4h	22.4 ± 0.9	-	-	1.07 ± 0.05
	5h	22.4 ± 0.9	20.4 ± 1	18.4 ± 1.5	1.08 ± 0.05
	21.5h	22.5 ± 0.9	20.4 ± 1	18.3 ± 1.5	1.09 ± 0.05

Tabelle 4.4: Xenonadsorptions-Ergebnisse der verschiedenen Adsorbentien bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten. Alle Messungen fanden mit einem Xenon-Radon-Gemisch statt. Angegeben ist die relative Adsorption sowie die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Xenonmenge. Es wurde bei Raumtemperatur gemessen und die Adsorptionsdrücke lagen bei 264 mbar für den MOF und bei 255 mbar für die Molekularsiebe.

	ad_{Rn}^1 [%]	ad_{Rn}^2 [%]	ad_{Rn}^3 [%]
Ohne Korrektur	47.1 ± 0.6	45.6 ± 0.7	42.8 ± 2.1
Mit Korrektur	47.1 ± 0.6	46.0 ± 0.7	44.0 ± 2.1

Tabelle 4.5: Korrektur einer Messung auf Grund des Erwärmens von V_{cv} bei der Desorptionsmessung. Die Messung wurde bei einer Adsorptionsdauer von fünf Stunden und dem Molekularsieb 10 Å als Adsorbens durchgeführt.

scheiden zu können, was diesen systematischen Abfall verursacht, müssten weitere Messungen durchgeführt werden. Da allerdings ad_{Xe}^1 und ad_{Rn}^1 nicht durch die oben beschriebenen Effekte beeinflusst werden, wurden nur diese Werte zur weiteren Auswertung herangezogen. Weiterhin fällt auf, dass die Menge des adsorbierten Radons stark von der Adsorptionsdauer abhängt. Dies wird im nächsten Abschnitt diskutiert, hier werden zunächst für Radon nur die Gleichgewichtswerte, das heißt die Werte bei den längsten Adsorptionsdauern, betrachtet. Da bei Xenon der Gleichgewichtswert bereits nach 20 Minuten erreicht ist werden für das jeweilige Adsorbens alle

vorhandenen Adsorptionsmessungen gemittelt. Dabei wird der Fehler allerdings beibehalten, da er vor allem systematischer Natur ist. Die Gleichgewichtswerte sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

	MOF	M.s. 5Å	M.s. 10Å	Blücher 100050
Xe: Adsorption [$10^{-1} \frac{\text{g}}{\text{g}}$]	1.7 ± 0.1	1.07 ± 0.05	1.04 ± 0.05	2.68 ± 0.06
Rn: H [$10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Pa kg}}$]	20.3 ± 0.7	13.2 ± 0.3	13.1 ± 0.4	34.4 ± 0.5

Tabelle 4.6: Gleichgewichtswerte der verschiedenen Adsorbentien für die Adsorption von Radon und Xenon. Ermittelt wurden die Werte in einem Radon-Xenon-Gemisch. Es wurde bei Raumtemperatur gemessen und die Adsorptionsdrücke lagen bei 264 mbar für den MOF und die Blücher-Aktivkohle und bei 255 mbar für die Molekularsiebe. Die Messungen für die Aktivkohle wurden zum Vergleich aus [18] entnommen

Wenn man die verschiedenen Adsorbentien vergleicht, stellt man anhand der relativen Adsorptionen fest, dass jeder von ihnen Radon besser adsorbiert als Xenon. Dies gilt nicht nur im jetzt betrachteten Gleichgewicht, sondern auch bei allen anderen Adsorptionsdauern. Da die relativen Adsorptionen allerdings nicht direkt ins Verhältnis zueinander gesetzt werden können, ist nicht unmittelbar quantifizierbar, wie groß der Unterschied zwischen Radon und Xenonadsorption bei den unterschiedlichen Adsorbentien ist.

Die beiden Molekularsiebe weisen sehr ähnliche Werte auf und unterscheiden sich sowohl bei der Adsorption von Xenon, als auch bei der Adsorption von Radon um weniger als drei Prozent. Da die Fehler der Werte deutlich größer sind, kann man hier also keinen Unterschied feststellen. Allerdings gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen den Molekularsieben und dem MOF, der sich sowohl bei der Henry-Konstante für Radon, als auch bei der adsorbierten Masse von Xenon äußert. Die Henry-Konstante des MOFs ist circa 55 Prozent größer als die der Molekularsiebe und bei der pro Gramm Adsorbens aufgenommenen Xenon-Menge sind es sogar circa 75 Prozent. Hier ist allerdings zu erwähnen, dass der Xenondruck bei den Messungen mit dem MOF, wie in Tabelle 4.2 gezeigt, um etwa 4% höher liegt. Als konservative Abschätzung kann man das lineare Henry-Gesetz auch für Xenon benutzen und man würde einen etwa 4 Prozent niedrigeren Wert für die Xenon-Adsorption erhalten. Dies würde immer noch einer etwa 70 Prozent höheren Xenonadsorption als bei den Molekularsieben entsprechen. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass der MOF unter den gegebenen Bedingungen sowohl Radon als auch Xe-

non stärker als die Molekularsieve adsorbiert, der Unterschied zwischen Radon- und Xenon-Adsorption allerdings geringer ist.

Vergleicht man mit den Werten für die Aktivkohle von Blücher, welche ebenfalls in Tabelle 4.6 dargestellt sind, ist zu erkennen, dass die hier vermessenen Adsorbenzen deutlich schlechtere Ergebnisse bezüglich der Adsorption liefern. Obwohl die Oberfläche des MOFs größer als die der Aktivkohle ist, wird sowohl Xenon als auch Radon deutlich schlechter adsorbiert. Es spielen also wahrscheinlich andere Eigenschaften, wie zum Beispiel die Verteilung der Porengrößen, eine entscheidende Rolle.

4.3 Untersuchung des zeitlichen Verlaufs

In Abbildung 4.5 sind die Messungen für die beiden Molekularsieve dargestellt, wobei als Maß für die Radon-Adsorption die Henry-Konstante benutzt wurde. Hier ist zu erwähnen, dass nur die Messung im Gleichgewicht die tatsächliche Henry-Konstante ergibt, da die Henry-Konstante eben diesen Gleichgewichtszustand beschreibt. Man erkennt, dass das Gleichgewicht bei der Radon-Adsorption je nach Adsorbens erst nach etwa 10 bzw. 15 Stunden erreicht ist. Bei Xenon hat sich hingegen bereits nach 20 Minuten das Gleichgewicht eingestellt. Da für den MOF nur zwei Messungen durchgeführt wurden, ist bei ihm der zeitliche Verlauf nicht darstellbar. Es ist sogar theoretisch möglich, dass das Gleichgewicht bei 14 Stunden noch nicht erreicht war. Da der Wert bei drei Stunden Adsorptionsdauer aber bereits recht nahe an dem bei 14 Stunden liegt, wird davon ausgegangen, dass sich bereits ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

Es wurde ein beschränktes Wachstum, welches auch durch eine spätere Simulation motiviert wird (siehe Abschnitt 4.3), angenommen und schließlich mit folgender Gleichung ein Fit durchgeführt:

$$H(t) = H_{equi} - (H_{equi} - H_0)e^{-\lambda t} \quad (4.1)$$

Dabei ist H_{equi} der Gleichgewichtswert, λ die Zeitkonstante und H_0 ein Offset, der aber keine physikalische Bedeutung hat. Der Messwert mit 20 Minuten Adsorptionsdauer wurde nicht berücksichtigt, da am Anfang offensichtlich ein vollkommen anderer Verlauf beobachtet wird. Außerdem ist zu bemerken, dass ein sinnvoller Fit bei dem zehn Å Molekularsieb auf Grund der wenigen Messwerte nicht möglich ist, und der eingezeichnete Verlauf nur der Beschreibung dieser Messwerte dient. Die

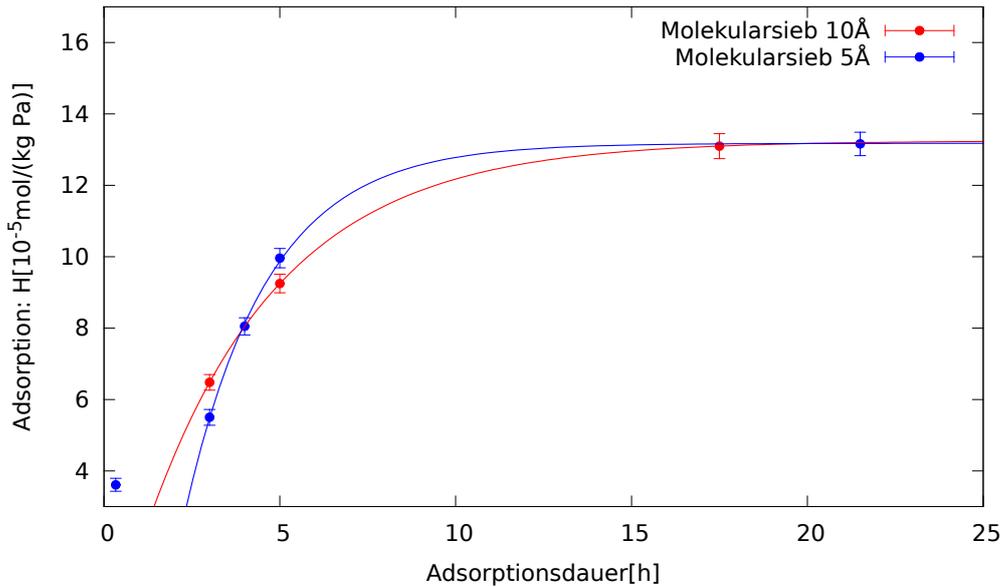


Fig. 4.5: Gemessene Henrykonstanten für die Radonadsorption durch die beiden Molekularsieve bei verschiedenen Adsorptionsdauern. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, mit einem Xenon-Radon-Gemisch und einem Adsorptionsdruck von 264 mbar durchgeführt. Für den zeitlichen Verlauf wurde ein Fit mit Gleichung 4.1 durchgeführt.

Fitparameter findet man in Tabelle 4.7.

	H_{equi} [10^{-5} mol/(kg Pa)]	H_0 [10^{-5} mol/(kg Pa)]	λ [1/h]
Molekularsieb 5Å	13.2 ± 0.2	-14.3 ± 1.8	0.42 ± 0.02
Molekularsieb 10Å	13.2	-1.66	0.26

Tabelle 4.7: Fitparameter der Fits von Gleichung 4.1. Da beim Molekularsieb mit zehn Å Porengröße nur drei Messwerte bei drei Fitparametern vorhanden sind, gibt es keine Fehler auf letztere. Der Parameter H_0 ist ohne physikalische Bedeutung, es interessieren nur die Zeitkonstante λ und der Gleichgewichtswert H_{equi}

Es ist zu erkennen, dass der Grenzwert zwar gleich ist, der Molekularsieb mit den kleineren Poren, diesen aber schneller erreicht. Auch ohne die Fitfunktion ist, durch die Messungen bei drei und fünf Stunden Adsorptionsdauer, ein unterschiedlicher zeitlicher Verlauf auf jeden Fall erkennbar. Der augenscheinlichste Unterschied der Adsorbenzien - die Porengröße - hätte eigentlich das umgekehrte Ergebnis erwarten lassen, da durch die größeren Poren das Gas schneller und leichter in das Innere des Adsorbenses gelangen kann. Es kann aber auch sein, dass nicht kleine Poren den

Transport ins Innere erschweren, sondern vor allem das bereits adsorbierte Xenon. Man kann sich vorstellen, dass das Radon erst durch das bereits adsorbierte Gas diffundieren muss. Es könnte sein, dass dies bei den kleineren Poren - aufgrund einer anderen Verteilung des bereits adsorbierten Gases innerhalb der Poren - leichter möglich ist als bei den großen Poren. Da über die Adsorbenzien keine Daten außer der Porengröße bekannt ist, kann man aber nur Erklärungsansätze für Unterschiede im zeitlichen Verlauf suchen. Es ist beispielsweise auch möglich, dass die Molekularsiebe an der Oberfläche unterschiedlich beschaffen sind (auf Ebene einzelner Atome und deren Elektronenwolken). Dies kann dazu führen, dass der Eintritt in das Porensystem den Gasatomen, je nach Molekularsieb, unterschiedlich leicht fällt. Auch könnten die Kügelchen (die Molekularsiebe liegen in etwa 2 mm großen Perlen vor) bei dem zehn Å Molekularsieb - zufällig, oder auch produktionsbedingt - größer sein als bei dem Molekularsieb mit kleineren Poren, sodass der Transport ins Innere langsamer stattfindet. Die einzige Aussage, die man treffen kann ist, dass der zeitliche Verlauf der Radon-Adsorption zum Teil durch das Adsorbens selbst verursacht wird und sich auch von Adsorbens zu Adsorbens unterscheidet.

Eine weitere Hypothese, welche die deutlich langsamere Radon-Adsorption erklären soll und nicht mit dem Adsorbens zusammenhängt, stützt sich auf Diffusion. Genauer gesagt, die Diffusion von Radon in Xenon. Solange Xenon adsorbiert wird, strömt das Xenon-Radon-Gemisch aufgrund des Druckgradienten in Richtung Adsorbens. Wenn sich allerdings Xenon im Gleichgewicht befindet, gibt es keine Konvektion mehr zum Adsorbens hin. Da Radon besser adsorbiert wird als Xenon, entsteht zwischen der direkten Umgebung des Adsorbenses und weiter entfernten Teilen des Gesamtvolumens ein Konzentrationsgefälle des Radons. Die weiter vom Adsorbens entfernten Radon-Atome müssen erst in dessen Richtung diffundieren, bevor es sie adsorbieren kann. Deswegen könnte es deutlich länger dauern bis die Adsorption des Radons in ein Gleichgewicht gelangt.

Um abschätzen zu können, wie schnell die Radonatome sich auf Grund von Diffusion ausbreiten, ist die Diffusionskonstante von Radon in Xenon zu betrachten. Allerdings konnten dazu keine Messwerte gefunden werden, aber man kann als Näherung die Diffusionskonstante von Radon in Argon benutzen und leicht anpassen. Diese liegt bei etwa $D_{Ar}^{Rn} = 0.09 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, bei 15 °C und Normaldruck [28]. Die Diffusionskonstanten von Gasen sind antiproportional zur Wurzel der reduzierten molaren Masse der beiden Bestandteile und zum Druck [29]. Dadurch erhält

man eine abgeschätzte Diffusionskonstante für den hier untersuchten Fall von etwa: $D_{Xe}^{Rn} = 0.23 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer mittleren Diffusionsweite ($d = \sqrt{2Dt}$) von etwa 70 cm in drei Stunden. Dies ist in etwa die gleiche Größenordnung wie sie der Versuchsaufbau aufweist, weshalb nicht ausgeschlossen ist, dass die Diffusion des Radons zumindest einen Teil des zeitlich verzögerten Adsorptionsgleichgewichts erklärt. Um diese Hypothese zu belegen, wurde auf zwei verschiedene Arten versucht, Konvektion während der Adsorption zu erzeugen, um somit einen schnelleren Transport des Radons zum Adsorbens herbeizuführen. Im ersten Versuch wurde bei Adsorptionsmessungen mit dem MOF ein Teil von V_{cv} mit kochendem Wasser geheizt, um einen Temperaturgradienten und dadurch Konvektion zu erzeugen. Geheizt wurde immer während der drei-Stunden langen Adsorptionszeit. Bei der ersten Messung wurde nach einer Stunde und nach eineinhalb Stunden, für jeweils 15 Minuten, das Heizbad angebracht. Eine weitere Messung wurde bei zwei Stunden durchgängiger Heizdauer nach einer halben Stunde, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 und Abbildung 4.6 dargestellt.

Heizdauer[h]	ad_{Rn}	Rn.: H[$10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Pa kg}}$]	Xe.: Adsorption[$10^{-1} \frac{\text{g}}{\text{g}}$]
0	33.2 ± 0.7	11.9 ± 0.4	1.75 ± 0.09
0.5	37.5 ± 0.7	14.2 ± 0.3	1.73 ± 0.09
2	39.6 ± 0.6	15.7 ± 0.3	1.74 ± 0.09

Tabelle 4.8: Radon- und Xenon-Adsorption durch das MOF in Abhängigkeit der Heizdauer. Gemessen wurde in einem Radon-Xenon-Gemisch, bei Raumtemperatur und mit einem Adsorptionsdruck von 264 mbar.

Um den Einfluss des Heizens möglichst deutlich darzustellen, wurden die relativen Adsorptionen benutzt und die gemeinsamen systematischen Fehler auf die Volumina nicht mit berücksichtigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass ad_{Rn} mit steigender Heizdauer zunimmt. Jedoch ist eine Sättigung zu erkennen, die noch weit unterhalb des Gleichgewichtswerts liegt. Der Druck stieg während des Heizens um nur ein bis zwei mbar, weswegen eine Temperaturänderung des Adsorbenses, welche die Messungen verfälschen könnte, vernachlässigt werden kann. Andere durch das Heizen hervorgerufene Effekte neben der beschleunigten Diffusion/Konvektion konnten bisher nicht ausgemacht werden. Dass der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird, kann ein Indiz für zumindest einen zusätzlichen verlangsamenden Effekt sein, oder aber es kann durch das partielle Erwärmen nicht genug Konvektion erzeugt werden.

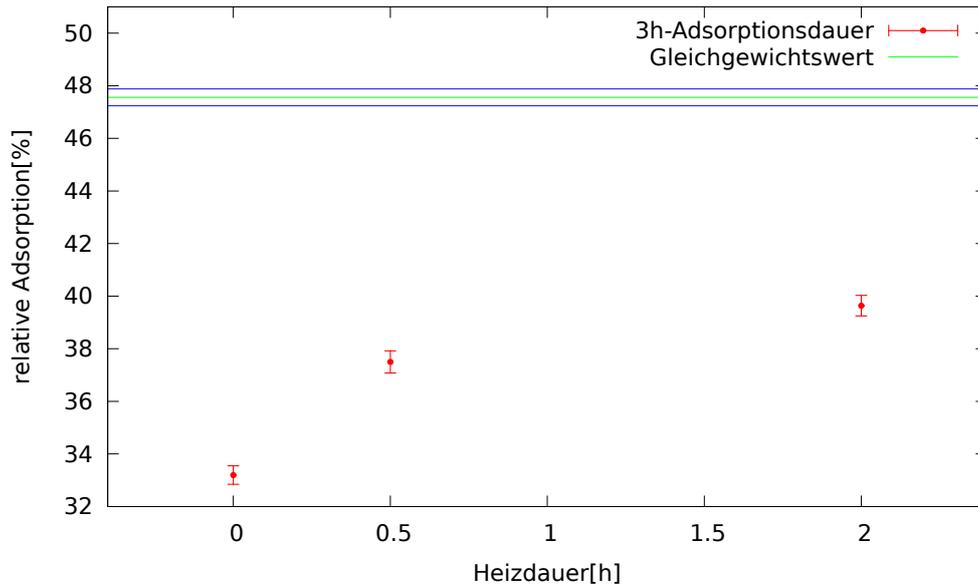


Fig. 4.6: Einfluss von partiellem Heizen von V_{cv} auf ad_{Rn} . Zusätzlich ist der Gleichgewichtszustand aus der Langzeitmessung mit eingezeichnet. Gemessen wurde in einem Radon-Xenon-Gemisch, bei Raumtemperatur und mit einem Adsorptionsdruck von 264 mbar.

Um dies zu klären, wurde in einem nächsten Schritt ein kleiner Draht in V_{cv} angebracht, der von außen - mittels Magneten - bewegt werden konnte. Dadurch sollte Konvektion entstehen und das Gas durchmischen. Diesmal wurden die Messungen mit dem Molekularsieb 5 \AA bei drei Stunden Adsorptionsdauer durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde, zwei Stunden lang, jede zehn Minuten für jeweils eine Minute gerührt, bei der zweiten Messung wurde zwei Stunden durchgehend gerührt. Die Messwerte sind in Tabelle 4.9 und Abbildung 4.7 dargestellt.

Rührdauer[h]	ad_{Rn}	Rn.: $H[10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{Pa kg}}]$	Xe.: Adsorption [$10^{-1} \frac{\text{g}}{\text{g}}$]
0	33.2 ± 0.5	5.5 ± 0.2	1.05 ± 0.05
0.2	35.0 ± 0.5	6.0 ± 0.2	1.08 ± 0.05
2	36.8 ± 0.5	6.5 ± 0.2	1.07 ± 0.059

Tabelle 4.9: Radon und Xenon-Adsorption durch den Molekularsieb 5 \AA in Abhängigkeit der Rührdauer. Gemessen wurde in einem Radon-Xenon-Gemisch, bei Raumtemperatur und mit einem Adsorptionsdruck von 255 mbar.

Die Darstellung der Messergebnisse ist analog der im oberen Abschnitt diskutier-

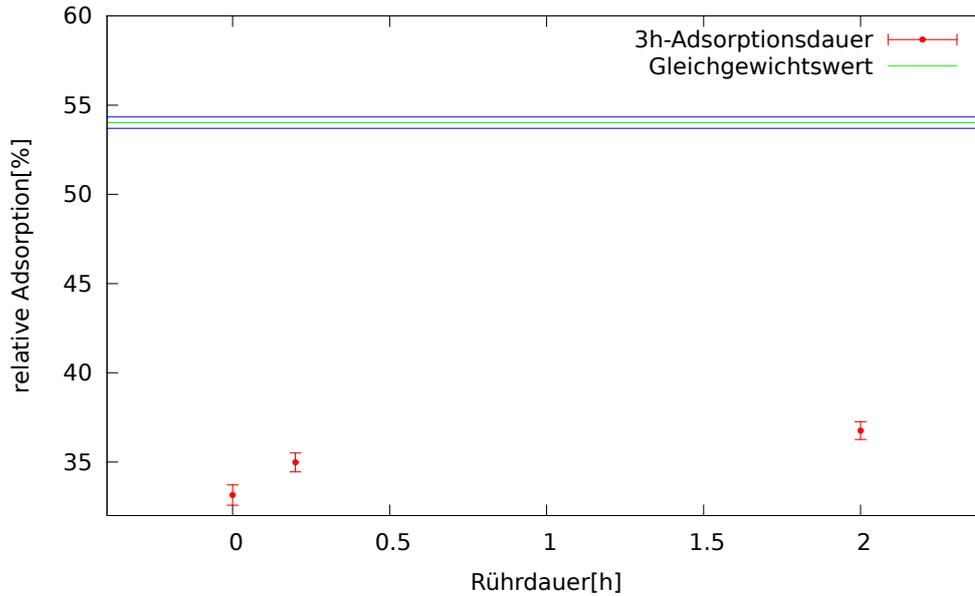


Fig. 4.7: Einfluss des Rührens mit einem Metalldraht auf ad_{Rn} . Der Draht wurde in V_{cv} angebracht und mit einem Magneten bewegt. Zusätzlich ist der Gleichgewichtswert mit Fehlern eingezeichnet. Gemessen wurde in einem Radon-Xenon-Gemisch, bei Raumtemperatur und mit einem Adsorptionsdruck von 255 mbar.

ten Messungen gewählt. Es ist auch hier ein positiver Zusammenhang zwischen dem Rühren und der Adsorption von Radon zu erkennen. Allerdings ist der Einfluss hier deutlich geringer und trotz zwei-stündigen Rührens erreicht man den Gleichgewichtswert nicht annähernd. Dies kann nun auf verschiedene Dinge hindeuten. Zum einen ist es möglich, dass durch das Rühren noch weniger Konvektion als durch das Heizen erzeugt wurde. Zum anderen kann es beim Heizen auch zu einem zusätzlichen Effekt gekommen sein und die Diffusion ist nur für einen kleinen Teil des Verlaufs verantwortlich. Außerdem wurden unterschiedliche Adsorbentien benutzt, wodurch die beiden Methoden nur bedingt vergleichbar sind. Auch wenn nicht mit Sicherheit festgestellt wurde, welche Effekte in welchem Maße zum zeitlichen Verlauf der Radon-Adsorption beitragen, weisen vor allem die Ergebnisse in Abbildung 4.7 darauf hin, dass die langsame Diffusion einen Teil dazu beiträgt. Ebenso ist jedoch zu vermuten, dass es weitere Effekte - wie zum Beispiel die oben diskutierten Transportprozesse - gibt. Eine andere Überlegung, die weder mit Diffusion, noch mit dem Transport in innere Bereiche des Adsorbentes zu tun hat, wird im nächsten Abschnitt anhand einer kleinen Simulation dargestellt.

Simulation der zeitlichen Entwicklung der Adsorption eines Xenon-Radon-Gemisches

In diesem Abschnitt soll eine kleine Simulation zum Verlauf der Adsorption von Radon und Xenon vorgestellt werden. Simuliert wird ein Adsorbens mit genau 10^6 Plätzen, an die ein Gasatom gebunden werden kann. Das Adsorbens befindet sich in einem Xenon-Radon-Gemisch, das, wie in den durchgeführten Messungen, nur einen kleinen Teil Radon von höchstens einem Prozent aufweist. Es wurde eine Xenonmenge von $4 \cdot 10^6$ Atomen gewählt, um vergleichbare relative Adsorptionen wie im Experiment zu erhalten. Die Plätze des Adsorbenses sind immer komplett besetzt und es können nur Atome ausgetauscht, jedoch keine leeren Plätze erzeugt werden. Am Anfang der Simulation ist das Adsorbens, dem Verhältniss von Radon zu Xenon entsprechend, mit den beiden Gasen besetzt. Die Idee dahinter ist, dass beim ersten Strömen des Gases auf das Adsorbens jedes Atom adsorbiert wird und somit zunächst kein Unterschied zwischen Radon und Xenon gemacht wird. Dass dies näherungsweise so zutrifft, ist in Tabelle 4.3 zu erkennen. Dort weist die Messung bei 20 Minuten Adsorptionsdauer ähnliche Radon- und Xenon-Adsorptionen auf.

Die zeitliche Taktung der Simulation wird durch die Kollisionen der Gasteilchen mit dem Adsorbens vorgegeben. Die Kollisionsfrequenz ist durch Gleichung 2.10 gegeben und wird aufgrund der immer gleichen Anzahl freier Teilchen und der Dominanz des Xenons als konstant angenommen. Die Adsorbens-Plätze werden mit dieser Frequenz zufällig ausgewählt und mit einer für Radon und Xenon unterschiedlichen Desorptions-Wahrscheinlichkeit wird das vorhandene mit dem ankommenden Teilchen ausgetauscht. Ob das ankommende Teilchen ein Radon- oder Xenonatom ist, wird über die unterschiedlichen Kollisionsfrequenzen gesteuert. Dort gehen nach Gleichung 2.10 die Masse und der Druck (gleichbedeutend mit der freien Teilchenzahl) ein. Die Desorptionswahrscheinlichkeit wird durch die statistische Physik und die Annahme eines Systems mit zwei Zuständen gegeben. Der eine Zustand beschreibt das Teilchen in adsorbiertem Zustand mit der Bindungsenergie $-E_{ad}$, der andere das freie Teilchen ohne Bindungsenergie. Die Wahrscheinlichkeit für den freien Zustand ist dann gegeben durch:

$$p_{de} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{ad}}{kT}}}. \quad (4.2)$$

Dies ist im Limes von $E_{ad} > kT$ gleich dem Exponentialfaktor in Gleichung 2.9. Da die Adsorptionsenergie für Radon höher als die für Xenon ist, wird dieses al-

so weniger oft desorbiert, wodurch die relative Adsorption von Radon ansteigt. In Abbildung 4.8 sind drei Simulationsergebnisse dargestellt, bei denen immer ein Verhältnis von Radon zu Xenon von 1 : 100 verwendet wurde. Als Parameter wurden die Adsorptionsenergien von Radon und Xenon variiert, wobei die Größenordnung der Adsorptionsenergie für Xenon der obigen Messung entnommen wurde.

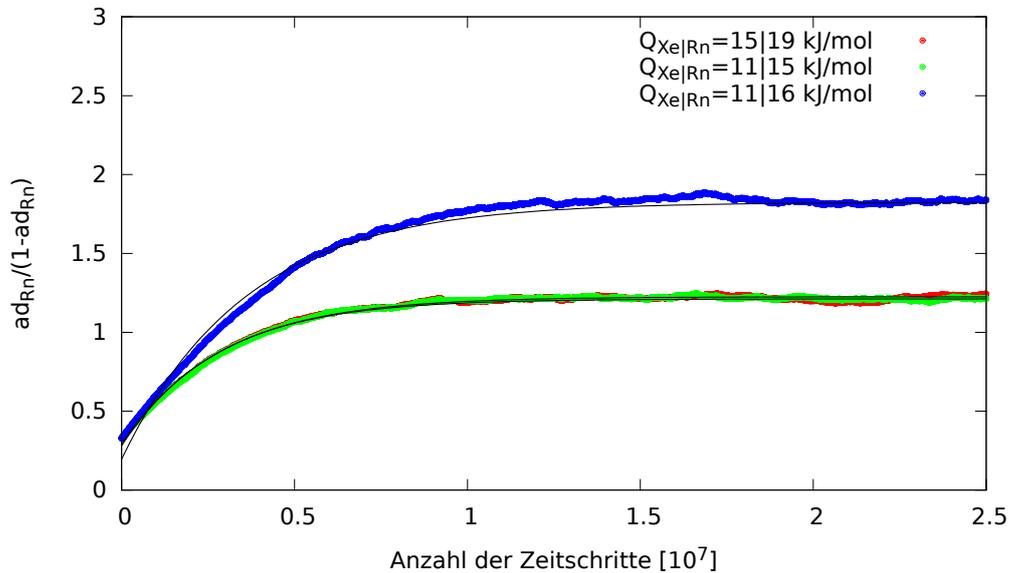


Fig. 4.8: Ergebnisse der Simulation bei verschiedenen Adsorptionsenergien. Es wurden Fits mit Gleichung 4.1 durchgeführt.

Als Größe für die Adsorption wurde $ad_{Rn}/(1 - ad_{Rn})$ verwendet, weil dies proportional zur Henry-Konstante ist, die bei den experimentellen Daten benutzt wurde. Man erkennt, dass bei gleicher Differenz zwischen den Adsorptionsenergien, auch fast gleiche Simulationsdaten entstehen. Dies ist verständlich, da Gleichung 4.2 bei den verwendeten Energien durch den einfachen Exponentialfaktor, wie er in Gleichung 2.9 auftritt, genähert werden kann und dann das Verhältnis von p_{de}^{Xe} zu p_{de}^{Rn} nur von der Energiedifferenz abhängt. Bei höherer Differenz liegt der Gleichgewichtswert dementsprechend auch höher. Mit den Simulationsdaten und Gleichung 4.1 wurde ein Fit durchgeführt, dessen Parameter in Tabelle 4.10 aufgelistet sind.

Die Fitfunktion beschreibt die Simulationsdaten bei kleinen Energiedifferenzen recht gut, passt aber bei größeren Differenzen zu frühen Zeitpunkten nicht zu den Daten. Es ist trotzdem zu erkennen, dass ein höherer Gleichgewichtswert auch mit einer längeren Zeitspanne bis zu dessen Erreichen verbunden ist. Dies widerspricht den experimentellen Daten, bei denen - bei gleichem Adsorptionsgleichgewicht - un-

	H_{equi}	H_0	λ	$ad_{Rn}^{eqi}[\%]$
$Q_{Xe Rn} = 11 15 \text{ kJ/mol}$	1.22	0.29	3.56	55
$Q_{Xe Rn} = 15 19 \text{ kJ/mol}$	1.21	0.28	3.61	55
$Q_{Xe Rn} = 11 16 \text{ kJ/mol}$	1.82	0.20	32.79	65

Tabelle 4.10: Fitparameter der Fits von Gleichung 4.1 an die Simulationsdaten. Die Fehler werden nicht angegeben, da sie aufgrund der vielen Messwerte und den simulationsbedingten Schwankungen stark unterschätzt sind. Zusätzlich wird die relative Adsorption im Gleichgewicht angegeben, um einen besseren Vergleich zu den Messwerten zu erhalten.

terschiedliche Zeitkonstanten gemessen wurden. Es gibt also einen weiteren unbekanntem Effekt, der den zeitlichen Verlauf beeinflusst, oder die im Modell gemachten Annahmen, wie zum Beispiel das Fehlen freier Plätze, schränken zu stark ein. Da das Modell für die Simulation stark vereinfacht ist, kann man auch auf keinen quantitativen Zusammenhang zwischen erreichter relativer Adsorption und Differenz der Adsorptionsenergien schließen. Allerdings motiviert diese Simulation die für die experimentellen Daten benutzte Fitfunktion und bietet eine mögliche Erklärung für einen Teil des beobachteten zeitlichen Verlaufs.

Zusammenfassung der Überlegungen zur zeitlich verzögerten Radonadsorption

Insgesamt wurden zwei, in ihrer Art unterschiedliche, Erklärungsansätze für den zeitlichen Verlauf der Radon-Adsorption gegeben. Zum einen gibt es offensichtlich einen Adsorbens-abhängigen Effekt, da unterschiedliche Verläufe bei den beiden Molekularsieben beobachtet wurden. Die Simulation im letzten Abschnitt liefert einen solchen Ansatz für einen Adsorbens-abhängigen Effekt. Allerdings sind deren Ergebnisse nur bedingt mit den Messergebnissen vereinbar. Vor allem unterschiedliche Zeitkonstanten bei gleichem Gleichgewichtswert, wie sie bei den Molekularsieben beobachtet werden, lassen sich nicht durch die Simulation erklären. Es muss demnach entweder noch einen weiteren Adsorbens-abhängigen Effekt geben, oder die Annahmen für die Simulation waren zu stark einschränkend. Eine andere mögliche Erklärung war die langsame Diffusion des Radons im Xenon. Der dadurch entstehende zeitliche Verlauf wäre Adsorbens-unabhängig und kann daher nur einen Teil des Beobachteten Verlaufs erklären. Dass Diffusion aber zumindest eine kleine Rolle

spielt, legen die Messungen, bei denen durch das Bewegen eines Metalldrahtes Konvektion erzeugt wurde nahe. Wie viel die Diffusion ausmacht konnte nicht exakt bestimmt werden, da nicht festgestellt werden konnte, ob durch das Rühren genug Konvektion erzeugt wurde, um den Effekt auf Grund von Diffusion komplett zu eliminieren. Sicher kann man also nur sagen, dass die Diffusion des Radons im Xenon eine Rolle spielt, es aber zusätzliche Adsorbens-abhängige Effekte geben muss.

5 Zusammenfassung und Fazit

Bei der Suche nach dunkler Materie braucht man wegen der extrem seltenen Ereignisse einen möglichst sauberen Detektor um Untergrundereignisse so weit wie möglich zu vermeiden. Im Fall der XENON-Detektoren ist die Verunreinigung von ^{222}Rn ein Problem das behandelt werden muss. Ein Reinigungssystem basierend auf Adsorption soll die durch Emanation erzeugte Radon-Kontamination deutlich reduzieren. Das Radon soll so lange zum durchqueren des Adsorbenses brauchen, dass der größte Teil beim Austreten bereits zerfallen ist. In dieser Arbeit wurden an zwei Versuchsaufbauten Messungen zur Adsorption von Radon und Xenon durchgeführt.

Zum einen wurde unter realistischen Bedingungen die maximale Adsorption von Xenon durch die Aktivkohle Blücher 100050 bestimmt. Diese Größe ist sehr wichtig, weil man mit ihr abschätzen kann wie viel Xenon im Reinigungssystem gehalten wird und damit nicht als Detektionsmaterial zur Verfügung steht. Bei $-80 \pm 1.5^\circ\text{C}$ und ab einem Druck von ungefähr zwei bar liegt die pro Gramm adsorbierte Xenonmenge konstant bei $(1.42 \pm 0.02_{stat} \pm 0.06_{sys})$ [g/g]. Zusätzlich wurden Messungen bei anderen Temperaturen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.1 zu finden sind.

Zum anderen wurde die Adsorption eines Radon-Xenon Gemisches durch drei verschiedene Adsorbentien untersucht. Das untersuchte MOF zeigte sowohl für Radon als auch für Xenon das beste Adsorptionsvermögen, wohingegen die beiden untersuchten Molekularsiebe einen größeren Unterschied zwischen der Adsorption von Radon und der Adsorption von Xenon aufwiesen. In Bezug auf einen möglichen Einsatz für das XENON-Projekt muss man feststellen, dass die in [18] untersuchten Aktivkohlen deutlich bessere Ergebnisse aufwiesen, weswegen ein solcher Einsatz für die hier untersuchten Adsorbentien nicht empfohlen wird.

Zusätzlich wurde versucht eine Erklärung für das - im Vergleich zur Xenon-Adsorption - späte Erreichen des Gleichgewichts bei der Radon-Adsorption zu finden. Es wurde festgestellt, dass zwar die Diffusion von Radon durch das Xenon innerhalb des Versuchsaufbaus einen Teil dazu beiträgt, es aber weitere Adsorbens-abhängige

5 Zusammenfassung und Fazit

Effekte geben muss. Der verwendete Versuchsaufbau eignet sich derzeit vor allem für Messungen des Adsorptionsgleichgewichts. Betrachtet man die geplante Reinigung des Xenons beim XENON-Detektor, sind aber vermutlich Messungen bei kürzeren Adsorptionsdauern interessant, da dort ständig neues Xenon durch das Adsorbens gepumpt wird. Will man diese Messungen durchführen, ist es notwendig den zeitlichen Verlauf der Radon-Adsorption besser zu verstehen und weitere Messungen wären unumgänglich.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rotationskurve NGC 3198	2
1.2	Detektorprinzip XENON1100	4
2.1	Zerfallsreihe von ^{238}U	7
2.2	Adsorptions-Übersicht	10
2.3	Einteilung in 6 Isotherme-Typen	13
3.1	Schematischer Versuchsaufbau zu Messung der Xenon-Isothermen .	17
3.2	Versuchsaufbau zu Messung der Xenon-Isothermen	18
3.3	Temperaturfaktor bei -40°C	20
3.4	Temperaturfaktor bei -80°C	20
3.5	Temperaturfaktor bei -40°C mit Verflüssigung	21
3.6	Schematischer Versuchsaufbau zur Messung der Xenon-Radon-Ad- sorption	24
3.7	Versuchsaufbau zur Messung der Xenon-Radon-Adsorption	25
3.8	Beispielhafte Aktivitätsmessung	26
4.1	Xenon-Isotherme bei Raumtemperatur	32
4.2	Xenon-Isotherme bei $T=-(40 \pm 1.5)^{\circ}\text{C}$	33
4.3	Xenon-Isotherme bei $T=-(80 \pm 1.5)^{\circ}\text{C}$	33
4.4	Langmuir-Konstante in Abhängigkeit der Temperatur	34
4.5	Henrykonstanten für die Molekularsiebe bei unterschiedlichen Ad- sorptionsdauern	40
4.6	Einfluss von Heizen auf die Radon-Adsorption	43
4.7	Einfluss von Rühren auf die Radon-Adsorption	44
4.8	Simulationsergebnisse für den Adsorptionsverlauf	46

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenstellung der Adsorbenzien	12
2.2	Vergleich einiger physikalischer Größen von Radon und Xenon . . .	16
3.1	Volumen von Aufbau 1	19
3.2	Temperaturfaktoren beim 1. Aufbau	21
3.3	Volumenbestimmung von Aufbau 2	24
4.1	Fitparameter der Langmuir-Fits für die Xenon-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen.	31
4.2	Auflistung der Massen der verwendeten Proben und des Adsorptionsdrucks	35
4.3	Radonadsorptions-Ergebnisse der verschiedenen Adsorbenzien bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten	36
4.4	Xenonadsorptions-Ergebnisse der verschiedenen Adsorbenzien bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten	37
4.5	Korrektur wegen Erwärmung von V_{cv}	37
4.6	Gleichgewichtswerte der verschiedenen Adsorbenzien für die Adsorption von Radon und Xenon.	38
4.7	Fitparameter des gefitteten zeitlichen Verlaufs bei den beiden Molekularsieben	40
4.8	Radon- und Xenon-Adsorption durch das MOF in Abhängigkeit der Heizdauer.	42
4.9	Radon und Xenon-Adsorption durch den Molekularsieb 5 Å in Abhängigkeit der Rührdauer.	43
4.10	Simulation: Fitparameter für den zeitlichen Adsorptionsverlauf . . .	47

Literaturverzeichnis

- [1] F. Zwicky. Spectral displacement of extra galactic nebulae. *Helv.Phys.Acta*, 6:110-127, 1933.
- [2] P.A.R. Ade et al. Planck 2013 results. xvi. cosmological parameters. *E-Print*, 2013. arXiv:1303.5076 [astro-ph.CO].
- [3] T. S. van Albada, J. N. Bahcall, K. Begeman, and R. Sancisi. Distribution of dark matter in the spiral galaxy NGC 3198. *ApJ*, 295:305--313, August 1985.
- [4] Manuel Drees and Gilles Gerbier. Mini-Review of Dark Matter: 2012. *E-Print*, 2012. arXiv:1204.2373 [hep-ph].
- [5] Luca Scotto Lavina. Latest results from XENON100 data. *E-Print*, 2013. arXiv:1305.0224 [hep-ex].
- [6] Elena Aprile. The XENON1T Dark Matter Search Experiment. *E-Print*, 2012. arXiv:1206.6288 [astro-ph.IM].
- [7] Guillaume PLante. *The XENON100 Dark Matter Experiment: Design, Construction, Calibration and 2010 Search Results with Improved Measurement of the Scintillation Response of Liquid Xenon to Low-Energy Nuclear Recoils*. PhD thesis, Columbia University, 2012.
- [8] E. Aprile et al. The XENON100 Dark Matter Experiment. *Astropart.Phys.*, 35:573-590, 2012.
- [9] Joachim Kopp, Thomas Schwetz, and Jure Zupan. Global interpretation of direct Dark Matter searches after CDMS-II results. *JCAP*, 1002:014, 2010.
- [10] E. Aprile et al. Dark Matter Results from 225 Live Days of XENON100 Data. *Phys.Rev.Lett.*, 109:181301, 2012.

- [11] Kemski und Partner. <http://www.radon-info.de/shtml/entstehung.shtml>, [10. juli 2013].
- [12] H. F. Lucas. Improved Low-Level Alpha-Scintillation Counter for Radon. *Review of Scientific Instruments*, 28:680--683, September 1957.
- [13] Jerzy Cetnar. General solution of bateman equations for nuclear transmutations. *Annals of Nuclear Energy*, 33(7):640--645, May 2006.
- [14] Hardy Simgen. *Hochempfindlicher Nachweis radioaktiver Edelgasnuklide und natürlicher Radionuklide aus der Uran-Zerfallsreihe*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität, 2003.
- [15] Ralph T. Yang and R. T. Yang. *Gas Separation by Adsorption Processes* -. Imperial College Press, London, new edition edition, 1997.
- [16] Douglas M. Ruthven. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes* -. John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [17] Aaron and Tella. SYNTHESSES AND APPLICATIONS OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MATERIALS : A REVIEW. *Acta Chim. Pharm. Indica*, 2:75--81, 2012.
- [18] Stefan A. Brünner. Study of radon adsorption on activated carbon for a purification system in xenon1t, 2013.
- [19] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309--319, 1938.
- [20] Stephan Maurer. *Prediction of Single Component Adsorption Equilibria* -. Herbert Utz Verlag, München, 2000.
- [21] M.D Donohue and G.L Aranovich. Classification of gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76--77(0):137 -- 152, 1998.
- [22] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361--1403, 1918.
- [23] Marc Weber. A study of radon background in the xenon100 experiment. *AIP Conference Proceedings*, 1338(1):208--213, 2011.

- [24] Sydney Ross and James P. Olivier. *On physical adsorption*. John Wiley and Sons, 1964.
- [25] Easy calculation. <http://easycalculation.com/chemistry/elements/test.php?name=radon>, [10. juli 2013].
- [26] Enrico Conti's Liquid Xenon Page. <http://www.pd.infn.it/conti/lxe.html>, [11. juli 2013].
- [27] Private Konversation mit Stefan Brünner. Mpik. 2013.
- [28] W. Hirst and G. E. Harrison. The diffusion of radon gas mixtures. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 169(939):573--586, 1939.
- [29] T. R. Marrero and E. A. Mason. Gaseous diffusion coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1(1):3--118, 1972.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 22.07.2013,

.....
(Simon Stemmle)