

HERSTELLUNG UND VERWENDUNG
VON HOCHKONZENTRIERTEM HD
ZUR VALIDIERUNG DER KALIBRIERUNG
VON WASSERSTOFFANALYSESYSTEMEN
AM TRITIUMLABOR KARLSRUHE

Masterarbeit

vorgelegt von

Tim Benjamin Brunst

Referent:	Dr. B. Bornschein
Korreferent:	Prof. Dr. G. Drexlin
Betreuende Mitarbeiter:	Dipl.-Phys. R. Größle S. Mirz, M. Sc.

INSTITUT FÜR TECHNISCHE PHYSIK, TRITIUMLABOR KARLSRUHE, FAKULTÄT FÜR PHYSIK,
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT)

31. Mai 2016

PRODUCTION AND UTILISATION
OF HIGHLY CONCENTRATED HD
FOR THE VALIDATION OF THE CALIBRATION
OF HYDROGEN ANALYSIS SYSTEMS
AT THE TRITIUM LABORATORY KARLSRUHE

Master's Thesis

of

Tim Benjamin Brunst

Reviewer: Dr. B. Bornschein
Second Reviewer: Prof. Dr. G. Drexlin
Advisor: Dipl.-Phys. R. Größle
S. Mirz, M. Sc.

INSTITUTE FOR TECHNICAL PHYSICS, TRITIUM LABORATORY, DEPARTMENT OF PHYSICS,
KARLSRUHE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (KIT)

May 31, 2016

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, alle dem Wortlaut oder Sinn nach entnommenen Inhalte anderer Werke an den entsprechenden Stellen unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht, die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis beachtet und keine weiteren Hilfsmittel verwendet zu haben.

Tim Brunst
Karlsruhe, den 31. Mai 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wasserstoffanalytik am Tritiumlabor Karlsruhe	5
2.1	Arbeitsgebiete des Tritiumlabors Karlsruhe	5
2.2	Quantitative Analytik von Wasserstoffisotopologen	7
2.2.1	Kalibrierung von Analytiksystemen auf Grundlage theoretischer Modelle	8
2.2.2	Kalibrierung von Analytiksystemen mittels Referenzgasproben	9
2.3	(Nicht-)lineares Kalibrierverhalten gebräuchlicher Spektroskopiesysteme	10
2.3.1	Kalibrierverhalten eines Raman-Systems	11
2.3.2	Kalibrierverhalten eines Quadrupolmassenspektrometers	13
2.3.3	Kalibrierverhalten eines IR-Absorptionsspektrometers	17
2.4	Notwendigkeit der Kalibrierung mit HD-Konzentrationen auch oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts	21
2.5	Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	23
3	Entwicklung einer Methode zur Herstellung von hochkonzentriertem HD	25
3.1	Funktionsweise kryogener Destillationskolonnen am Beispiel der TRENDA-Anlage	26
3.2	Herstellung von hochkonzentriertem HD durch Destillation im Batch-Betrieb	30
3.2.1	Simulation der Destillation im Batch-Betrieb	31
3.2.2	Durchführung der Destillation im Batch-Betrieb	34
3.3	Herstellung von hochkonzentriertem HD durch semi-kontinuierliche Destillation	38
3.3.1	Simulation der semi-kontinuierlichen Destillation	39
3.3.2	Durchführung der semi-kontinuierlichen Destillation	42
3.4	Vergleich und Bewertung der umgesetzten Destillationsmethoden	43

4	Spektroskopische Messungen an hochkonzentriertem HD	47
4.1	Raman-Messungen an hochkonzentriertem HD	49
4.1.1	Experimentbeschreibung	49
4.1.2	Durchführung der Raman-Messungen	51
4.1.3	Auswertung der gemessenen Daten	51
4.2	Massenspektroskopische Messungen an hochkonzentriertem HD . . .	55
4.2.1	Experimentbeschreibung	55
4.2.2	Durchführung der massenspektroskopischen Messungen . . .	56
4.2.3	Auswertung der gemessenen Daten	57
4.3	IR-Absorptionsmessungen an hochkonzentriertem HD	59
4.3.1	Experimentbeschreibung	59
4.3.2	Durchführung der IR-Absorptionsmessungen	59
4.3.3	Auswertung der gemessenen Daten	61
4.4	Diskussion der Ergebnisse der spektroskopischen Messungen	63
5	Untersuchung der chemischen Stabilität von hochkonzentriertem HD	69
5.1	Ziel der durchgeführten Untersuchung	69
5.2	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten in der Gasphase . . .	71
5.3	Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten in der flüssigen Phase	75
5.4	Diskussion der Ergebnisse	80
6	Zusammenfassung und Ausblick	83
A	Zu spektroskopischen Untersuchungen benötigte Gasmengen	vii
B	Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems	ix
C	Korrelation zwischen dekadischem Absorptionsmaß und Temperatur	xi
	Literatur	xiii

Abbildungsverzeichnis

2.1	Geschlossener Tritiumkreislauf am TLK	7
2.2	Beispiel eines Raman-Spektrums	12
2.3	Beispielspektrum eines Quadrupol-Massenspektrometers	14
2.4	Kalibrierkurven eines Quadrupol-Massenspektrometers	16
2.5	Thermodynamische Gleichgewichte von H ₂ -HD-D ₂ -Mischungen	18
2.6	Beispiel eines IR-Spektrums	19
2.7	Mögliche Konzentrationsabhängigkeiten bei Einzel- und Doppelübergängen	20
3.1	Siedebereiche einer zweikomponentigen Mischung	27
3.2	Schematische Verteilung von Wasserstoffisotopologen über eine Destillationskolonne	29
3.3	Ablauf der Destillation im Batch-Betrieb	31
3.4	Simulierte Konzentrationsverteilung der Wasserstoffisotopologe in der kryogenen Destillationskolonne im Batch-Betrieb	33
3.5	Schema des Experimentaufbaus zur kryogenen Destillation am TLK . .	35
3.6	Gemessene Verteilung der Wasserstoffisotopologe über die kryogene Destillationskolonne der TRENTA-Anlage	36
3.7	Ablauf der Destillation im semi-kontinuierlichen Betrieb	38
3.8	Simulierter Konzentrationsverlauf von HD im Verdampfer bei mehrfacher Prozessschritt-wiederholung	40
4.1	Schema der Verbindungsleitungen zwischen spektroskopischen Systemen am TLK	48
4.2	Schemazeichnung des Raman-Systems	50
4.3	Raman-Spektrum aus RUN119b nach Durchlaufen der Analyseketten .	52
4.4	Schemazeichnung des massenspektroskopischen Systems	56
4.5	Schemazeichnung des IR-Absorptionssystems	60
4.6	IR-Absorptionsmaßspektrum aus RUN119b nach Durchlaufen der Analyseketten	61

4.7	Ergebnisse der Messungen der drei spektroskopischen Systeme im Vergleich	64
5.1	Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der Gasphase . .	72
5.2	Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase bei RUN119a	76
5.3	Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase bei RUN119b	77
B.1	Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems	x
C.1	Korrelation zwischen dekadischem Absorptionsmaß und Temperatur .	xii

Tabellenverzeichnis

3.1	Siedetemperaturen aller sechs Wasserstoffisotopologe	28
3.2	Parameter der Destillation von hochkonzentriertem HD	34
3.3	Zusammensetzung der durch Destillation im Batch-Betrieb hergestellten Probe	37
3.4	Zusammensetzung der durch semi-kontinuierliche Destillation hergestellten Probe	43
3.5	Ergebnisse der kryogenen Destillation beider Versuchsreihen	44
4.1	Überblick der Konzentrationsmessungen mit dem Raman-System . . .	51
4.2	Besetzungswahrscheinlichkeiten der Rotationsgrundzustände bei Wasserstoffisotopologen	53
4.3	Kalibrierfaktoren des Raman-Systems bei der durchgeführten Untersuchung	54
4.4	Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem Raman-System	55
4.5	Zuordnung der Ionensorten auf Massenintervalle im massenspektroskopischen System	57
4.6	Kalibrierfaktoren des massenspektroskopischen Systems	58
4.7	Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem massenspektroskopischen System	58
4.8	Parameter der Konzentrationsmessung mit dem IR-Absorptionssystem	60
4.9	Die zur Konzentrationsbestimmung mit dem IR-Absorptionssystem verwendeten Linien und Parametrisierung der Kalibrierfunktionen . .	62
4.10	Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem IR-Absorptionssystem	63
4.11	Statistische Abweichungen der spektroskopischen Messungen im Ver- gleich	65
4.12	Kombinierte statistische und systematische Abweichungen der spektroskopischen Messungen im Vergleich	66
5.1	Parameter der Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ in der Gasphase aus Raman-Daten	74

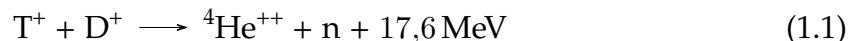
5.2	Parameter der Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase aus IR-Daten	79
5.3	Parameter zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase aus Raman-Daten .	80
5.4	Ergebnisse der Untersuchungen der Stabilität von hochkonzentriertem HD	81
A.1	Für spektroskopische Untersuchungen benötigte Gasmengen	viii
B.1	Linienpositionen im Raman-Spektrum einer H_2 -HD- D_2 -Mischung . . .	ix
B.2	Parameter der Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems	x

1 Einleitung

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Kalibrierung von Wasserstoffanalysesystemen am Tritiumlabor Karlsruhe (TLK). Ziel dabei ist es, die bestehenden Kalibrierungen ausgewählter Systeme anhand von Proben aus hochkonzentriertem HD zu vergleichen und die Gültigkeit der extrapolierten Kalibrierfunktionen für HD-Konzentrationen größer 50 % zu überprüfen. Damit soll am Ende eine Erweiterung der Kalibrierungen durch zukünftige Arbeiten ermöglicht und auf lange Sicht die Genauigkeit von Konzentrationsbestimmungen an Mischungen aus Wasserstoffisotopologen verbessert werden.

Die wichtigsten Isotope von Wasserstoff (H) sind Protium (^1H), Deuterium (^2H oder D) und Tritium (^3H oder T). Unter Normalbedingungen treten diese als diatomare Moleküle auf, den sogenannten homonuklearen Isotopologen (H_2 , D_2 und T_2) und heteronuklearen Isotopologen (HD, HT und DT). Wegen seiner physikalischen Eigenschaften ist gerade das radioaktive Tritium für verschiedene aktuelle Forschungsgebiete von Interesse. Die Hauptaufgabe des TLK liegt in zwei damit verbundenen Großprojekten. Das ist zum einen die Entwicklung des Brennstoffkreislaufs für zukünftige Fusionsreaktoren, zum anderen die Bestimmung der Neutrinomasse mit KATRIN (**K**arlsruhe **T**ritium **N**eutrino **E**xperiment), das zur Hälfte im TLK lokalisiert ist [TLK16].

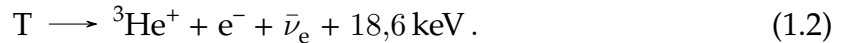
Die Fusion von Tritium und Deuterium zu Helium (^4He) und einem Neutron (n)



hat mit 17,6 MeV eine hohe Energieausbeute bei vergleichsweise niedriger Fusionstemperatur von $1,5 \cdot 10^8 \text{ K}$ [ITER16]. Mit TRENDA (**T**ritium **E**nrichment **T**est **A**ssembly) wird die Isotopentrennung als Teil des Brennstoffkreislaufs für ITER (**I**nternational **T**hermonuclear **E**xperimental **R**eactor) untersucht. In einer kryogenen Trennkolonne werden die Wasserstoffisotopologe dabei verflüssigt. Die Überwachung dieses Prozesses wird in zukünftigen Fusionsreaktoren durch Infrarot-Absorptionsspektroskopie realisiert [Grö15]. Mit TApIR (**T**ritium **A**bsorptions **I**nfrarot

Spektroskopie Experiment) existiert am TLK ein Prototyp zur Konzentrationsbestimmung an Mischungen aus nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologemischungen mittels IR-Absorptionsspektroskopie. Zur Zeit befindet sich ein Folgeexperiment im Aufbau, welches Messungen an tritiumhaltigen Mischungen ermöglichen soll.

Tritium zerfällt unter Aussendung eines Elektrons (e^-) und eines Elektron-Antineutrinos ($\bar{\nu}_e$) zu Helium (${}^3\text{He}$) [Fie92]



Mit einer vergleichsweise kurzen Halbwertszeit von $t_{1/2} = 12,33 \text{ a}$ und einer niedrigen Endpunktsenergie von $18,6 \text{ keV}$ ist Tritium die ideale Quelle zur Bestimmung der Neutrinomasse aus dem Energiespektrum der β^- -Elektronen [KAT05]. Die Überwachung des Tritiumkreislaufs für KATRIN verlangt eine kontinuierliche und nichtinvasive Echtzeitbestimmung der Tritiumreinheit auf dem 10^{-3} -Niveau [Bor06]. Die Raman-Spektroskopie hat sich als für diesen Zweck besonders geeignet erwiesen [Sch13]. Am TLK wurden daher die drei Raman-Systeme LARA1, LARA2 und LARA3 (**L**aser **R**aman **S**ystem **N**ummer **1-3**) zur Analyse von Wasserstoffisotopologemischungen aufgebaut und in Betrieb genommen. Mit LARA3, dem neuesten und am weitesten optimierten System, wurden bereits Untersuchungen am KATRIN-Tritiumkreislauf durchgeführt [Fis14]. Dieses System soll auch während der KATRIN-Messphase zur Bestimmung der Tritiumreinheit Verwendung finden.

Jedoch unterliegt der Umgang mit Tritium aufgrund dessen Radioaktivität besonderen Sicherheitsbestimmungen. Ein weiterer Forschungsbereich des TLK ist daher die Erprobung neuer Analysetechniken zur sicheren Prozessierung von Tritium [Bor11] sowie zur Bestimmung der Konzentration tritiumhaltiger Gasmischungen mithilfe spektroskopischer Systeme. Eine genaue Kalibrierung der Wasserstoffanalysesysteme ist für eine erfolgreiche Konzentrationsbestimmung der untersuchten Wasserstoffmischungen entscheidend. In der Literatur sind keine Informationen in Bezug auf eine Kalibrierung der Analysesysteme für HD-Konzentrationen größer 50 % zu finden. Zwar werden IR-spektroskopische Untersuchungen an HD-Proben mit $c_{\text{HD}} = 90 \%$ beschrieben [Sou80], jedoch nicht die Kalibrierprozedur für Mischungen mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts¹.

Daher wurde die Erforschung der Kalibrierung sowohl für die Raman-Systeme LARA1 bis LARA3 als auch für das IR-Absorptionssystem TApIR in einer Reihe von

¹Die Bedeutung des Begriffs *oberhalb* in diesem Zusammenhang wird in Kapitel 2 erklärt.

Bachelor-, Diplom- und Doktorarbeiten am TLK vorangetrieben². Unter anderem³ erfolgte die Kalibrierung anhand von speziell zu diesem Zweck hergestellten Kalibriergasproben unterschiedlicher Zusammensetzung.

Bisher wurden am TLK jedoch ausschließlich katalytisch hergestellte Mischungen aus den nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen produziert [Sei11]. Durch Katalyse ist eine HD-Konzentrationen von maximal 50 % zu erreichen. Aufgrund der fehlenden Datenpunkte bei höheren HD-Konzentrationen wird die Kalibrierung der Analysensysteme bisher für diesen Phasenraumbereich extrapoliert. Anhand einer solchen Extrapolation kann die Gültigkeit der Kalibrierung jedoch nicht unbedingt gewährleistet werden. Zum Beispiel treten bei IR-Absorptionsmessungen durch die hohe Dichte in der flüssigen Phase nichtlineare Effekte auf [Grö16], die eine vergleichsweise große Unsicherheit auf die Extrapolation der Kalibrierung von TApIR nach sich ziehen. Die bestehenden Kalibrierungen der spektroskopischen Systeme für HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts sollen im Rahmen der vorliegenden Arbeit überprüft werden. Daher werden dieser Arbeit drei konkrete Ziele gesetzt:

- 1. Entwicklung einer Methode zur Herstellung von hochkonzentriertem HD.**
An der TRENTA-Anlage soll eine Methode zur kryogenen Destillation von Referenzgasproben aus hochkonzentriertem HD entwickelt werden. Die dabei produzierten Gasmengen müssen ausreichen, um spektroskopische Messungen durchführen zu können.
- 2. Untersuchung der chemischen Stabilität von hochkonzentriertem HD.**
Durch Langzeitmessungen soll die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ abgeschätzt und mit der Messdauer der spektroskopischen Methoden abgeglichen werden. Das Ziel hierbei ist, zu gewährleisten, dass sich die Konzentration der HD-Probe während der Messzeit nur vernachlässigbar ändert.
- 3. Überprüfung und Vergleich der Kalibrierung ausgewählter spektroskopischer Systeme für hochkonzentriertes HD.**
Anhand der Ergebnisse einer Konzentrationsbestimmung mit Raman- und IR-Absorptionssystem sollen die bestehenden Kalibrierungen verglichen und die

²Zur Kalibrierung der Raman-Systeme siehe z.B. [Sch09; Sei11; Rup12; Bru13; Sch13], zur Kalibrierung des IR-Absorptionssystems siehe z.B. [Woz14; Grö16].

³Die Raman-Systeme können auch anhand eines theoretischen Modells kalibriert werden (siehe Abschnitt 2.2.1).

Gültigkeit der extrapolierten Kalibrierfunktionen für HD-Konzentrationen größer 50 % überprüft werden. Um den Vergleich auszuweiten, wird zusätzlich eine Messung mit dem Quadrupol-Massenspektrometer mQMS durchgeführt.

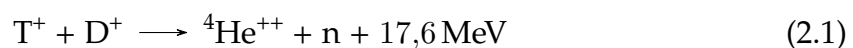
Die Arbeit ist in sechs Kapitel untergliedert. In Kapitel 2 werden die Arbeitsgebiete des TLK vorgestellt und die damit verbundene Notwendigkeit der Kalibrierung mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts im Detail dargelegt. Am Ende dieses Kapitels werden auch die Ziele der vorliegenden Arbeit näher spezifiziert. Untersuchungen zur kryogenen Destillation, durch welche die Herstellung von hochkonzentrierten HD-Proben am TLK ermöglicht wird, werden in Kapitel 3 beschrieben. Inhalt von Kapitel 4 sind die spektroskopischen Messungen, anhand derer die bestehende Kalibrierung der ausgewählten Systeme verglichen wird. Die Untersuchung der chemischen Stabilität von hochkonzentriertem HD ist Inhalt von Kapitel 5. In Kapitel 6 wird ein Überblick über die zentralen Ergebnisse der Arbeit und daraus resultierende Aufgaben am Tritiumlabor Karlsruhe gegeben.

2 Wasserstoffanalytik am Tritiumlabor Karlsruhe

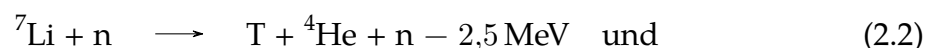
Dieses Kapitel gibt in Abschnitt 2.1 einen Überblick über die Arbeitsgebiete des TLK. Dazu gehört auch die quantitative Analytik von Wasserstoffisotopologen, zu der eine Einführung in Abschnitt 2.2 folgt. Das Kalibrierverhalten verschiedener Analytiksysteme wird in Abschnitt 2.3 beschrieben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit der Kalibrierung dieser Systeme mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Sie wird in Abschnitt 2.4 aufgezeigt. Die daraus resultierenden Ziele der vorliegenden Arbeit werden im Detail in Abschnitt 2.5 erläutert.

2.1 Arbeitsgebiete des Tritiumlabors Karlsruhe

Fusionsforschung Bei der Kernfusion von Tritium (T) und Deuterium (D) zu Helium (^4He) und einem Neutron (n)



wird eine Energie von 17,6 MeV frei. In zukünftigen Reaktoren soll diese Energie kommerziell nutzbar gemacht werden. Die Reaktion findet bei ITER in einem magnetisch eingeschlossenen Plasma bei Temperaturen von $1,5 \cdot 10^8$ K statt [ITER16]. Im inneren Brennstoffkreislauf wird das nach der Reaktion verbleibende Gemisch aufbereitet und das daraus erhaltene Tritium wieder dem Fusionsprozess zugeführt. Um den täglichen Bedarf von mehreren 100 g an reinem Tritium in einem Fusionskraftwerk zu decken [Bor13], wird dort das benötigte Tritium zusätzlich in einem äußeren Brennstoffkreislauf mithilfe der Reaktionen



in sogenannten Blankets erbrütet [Fie92]. Das auf diese Weise erzeugte Tritium wird mittels eines Heliumstroms ausgespült, gereinigt und dem inneren Brennstoffkreislauf zugeführt [Bor13]. Die gesamte TLK-Infrastruktur wurde ursprünglich konzipiert, um Forschungsbeiträge zum Brennstoffkreislauf des Forschungsreaktors ITER zu leisten. Dazu werden verschiedene Experimente betrieben, wie beispielsweise die Anlagen CAPER (CAPRICE PERMCAT¹) zur Untersuchung der Abgasreinigung (Tokamak Exhaust Process) [Bor05] und TRENDA zur Untersuchung der Isotopentrennung ISS (Isotope Separation System) und Wasserdetritiierung WDS (Water Detritiation System) [Ana09] (vergleiche Abbildung 2.1).

Neutrinoophysik Neutrinos sind elementare Fermionen, die im Standardmodell der Teilchenphysik bisher als masselos betrachtet werden [Sch97]. Die Erklärung von Neutrinooszillationen setzt jedoch eine endliche Neutrinomasse voraus [Mal04]. Im Rahmen von KATRIN soll die absolute Neutrinomasse mit bisher unerreichter Sensitivität von $200 \text{ meV}/c^2$ (90 % C.L.) bestimmt werden [KAT05]. Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 12,33 \text{ a}$ zu Helium (${}^3\text{He}$), einem Elektron (e^-) und einem Elektron-Antineutrino ($\bar{\nu}_e$) [Fie92]



Die Masse des Neutrinos hat vor allem im Bereich des kinematischen Endpunkts bei 18,6 keV einen starken Einfluss auf die Form des Elektronenspektrums aus dem Tritium- β -zerfall. Somit kann die Neutrinomasse durch eine Funktionsanpassung an gemessene Daten bestimmt werden. Das verlangt eine starke, fensterlose, gasförmige Quelle aus fast reinem, molekularem Tritium (95 %^{rel.})². Der tägliche Durchsatz von 40 g Tritium muss auf dem 10^{-3} -Niveau stabilisiert werden [Bor06]. Diese Anforderung verlangt nach einer Tritiuminfrastruktur, wie sie weltweit nur das TLK aufweisen kann [Dre05].

Infrastruktur Die Tritiumversorgung dieser Experimente wird durch einen geschlossenen Kreislauf realisiert, der in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist. Im Tritiumlager wird das Tritiumgas in Uran-Getterbetten als Metallhydrid gespeichert. Von dort wird es über ein Rohrsystem an die Experimente verteilt. Das verunreinigte Gas wird danach in einem ersten Schritt so prozessiert, dass das in verschiedenen

¹Beides sind wiederum Abkürzungen für Catalytic Purification Experiment bzw. Permeator Catalyst.

²In der vorliegenden Arbeit werden relative Abweichungen zwischen zwei Prozentwerten, zur Unterscheidung von Angaben einer absoluten Konzentration in %, in %^{rel.} angegeben.

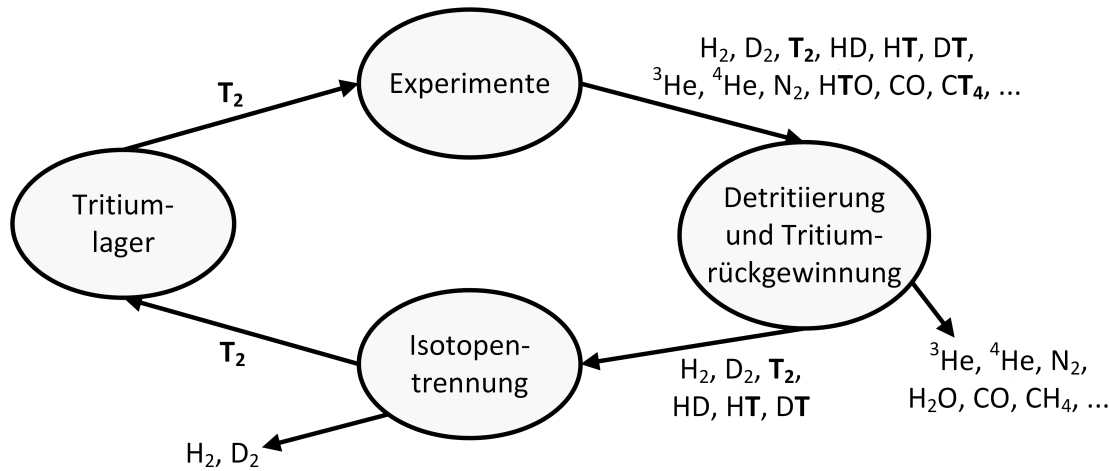


Abbildung 2.1: Geschlossener Tritiumkreislauf am TLK.

Abbildung nach [TLK16].

chemischen Verbindungen vorhandene Tritium zurückgewonnen wird. Am Ende des Prozesses stehen zwei Produktströme, von denen der eine aus den sechs verschiedenen Wasserstoffisotopologen und der andere aus den detritiierten Restgasen besteht. In einem zweiten Schritt wird das Tritium aus der Wasserstoffisotopologenmischung in der Isotopentrennanlage isoliert, um es wieder dem Tritiumlager zuführen zu können.

Zur Steuerung der verschiedenen Prozesse innerhalb des Kreislaufs bedarf es der ständigen Überwachung der prozessierten Gase. Am TLK stellt daher die Analytik ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet dar, in dem Techniken zur Bestimmung der Zusammensetzung chemischer Stoffe untersucht werden.

2.2 Quantitative Analytik von Wasserstoffisotopologen

Durch *quantitative* Analytik werden konkrete Zahlenwerte für Stoffmenge n_i bzw. Konzentration

$$c_i = \frac{n_i}{\sum_j^m n_j} \quad (2.5)$$

einer oder mehrere der m Komponenten in einer Mischung bestimmt. Zur quantitativen Analytik von Wasserstoffisotopologen existiert am TLK eine Vielzahl an

Methoden, die sich grob in die zwei Gruppen Aktivitätsmessungen und Konzentrationsmessungen untergliedern lassen. Methoden der Aktivitätsmessung (z.B. Kalorimetrie, Szintillationszähler) haben im Allgemeinen eine hohe Sensitivität auf den Nachweis von Tritium. Die atomare Tritiumkonzentration lässt sich auf diese Weise sehr genau messen. Die molekularen Stoffmengenanteile aller Komponenten in einer Mischung lassen sich jedoch nur durch Konzentrationsmessung (z.B. Raman-, Massen-, IR-Absorptionsspektroskopie) bestimmen.

Die genaue Kalibrierung dieser Systeme ist für eine erfolgreiche Konzentrationsmessung entscheidend. Die Messsignale S müssen dem entsprechenden Isotopolog Q_2 zugeordnet³ und in Konzentrationen

$$c_{Q_2} = f(S_{Q_2}) \quad (2.6)$$

umgerechnet werden. Der funktionale Zusammenhang zwischen Konzentration und Signal kann im Allgemeinen beliebig kompliziert sein. Im einfachsten Fall ist jedes Signal der Konzentration genau eines Isotopologs zuzuordnen und es besteht ein linearer Zusammenhang:

$$c_{Q_2} = k_{Q_2} \cdot S_{Q_2} \quad (2.7)$$

Die Kalibrierfaktoren k_{Q_2} geben dabei die Proportionalität zwischen gemessenem Signal S_{Q_2} und der tatsächlichen Isotopologkonzentration c_{Q_2} an. Sie können für verschiedene Systeme und sogar systemintern zwischen verschiedenen Messungen begrenzte Gültigkeit haben. Daher muss vor jeder Konzentrationsbestimmung gewährleistet sein, dass eventuell vorhandene Kalibrierfaktoren Gültigkeit besitzen. Falls nicht, müssen aktuelle Kalibrierfaktoren bestimmt werden.

Zur Bestimmung von Kalibrierfaktoren für spektroskopische Konzentrationsmessungen an Mischungen aus Wasserstoffisotopologen gibt es prinzipiell zwei Ansätze, die in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

2.2.1 Kalibrierung von Analytiksystemen auf Grundlage theoretischer Modelle

Der erste Ansatz basiert auf der Berechnung der erwarteten Signalstärke unter Betrachtung aller dafür relevanten Parameter. Auf Grundlage theoretischer Modelle

³Zur einfacheren Schreibweise werden die Wasserstoffisotopologe H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT und DT stellvertretend mit Q_2 zusammengefasst: $Q_2 \in \{H_2, D_2, T_2, HD, HT, DT\}$.

wird ein formaler Zusammenhang zwischen Signalstärke und gesuchter Konzentration hergestellt. Aus der berechneten Signalstärke S_{Q_2} eines Isotopologs Q_2 lassen sich die Kalibrierfaktoren $k_{Q_2}^{\text{theo.}}$ ableiten [Sch13]:

$$k_{Q_2} = \frac{c_{Q_2}}{\eta(S) \cdot S_{Q_2}^{\text{theo.}}} \quad (2.8)$$

Experimentell zu bestimmen bleibt jedoch stets die Effizienz $\eta(S)$ des untersuchten spektroskopischen Systems für alle messbaren Signale. Sie ist abhängig von allen signalverarbeitenden Komponenten und für jedes System individuell verschieden. Zum Beispiel zeigt eine CCD-Kamera bei unterschiedlichen Wellenlängen λ des eintreffenden Lichts unterschiedliche Ausleseeffizienzen. Solche Eigenschaften aller signalverarbeitenden Komponenten lassen sich als systemabhängige Effizienz η zusammenfassen. Sie muss durch den Vergleich eines gemessenen mit einem Referenzspektrum bestimmt werden [Rup12], um die Konzentrationsmessung um den entsprechenden Faktor zu korrigieren.

Bei genauer Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Messsignal und Isotopologenkonzentration sind theoretische Modelle zur Kalibrierung spektroskopischer Systeme geeignet. Abhängig vom untersuchten System kann die theoretische Berechnung des Messsignals jedoch kompliziert sein. Die Bestimmung der systemabhängigen Effizienz unterliegt experimentellen Unsicherheiten.

2.2.2 Kalibrierung von Analytiksystemen mittels Referenzgasproben

Der zweite Ansatz zur Kalibrierung spektroskopischer Systeme ist anhand der Messung einer Referenzgasprobe. Dafür müssen die Konzentrationen aller in der Referenzgasprobe enthaltenen Isotopologe $c_{Q_2}^{\text{Ref.}}$ wohlbekannt sein. Um dies zu erreichen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung.

1. Die Herstellung der Referenzgasprobe in einem kontrollierten Prozess.

Referenzgasproben vorgegebener Zusammensetzung können zum Beispiel mithilfe bekannter Volumen unter Druck- und Temperaturmessung hergestellt werden [Int03a; Int03b]. Am TLK werden solche Verfahren untersucht und genutzt [Sei11]. Beim Umgang mit Tritium ändert sich jedoch aufgrund des radioaktiven Zerfalls die Zusammensetzung der Gasmischung mit der Zeit.

Aus diesem und anderen Gründen⁴ sind tritiumhaltige Referenzgasproben zur Kalibrierung spektroskopischer Systeme ungeeignet.

- 2. Die Bestimmung der Probenkonzentration anhand einer Referenzmethode.** Diese Möglichkeit bietet den Vorteil, dass die aktuelle Konzentration der Probe bekannt ist. Zur Bestimmung der Probenkonzentration können zum Beispiel spektroskopische Systeme anderer Funktionsprinzipien verwendet werden. Die Unsicherheit auf die Kalibrierung hängt dabei jedoch von der Genauigkeit der Referenzmethode ab.

Die Kalibrierfaktoren k_{Q_2} ergeben sich dann durch:

$$k_{Q_2} = \frac{c_{Q_2}^{\text{Ref.}}}{S_{Q_2}}. \quad (2.9)$$

2.3 (Nicht-)lineares Kalibrierverhalten gebräuchlicher Spektroskopiesysteme

Am TLK wurden die beiden im letzten Abschnitt vorgestellten Ansätze an verschiedenen Systemen getestet und mehrfach durchgeführt. Jedes System zeigt dabei ein individuelles Kalibrierverhalten. In diesem Abschnitt werden die Funktionsprinzipien von drei auf unterschiedlichen Effekten basierenden Systemen vorgestellt und ihre Kalibrierverhalten erläutert. Details zum jeweiligen System folgen in Kapitel 4. Es handelt sich um

- LARA2, einem Raman-spektroskopischen System,
- mQMS, einem massenspektroskopischen System und
- TApIR, einem IR-Absorptionssystem.

Allgemein wird zum Umgang mit Tritium das Verständnis der Effekte bei den nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen vorausgesetzt. Da zwei der Systeme nicht mit Tritium betrieben werden, reduzieren sich die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit auf die nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologe H_2 , HD und D_2 .

⁴Das sind zum Beispiel selbst-equilibrierende Reaktionen [Uda92] sowie Gas-Wand- [Sou86] und Gas-Gas-Wechselwirkungen [Fis11].

2.3.1 Kalibrierverhalten eines Raman-Systems

Ein Raman-System⁵ wird am TLK zur Überwachung der Tritiumquelle von KATRIN eingesetzt. Es hat den Vorteil eine nichtinvasive, kontinuierliche Echtzeitanalyse der Tritiumreinheit zu leisten und erreicht dabei die geforderte relative Genauigkeit des KATRIN-Designs von 10^{-3} [KAT05; Fis11].

Funktionsprinzip Das Funktionsprinzip beruht auf Spektroskopie unter Ausnutzung des Raman-Effekts [Lon02]. Dabei wird ein Teil einer Gasmischung mit einem Laser bestrahlt. Die Laserphotonen streuen inelastisch an den Gasmolekülen, wobei Energie abgegeben oder aufgenommen wird. Die Gasmoleküle werden so in Rotations- und Vibrationszustände angeregt. Die an ein Molekül abgegebene Energie führt zur Wellenlängenänderung des gestreuten Photons. Diese Wellenlängenänderung wird als Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ bezeichnet. Werden die gestreuten Photonen spektrometrisch untersucht, ergeben sich Linien bei bestimmten Raman-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ im Spektrum (siehe Abbildung 2.2). Das gemessene Signal S_{Q_2} entspricht der integrierten Intensität einer Linie im Spektrum. Die Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ einer solchen Linie ist charakteristisch für das gestreute Isotopolog und dessen angeregten Zustand. Die Intensität

$$S_{Q_2}(T) = J_{\text{La.}} \cdot \rho_{Q_2} \cdot \phi_{Q_2} \cdot \tilde{\nu}_0 \cdot \tilde{\nu}_s^3 \cdot N_{Q_2}(T) \cdot \eta \quad (2.10)$$

einer Linie des Isotopologs Q_2 setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen [Lon02]:

- $J_{\text{La.}}$ ist die Leistungsdichte des Lasers.
- ρ_{Q_2} ist die Teilchenzahldichte des Isotopologs Q_2 in der Mischung.
- ϕ_{Q_2} ist die Linienstärkefunktion [Car72].
- $\tilde{\nu}_0$ und $\tilde{\nu}_s^3$ sind die Wellenzahlen des Lasers bzw. des gestreuten Lichts [McC06].
- $N_{Q_2}(T)$ ist die Besetzungszahl des Zustands vor der Streuung.
- η ist die systemabhängige Effizienz, in diesem Fall die spektrale Sensitivität [Rup12].

Aus Gleichung 2.10 ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität S_{Q_2} und der Teilchenzahldichte N_{Q_2} abzuleiten.

⁵Am TLK existieren derzeit drei LARA-Systeme, die nach demselben Messprinzip funktionieren, sich jedoch im Aufbau leicht unterscheiden.

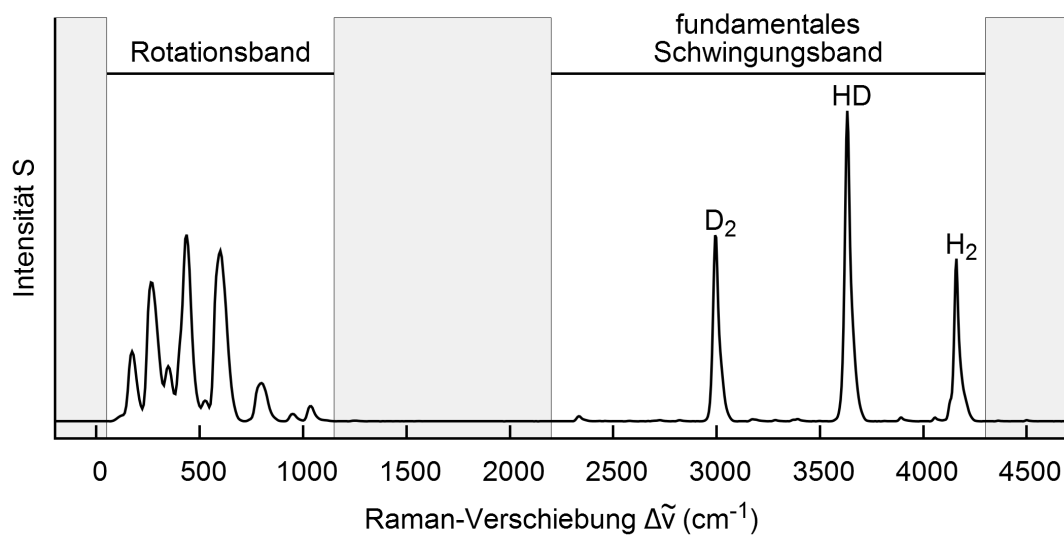


Abbildung 2.2: Beispiel eines Raman-Spektrums.

Dargestellt ist ein im Rahmen dieser Arbeit gemessenes Raman-Spektrum einer H₂-HD-D₂-Mischung. Die Intensität S der Raman-Linien wird über der Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ in cm⁻¹ aufgetragen. Die Linien werden in das Rotationsband und das fundamentale Schwingungsband unterteilt [Lon02]. Im fundamentalen Schwingungsband sind exemplarisch die Linien der Isotopologe H₂, HD und D₂ markiert. Das Spektrum wurde mit der von T. M. James beschriebenen Analysesoftware bearbeitet [Jam13].

Kalibrierverhalten Alle Beiträge in Gleichung 2.10 sind entweder experimentell vorgegeben ($J_{\text{La.}}, \tilde{\nu}_0$), lassen sich berechnen ($\phi_{\text{Q}_2}, \tilde{\nu}_s^3, N_{\text{Q}_2}(T)$) oder messen (ρ_{Q_2}, η). Daher ist eine Kalibrierung auf Grundlage theoretischer Modelle möglich. In der Dissertation von M. Schlösser werden umfangreiche Untersuchungen und eine Kalibrierung des Raman-Systems am TLK auf Grundlage theoretischer Modelle beschrieben [Sch13].

Ebenso wurde das Raman-System mittels Referenzgasproben kalibriert. Durch Bildung relativer Intensitäten

$$I_{\text{Q}_2} = \frac{S_{\text{Q}_2}}{\sum_{q_2} S_{q_2}}, \quad q_2 \in \{\text{H}_2, \text{HD}, \text{D}_2\} \quad (2.11)$$

lassen sich in Gleichung 2.10 die Leistungsdichte des Lasers $J_{\text{La.}}$ sowie Druck- und Temperaturabhängigkeit der Teilchenzahldichte ρ_{Q_2} eliminieren. Diese relative Kalibrierung hat somit gegenüber einer absoluten Kalibrierung den Vorteil, dass während der Messung auftretende Schwankungen dieser Größen nicht berücksichtigt werden müssen. Die Kalibrierfaktoren der Isotopologe Q_2 ergeben sich bei Messung einer Referenzgasprobe mit bekannter Zusammensetzung $c_{\text{Q}_2}^{\text{Ref.}}$ daher durch

$$k_{\text{Q}_2} = \frac{c_{\text{Q}_2}^{\text{Ref.}}}{I_{\text{Q}_2}}. \quad (2.12)$$

Die Kalibrierfunktionen sind linear für alle Wasserstoffisotopologe Q_2 :

$$c_{\text{Q}_2} = k_{\text{Q}_2} \cdot I_{\text{Q}_2}. \quad (2.13)$$

Somit genügt zur Kalibrierung des Systems für alle möglichen Gaszusammensetzungen eine wohlbekannte Referenzgasprobe.

2.3.2 Kalibrierverhalten eines Quadrupolmassenspektrometers

Das Quadrupol-Massenspektrometer mQMS wird am TLK aufgrund seines mobilen Aufbaus auf einem Rolltisch an verschiedenen Experimenten zur Gasanalyse eingesetzt, unter anderem zur Überwachung der Isotopentrennung mit TRENTA. Es ist ausschließlich für Messungen mit nichtradioaktiven Stoffen konzipiert, da der Umgang mit Tritium höhere Sicherheitsmaßnahmen erfordert, wodurch die Mobilität eingeschränkt wäre.

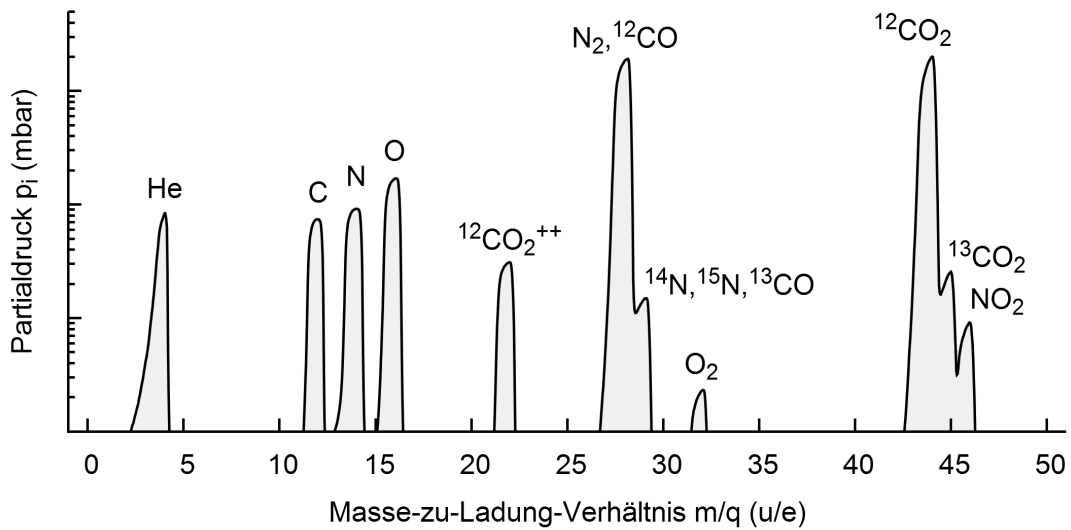


Abbildung 2.3: Beispielspektrum eines Quadrupol-Massenspektrometers.

Das gezeigte Spektrum einer CO_2 -He- N_2 -Mischung wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer des TLK-Experiments TRIHYDE aufgenommen [Rei15]. Der gemessene Ionenstrom S wird intern in Partialdrücke p_i umgerechnet. Das Spektrum entsteht durch logarithmisches Auftragen des Partialdrucks p_i in mbar über dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis der detektierten Ionen $\frac{m}{q}$ in $\frac{u}{e}$. Die den Signalen zugeordneten Ionen sind im Schaubild markiert.

Funktionsprinzip Das Messprinzip beruht auf der Selektion von ionisierten Molekülen nach deren Masse-zu-Ladung-Verhältnissen mithilfe eines oszillierenden elektrischen Feldes [Gro13]. Dazu wird das zu untersuchende Gas bei geringen Drücken ionisiert und die Ionen in einem statischen elektrischen Feld beschleunigt. Die Masse-zu-Ladung-Selektion geschieht durch das Abtasten verschiedener Frequenzen des elektrischen Wechselfelds eines Quadrupols. Der Quadrupol wird nur von Ionen mit zur gerade angelegten Frequenz passendem Masse-zu-Ladung-Verhältnis passiert. Hinter dem Quadrupol wird der ankommende Ionenstrom S detektiert.

Das Spektrum einer CO_2 -He- N_2 -Mischung ist exemplarisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Beim Ionisieren kann es zu Mehrfachionisation ($^{12}\text{CO}_2^{++}$) und Fragmentierung (C,N,O, usw.) kommen [Gro13], was im dargestellten Spektrum deutlicher als in Spektren von Wasserstoffisotopologemischungen zu erkennen ist. Die-

se Effekte müssen bei der Datenauswertung im Allgemeinen berücksichtigt werden⁶.

Bei Betrachtung der Wasserstoffisotopologe Q_2 mit dem mQMS werden relative Signale $S_{Q_2}^{\text{rel.}}$ berechnet:

$$S_{Q_2} = \frac{S_{Q_2}}{\sum_{q_2} S_{q_2}}, \quad q_2 \in \{H_2, HD, D_2\}. \quad (2.14)$$

Kalibrierverhalten Das Quadrupol-Massenspektrometer mQMS wird am TLK anhand von Referenzgasproben kalibriert⁷. Als Referenzgasproben dienen verschiedene H_2 - D_2 -Kalibriermischungen mit von der jeweiligen Herstellerfirma bestimmter Zusammensetzung. Vor der Messung einer Referenzgasprobe wird diese anhand eines Katalysators equilibriert. Die Konzentrationen der Wasserstoffisotopologe c_{H_2} , c_{HD} und c_{D_2} nach der Katalyse lassen sich wie folgt berechnen [Sou86]:

$$c_{H_2} = c_H - \alpha, \quad (2.15)$$

$$c_{HD} = 2 \cdot \alpha, \quad (2.16)$$

$$c_{D_2} = c_D - \alpha, \quad (2.17)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{16 \cdot c_H \cdot c_D}{K_{\text{equ.}}} + (c_H - c_D)^2} - 1}{2 \cdot \left(\frac{4}{K_{\text{equ.}}} - 1\right)}. \quad (2.18)$$

Dabei sind c_H und $c_D = 1 - c_H$ die atomaren Anteile an Protium bzw. Deuterium vor der Katalyse. $K_{\text{equ.}} = 3,26$ ist der Equilibriumskoeffizient bei einer Temperatur von $T = 300$ K [Sou86].

Zur Bestimmung der Kalibrierkurven werden die berechneten Konzentrationen c_{Q_2} über den gemessenen Konzentrationen der Isotopologe, dem relativen Signal $S_{Q_2}^{\text{rel.}}$, aufgetragen, wie in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Datenpunkte von H_2 und HD werden linear und ohne y-Achsenabschnitt angepasst, sodass sich die Kalibrierfaktoren k_{Q_2} als Steigungen der Geraden ergeben:

$$c_{Q_2} = k_{Q_2} \cdot S_{Q_2}^{\text{rel.}}, \quad Q_2 = \{H_2, HD\}. \quad (2.19)$$

⁶Die Betrachtung dieser Effekte im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in Abschnitt 4.2 beschrieben.

⁷Die Beschreibung beruht auf dem TLK internen Bericht *Extrel mQMS-TLK LabView application - Manual & calibration procedure* in Version 3.0 von A. Bükki-Deme und R. Michling vom 14. April 2014, auf den im Folgenden mit *M&C-Bericht* Bezug genommen wird.

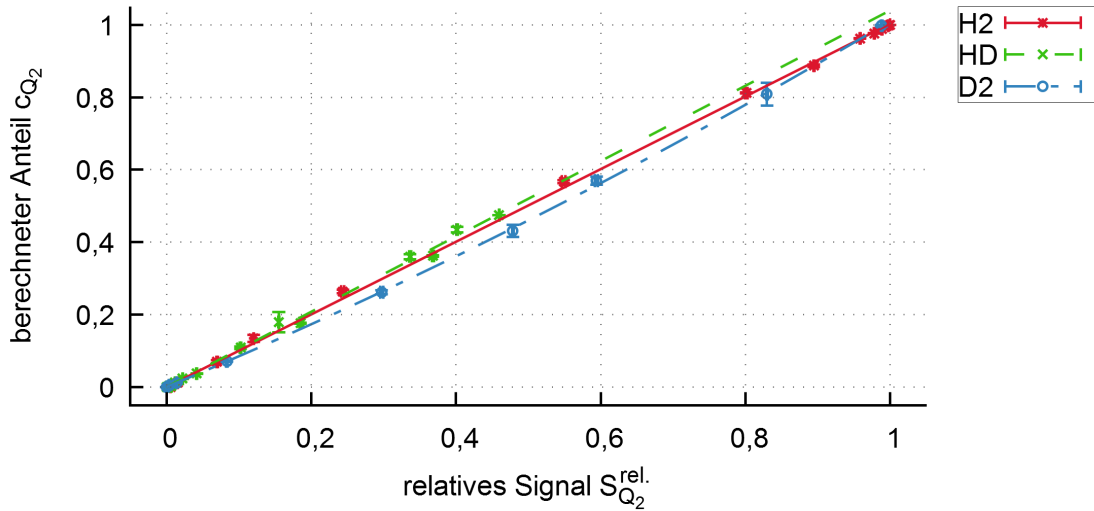


Abbildung 2.4: Kalibrierkurven eines Quadrupol-Massenspektrometers.

Es ist der berechnete Wasserstoffisotopologenanteil c_{Q_2} über dem relativen Signal $S_{Q_2}^{rel.}$ aufgetragen. Die Datenpunkte entstammen dem *M&C-Bericht*.

Die Datenpunkte von D_2 werden quadratisch angepasst:

$$c_{D_2} = k_{D_2^2} \cdot \left(S_{D_2}^{rel.}\right)^2 + k_{D_2^1} \cdot S_{D_2}^{rel.} + k_{D_2^0}. \quad (2.20)$$

Diese nichtlineare Abhängigkeit wird neben Effekten wie der systemabhängigen Effizienz dadurch verursacht, dass die durch Gleichung 2.16 beschriebene HD-Konzentration tatsächlich leicht unsymmetrisch ist, wie im *M&C-Bericht* beschrieben.

Bei der Equilibrierung durch den Katalysator beträgt die maximal erreichbare HD-Konzentration nach Gleichung 2.16 $c_{HD} = 47,45\%$ bei $c_H = c_D = 50\%$. Dies ist der HD-Anteil im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur⁸ von $T = 300\text{ K}$. Für verschiedene Temperaturen und atomare H- und D-Anteile verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht zu anderen Isotopologenkonzentrationen. Auch in Abbildung 2.4 entspricht der Datenpunkt mit größtem HD-Anteil $c_{HD} = 47,75\%$.

In Abbildung 2.5 sind der gesamte Phasenraum der nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologie und die thermodynamischen Gleichgewichte bei $T = 0\text{ K}$, 77 K und 300 K

⁸In der Literatur [Sou86] wird der Equilibriumskoeffizient $K_{equ.} = 3,26$ bei $T = 300\text{ K}$ angegeben. Tatsächlich wird bei Raumtemperatur katalysiert (im TLK ca. $21\text{ }^\circ\text{C}$), wodurch die erreichbare HD-Konzentration c_{HD} niedriger ist.

dargestellt. Die Kurve der Temperatur $T = 300$ K entspricht ca. der durch Katalyse maximal erreichbaren Konzentration an HD. In dieser Arbeit werden Mischungen mit höheren HD-Konzentrationen (grauer Bereich) als *oberhalb* des thermodynamischen Gleichgewichts beschrieben⁹. Die im thermodynamischen Gleichgewicht maximal erreichbare HD-Konzentration beträgt

$$c_{\text{HD}}^{\text{max.}}(c_{\text{H}} = c_{\text{D}} = 0,5) \stackrel{T \rightarrow \infty}{=} 50 \% . \quad (2.21)$$

Demnach kann nicht der gesamte Phasenraum mit Referenzgasproben aus katalysierten H_2 -HD- D_2 -Mischungen abgedeckt werden. Die HD-Kalibrierfunktion wird stattdessen an die vorhandenen Datenpunkte angepasst und zu höheren Konzentrationen extrapoliert.

2.3.3 Kalibrierverhalten eines IR-Absorptionsspektrometers

Am TLK wird mit TRENDA die Isotopentrennung und Wasserdetritierung für zukünftige Fusionsreaktoren untersucht. Zur Trennung werden die Wasserstoffisotopologe in einer kryogenen Trennkolonne verflüssigt¹⁰. Zur Überwachung dieses Prozesses ist die Konzentrationsbestimmung von Mischungen aus Wasserstoffisotopologen in der flüssigen Phase notwendig, wozu sich die IR-Absorptionsspektroskopie als geeignet erwiesen hat [Kos11]. Das am TLK bestehende IR-Absorptionssystem wird ausschließlich für Messungen an nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen verwendet. Es ist jedoch ein Folgeexperiment im Aufbau, mit dem Messungen an tritiumhaltigen Proben ermöglicht werden sollen.

Funktionsprinzip Das Funktionsprinzip der IR-Absorptionsspektroskopie beruht auf der spektroskopischen Untersuchung des charakteristischen, wellenlängenabhängigen Absorptionsverhaltens einer Probe in Bezug auf eingestrahktes Licht einer Infrarotquelle [Gün03]. Dazu wird Infrarotlicht mit bekannter Intensität S_0 auf die zu untersuchende Probe in der flüssigen Phase gestrahlt. Die Moleküle in der Probe werden in Rotations- und Vibrationszustände angeregt, wobei die Photonen mit dem Übergang entsprechender Energie absorbiert werden. Das transmittierte Licht S wird

⁹Eine korrekte und trotzdem kurze Beschreibung fällt schwer. *Außerhalb* des thermodynamischen Gleichgewichts ist zum Beispiel auch eine Mischung mit niedrigerer HD-Konzentration kurz nach einer Temperaturänderung.

¹⁰Der Prozess der Isotopentrennung mittels kryogener Destillation wird in Kapitel 3 näher beschrieben.

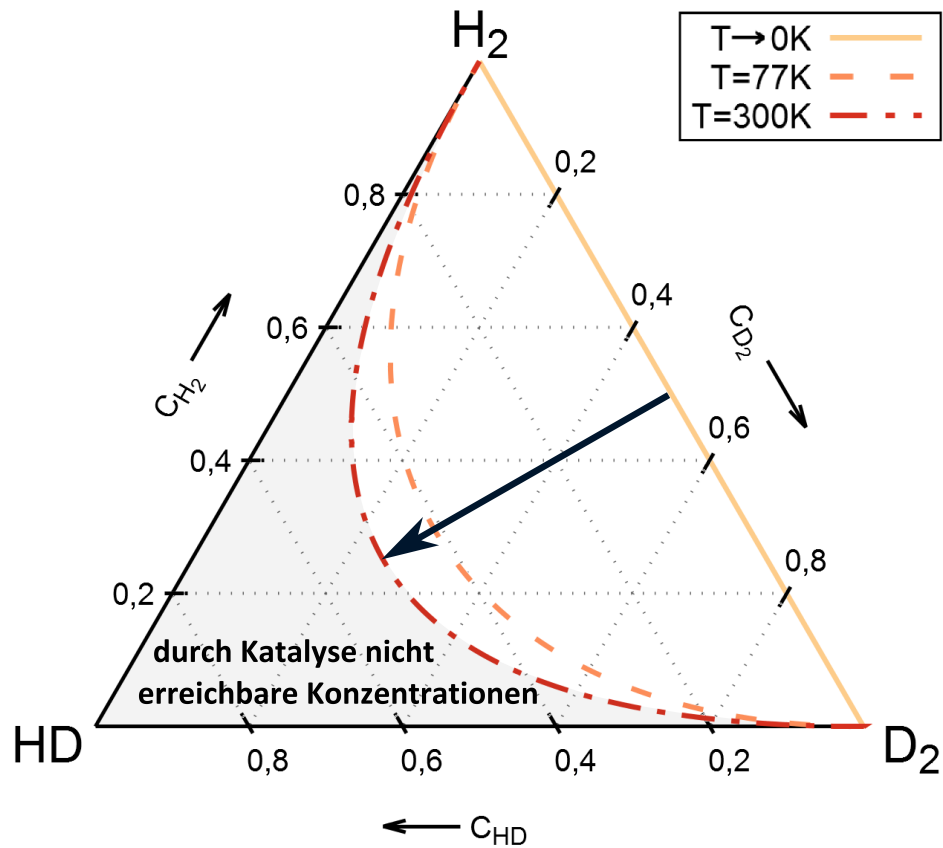


Abbildung 2.5: Thermodynamische Gleichgewichte von H_2 - HD - D_2 -Mischungen.

Jede Ecke des Dreiecks steht für eine reine Gasprobe. Die Seiten des Dreiecks entsprechen zweikomponentigen Mischungen aus den beiden Isotopologen der benachbarten Ecken. Die eingezeichneten Phasenraumschnitte entsprechen den thermodynamischen Gleichgewichten bei Katalysertemperaturen von $T = 0\text{ K}$, 77 K und 300 K . Beim Katalysieren von H_2 - D_2 -Mischungen folgen die Isotopologenkonzentrationen der durch den Pfeil angegebenen Richtung bis zur entsprechenden Temperatur. Der grau hinterlegte Bereich kann durch Katalyse nicht erreicht werden und entspricht HD -Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts (Abbildung nach [Grö16]).

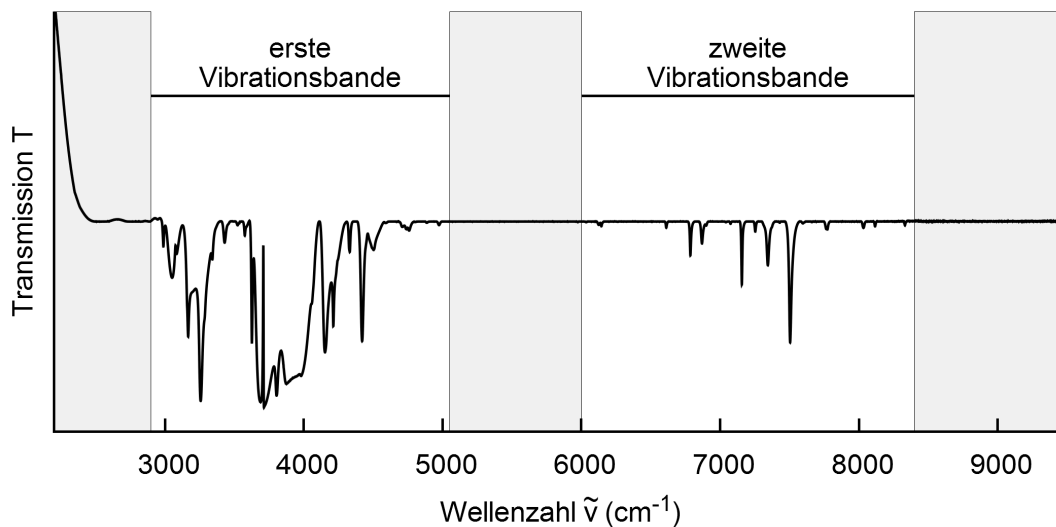


Abbildung 2.6: Beispiel eines IR-Spektrums.

Dargestellt ist das IR-Spektrum einer H₂-HD-D₂-Probe. Die Transmission T wird über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹ aufgetragen. Die Basislinie ist durch einen Rolling-Circle-Filter begrädigt [Grö16]. Die Absorptionslinien werden in erste und zweite Vibrationsbande unterteilt [Gün03].

hinter der Probe detektiert und spektroskopisch untersucht. Das Transmissionsspektrum der untersuchten Probe entsteht durch Auftragen der Transmission $T = \frac{S}{S_0}$ über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, gezeigt in Abbildung 2.6.

Der funktionale Zusammenhang zwischen Intensität des transmittierten Lichts S und der Isotopologenkonzentration c_{Q_2} ist durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben [DIN1349-1]:

$$S = S_0 \cdot 10^{-\chi(\lambda) \cdot c_{Q_2} \cdot d}. \quad (2.22)$$

Dabei sind

- $\chi(\lambda)$ der dekadische Absorptionskoeffizient, welcher die Physik des Absorptionsprozesses beschreibt, und
- d die Schichtdicke der Probe.

Zur zweckmäßigeren Betrachtung kann das Lambert-Beersche Gesetz zum dekadischen Absorptionsmaß

$$A = -\log_{10} \frac{S}{S_0} = \chi(\lambda) \cdot c_{Q_2} \cdot d \quad (2.23)$$

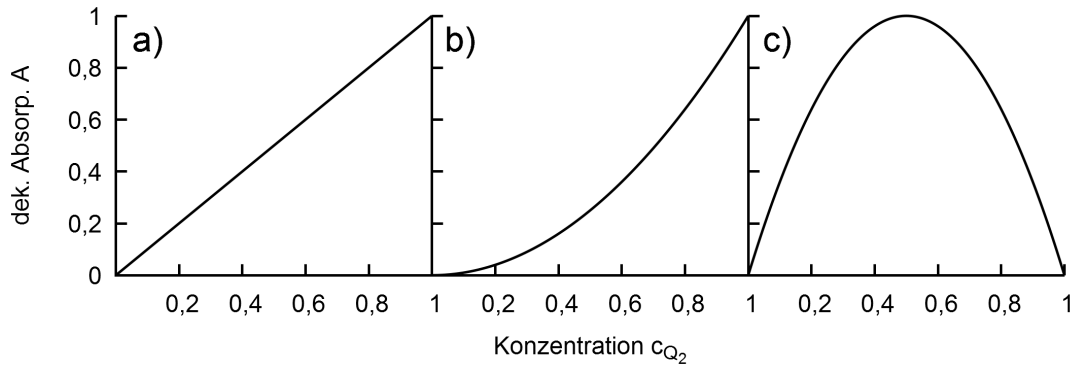


Abbildung 2.7: Mögliche Konzentrationsabhängigkeiten bei Einzel- und Doppelübergängen.

- a) Einzelübergang eines Isotopologs X . b) Doppelübergang eines X - X -Dimers.
c) Doppelübergang eines X - Y -Dimers.

umparametrisiert werden [DIN1349-1], welche einen direkten Zusammenhang zwischen dekadischem Absorptionsmaß A und Isotopologenkonzentration c_{Q_2} herstellt.

Kalibrierverhalten Durch die um ca. drei Größenordnungen erhöhte Dichte der flüssigen im Vergleich zur gasförmigen Phase sind bei der IR-Absorptionsspektroskopie intermolekulare Wechselwirkungen zu berücksichtigen. So kommt es zum Beispiel zur Bildung sogenannter Dimere, einem schwachen Verbund aus zwei Wasserstoffmolekülen durch Van-der-Waals-Kräfte [McK90].

Innerhalb eines solchen Dimers können einzelne Photonen beide Moleküle gleichzeitig anregen. Die Photonenergie beträgt bei einem solchen Doppelübergang die Summe der für die Einzelübergänge nötigen Energien. Da alle beteiligten Wasserstoffisotopologe zur Dimerbildung beitragen, hängt der dekadische Absorptionskoeffizient $\chi(\lambda, c_{Q_2})$ und damit auch das dekadische Absorptionsmaß von deren Konzentrationen ab

$$A \propto c_X \cdot c_Y = c_X \cdot (1 - c_X - c_Z) = \underbrace{c_X}_{a)} - \underbrace{c_X^2}_{b)} - \underbrace{c_X \cdot c_Z}_{c)} \quad (2.24)$$

mit der Randbedingung $c_X + c_Y + c_Z = 1$ und den Isotopologenarten $X, Y, Z \in \{H_2, HD, D_2\}$. Die verschiedenen Konzentrationsabhängigkeiten a), b) und c) sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Alle Größen, welche das dekadische Absorptionsmaß beeinflussen, lassen sich in Kalibrierfaktoren zusammenfassen. In der Dissertation von R. Größle wurde eine symmetrische Parametrisierung für die Kalibrierfunktionen

des IR-Absorptionssystems gewählt, sodass diese für jede Linie im Spektrum folgende Form annehmen [Grö16]:

$$A = \sum_{q_2} k_{q_2} \cdot c_{q_2} + k_{q_2^2} \cdot c_{q_2}^2, \quad q_2 \in \{H_2, HD, D_2\}. \quad (2.25)$$

Das dekadische Absorptionsmaß zeigt eine nichtlineare Abhängigkeit von mehreren Isotopologenkonzentrationen gleichzeitig. Der Einfluss der nichtlinearen Prozesse auf die Absorption ist nicht abschließend verstanden, was eine Kalibrierung des IR-Absorptionssystems auf Grundlage theoretischer Modelle ausschließt.

In der Dissertation von R. Größle [Grö16] wird erstmals die Kalibrierung des IR-Absorptionssystems am TLK anhand von H₂-HD-D₂-Referenzproben beschrieben. In drei Kampagnen wurden dazu nichtequilibrierte H₂-D₂-Mischungen und bis zu unterschiedlichen HD-Konzentrationen katalysierte Mischungen untersucht. Dadurch konnten Kalibrierfaktoren für Mischungen im thermodynamischen Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Die so bestimmten Kalibrierfunktionen wurden für Mischungen mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts extrapoliert.

2.4 Notwendigkeit der Kalibrierung mit HD-Konzentrationen auch oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts

In der TRENDA-Anlage werden die Wasserstoffisotopologe in einer kryogenen Trennkolonnen voneinander getrennt. Dabei können alle beteiligten Isotopologe in hochkonzentrierter Form vorliegen, auch hochkonzentriertes HD bis hin zu $c_{HD} \approx 100\%$. Die Zusammensetzung des Kolonneninhalts wird anhand von spektroskopischen Methoden überwacht. Um bei der Konzentrationsbestimmung eine hohe Richtigkeit zu erzielen, ist es notwendig, dass die Kalibrierung der spektroskopischen Systeme im gesamten Phasenraum der erreichbaren Konzentrationen Gültigkeit besitzt. In den letzten Abschnitten wird das Kalibrierverhalten dreier am TLK vorhandener, spektroskopischer Systeme vorgestellt.

Beim Raman-System wird die Intensität des an der Probe gestreuten Laserlichts I über der Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ aufgetragen. Die Raman-Verschiebung der Linien

im Spektrum ist charakteristisch für die Art des Isotopologs. Die Intensität dieser Linien ist nach einem theoretischen Modell linear proportional zur Konzentration des entsprechenden Isotopologs. Das Raman-System hat somit für alle Wasserstoffisotopologe lineare Kalibrierfunktionen (Gleichung 2.13), welche die Abhängigkeit einer Isotopologkonzentration vom gemessenen Signal beschreiben. Die Kalibrierung des Raman-Systems wird daher im gesamten Phasenraum als gültig angenommen.

Beim massenspektroskopischen System wird der ankommende Ionenstrom S über dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis $\frac{m}{q}$ aufgetragen. Dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis kann die Art des Isotopologs zugeordnet werden. Der Ionenstrom lässt auf die Konzentration des entsprechenden Isotopologs schließen. Die Kalibrierfunktionen des massenspektroskopischen Systems (Gleichungen 2.19 und 2.20) ergeben sich aus einer Funktionsanpassung an gemessene Datenpunkte verschiedener Referenzgasproben. Für H_2 und HD werden die Datenpunkte mit einer linearen Funktion angepasst. Aufgrund nichtlinearer Effekte wird für D_2 eine quadratische Funktion angesetzt. Diese Funktionen werden so gewählt, dass bei der Funktionsanpassung kleinste Abweichungen erreichen werden.

Bei Messungen mit dem IR-Absorptionssystem wird das dekadische Absorptionsmaß A in Abhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des bestrahlenden Lichts bestimmt. Aufgrund nichtlinearer Effekte sind die Linien in einem IR-Absorptionsspektrum proportional zu den Konzentrationen mehrerer Isotopologe gleichzeitig. Zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen des IR-Absorptionssystems (Gleichung 2.25) werden daher nichtlineare Funktionen mit sechs freien Parametern, den Kalibrierfaktoren k_{Q_2} und $k_{Q_2^2}$, an gemessene Datenpunkte verschiedener Referenzgasproben angepasst. Je nachdem welche Isotopologe zum dekadischen Absorptionsmaß einer Linie beitragen, zeigen die Kalibrierfunktionen unterschiedliche Verläufe.

Bei allen drei spektroskopischen Systemen wurde die Kalibrierung für HD -Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts extrapoliert und bisher nicht experimentell überprüft. Jedoch kann nur die Kalibrierung des Raman-Systems im gesamten Phasenraum als gültig angenommen werden. Demnach stellt sich besonders in Hinsicht auf das massenspektroskopische und das IR-Absorptionssystem folgende zentrale Frage:

Gilt die bestehende Kalibrierung auch für Mischungen mit HD -Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts?

In der Literatur sind keine Quellen zur Kalibrierung eines Massenspektrometers mit hochkonzentriertem HD zu finden. P. C. Souers beschreibt IR-spektroskopische Untersuchungen an hochkonzentriertem HD ($c_{\text{HD}} = 90\%$) [Sou80], jedoch sind weder Informationen über die Kalibrierprozedur des IR-Absorptionssystems noch über die Herstellung der HD-Proben gegeben. In anderen Quellen wird beschrieben, wie HD-Konzentrationen von $c_{\text{HD}} = 98\%$ erreicht werden [Foo50]. Die Gasmenge, um spektroskopische Messungen mit allen vorgestellten Systemen durchzuführen (siehe Anhang A), wurde dabei jedoch nicht erreicht.

2.5 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Um bei der Konzentrationsbestimmung anhand der vorgestellten, spektroskopischen Systeme eine hohe Richtigkeit zu erzielen, muss gewährleistet werden, dass die Kalibrierung jedes Systems im gesamten Phasenraum der erreichbaren Konzentrationen Gültigkeit besitzt. Dazu müssen die bestehenden Kalibrierungen anhand von Mischungen mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts überprüft und gegebenenfalls erweitert werden. Der vorliegenden Arbeit werden daher die folgenden drei Ziele gesetzt:

1. Entwicklung einer Methode zur Herstellung von hochkonzentriertem HD

Es wird eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, mittels kryogener Destillation Mischungen aus den nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts herzustellen ($\text{HD} > 50\%$). Die dabei produzierte Menge muss ausreichen, um spektroskopische Messungen mit den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Systemen durchführen zu können. Diese Gasmenge liegt bei mindestens 100 l bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (siehe Anhang A). Die Entwicklung der Methode und deren Implementierung in der TRENTA-Anlage werden in Kapitel 3 beschrieben.

2. Untersuchung der Stabilität von hochkonzentriertem HD

Eine Konzentrationsbestimmung anhand der in Abschnitt 2.3 vorgestellten spektroskopischen Systeme dauert je nach Methode 0,5 bis 10 Stunden. Jedoch ändert sich die Zusammensetzung hochkonzentrierter HD-Proben aufgrund der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ mit der Zeit. Um die Eignung der spektroskopischen Systeme zur Konzentrationsbestimmung der hergestellten HD-Proben zu prüfen, soll die Probenstabilität in der gasförmigen und flüssigen Phase untersucht werden. Falls die Konzentrationsänderung während einer

spektroskopischen Messung nicht zu vernachlässigen ist, wären die spektroskopischen Systeme ausschließlich zur Konzentrationsbestimmung chemisch equilibrierter Proben geeignet. In Kapitel 5 werden die dazu durchgeführten Untersuchungen und ihre Ergebnisse vorgestellt.

3. Überprüfung und Vergleich der Kalibrierung ausgewählter spektroskopischer Systeme für hochkonzentriertes HD

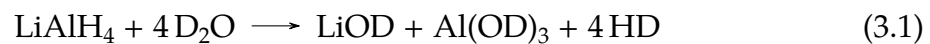
Die gewonnenen Proben werden mithilfe der in diesem Kapitel vorgestellten spektroskopischen Systeme auf ihre Zusammensetzung untersucht und die Ergebnisse zwischen den verschiedenen Systemen verglichen. Dadurch wird die bestehende Kalibrierung des Raman-, des massenspektroskopischen und des IR-Absorptionssystems hin zu hochkonzentriertem HD überprüft. Eventuell auftretende Abweichungen sollen dabei qualifiziert werden. Dieses Thema wird in Kapitel 4 behandelt.

Sind diese Ziele erreicht, kann die Kalibrierung der spektroskopischen Systeme gegebenenfalls für HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erweitert werden. Ist gewährleistet, dass die Kalibrierung im gesamten Phasenraum Gültigkeit besitzt, können die vorgestellten Systeme zukünftig zur Konzentrationsüberwachung an einer Isotopentrennanlage wie TRENTA eingesetzt werden.

3 Entwicklung einer Methode zur Herstellung von hochkonzentriertem HD durch kryogene Destillation

Mit dem Ziel spektroskopische Systeme mit HD-Konzentrationen größer 50 % zu kalibrieren, werden in diesem Kapitel Untersuchungen zur Entwicklung einer Methode beschrieben, anhand derer solche Proben am TLK hergestellt werden können.

Wie in Abschnitt 2.3.2 dargelegt, können durch Katalyse HD-Konzentrationen von bis zu 50 % erreicht werden [Sou86]. Um HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zu erreichen, finden sich in der Literatur unterschiedlichste Methoden. Dazu gehören verschiedene chemische Austauschreaktionen sowie die Trennung der Wasserstoffisotopologe durch Ausnutzung ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften [Lin19]. Zum Beispiel wurden durch die Reaktion



HD-Konzentrationen von über 98 % erreicht [Foo50]. Die dabei produzierte Gasmenge von ca. 15 ℓ ist jedoch nicht ausreichend, um spektroskopische Messungen mit den in Abschnitt 2.3 vorgestellten Systemen durchzuführen¹.

Eine andere Möglichkeit, die sich zur Trennung von Wasserstoffisotopologen eignet, ist die kryogene Destillation [Cri07]. Dabei werden die Wasserstoffisotopologe aufgrund ihrer unterschiedlichen Siedetemperaturen und Dampfdrücke getrennt. Kryogene Destillation wird auch in Isotopentrennanlagen zukünftiger Fusionsreaktoren eingesetzt.

¹In der Quelle [Foo50] werden keine Angaben über Druck und Temperatur der Gasmischung gegeben.

Am TLK besteht mit der TRENTA-Anlage die Möglichkeit, kryogene Destillation an Wasserstoffisotopologen durchzuführen. An ihr soll eine Methode auf der Basis kryogener Destillation entwickelt, umgesetzt und getestet werden, mit der am TLK hochkonzentrierte HD-Proben in für spektroskopische Untersuchungen ausreichenden Mengen hergestellt werden können.

Die Funktionsweise kryogener Destillationskolonnen wird in Abschnitt 3.1 am Beispiel der TRENTA-Anlage dargelegt. Die Beschreibung der daran in zwei verschiedenen Betriebsmoden durchgeführten Untersuchungen folgt in den Abschnitten 3.2 und 3.3. Ein Vergleich der beiden Betriebsmoden und die Diskussion daraus abgeleiteter Schlussfolgerungen findet sich in Abschnitt 3.4.

3.1 Funktionsweise kryogener Destillationskolonnen am Beispiel der TRENTA-Anlage

Die TRENTA-Anlage wurde am TLK aufgebaut, um Forschungsbeiträge zur Charakterisierung des Isotopentrennsystems und der Wasserdetritionierung des Fusionsreaktors ITER zu leisten [Ana09]. Unter anderem werden dabei die Wasserstoffisotopologe durch kryogene Destillation voneinander getrennt.

Das Funktionsprinzip der Destillation, dargestellt in Abbildung 3.1, beruht auf Ausnutzung der unterschiedlichen Dampfdrücke der verschiedenen Komponenten in einer Mischung bei gleicher Temperatur T_D . Im einfachsten Fall wird dazu eine zweikomponentige, flüssige Mischung in einem Verdampfer bis zum Erreichen des Siedepunkts aufgeheizt. Der Leichtsieder, Komponente A mit dem niedrigeren Siedepunkt, verdampft schneller als die andere, Schwersieder genannte Komponente B. Die Konzentration des Schwersieders in der Flüssigkeit steigt dabei auf c_f . Der Dampf wird in einem Kondenser abgekühlt und wieder verflüssigt, um anschließend als Destillat aufgesammelt zu werden. Die Konzentration des Schwersieders im Destillat ist c_g . Im Vergleich zur Anfangsmischung hat sich die Konzentration des Schwersieders im Verdampfer bzw. des Leichtsieders im Kondenser erhöht.

Die TRENTA-Anlage nutzt zur Destillation eine kryogene Destillationskolonne. Im Kondenser sammelt sich der gasförmige Leichtsieder als sogenanntes Kopfprodukt und im Verdampfer der Schwersieder in der flüssigen Phase als sogenanntes Sumpfprodukt. Zwischen Verdampfer und Kondenser befindet sich ein Kolonnenkörper, in dem die eigentliche Trennung der Komponenten stattfindet. Er ist mit metallischem

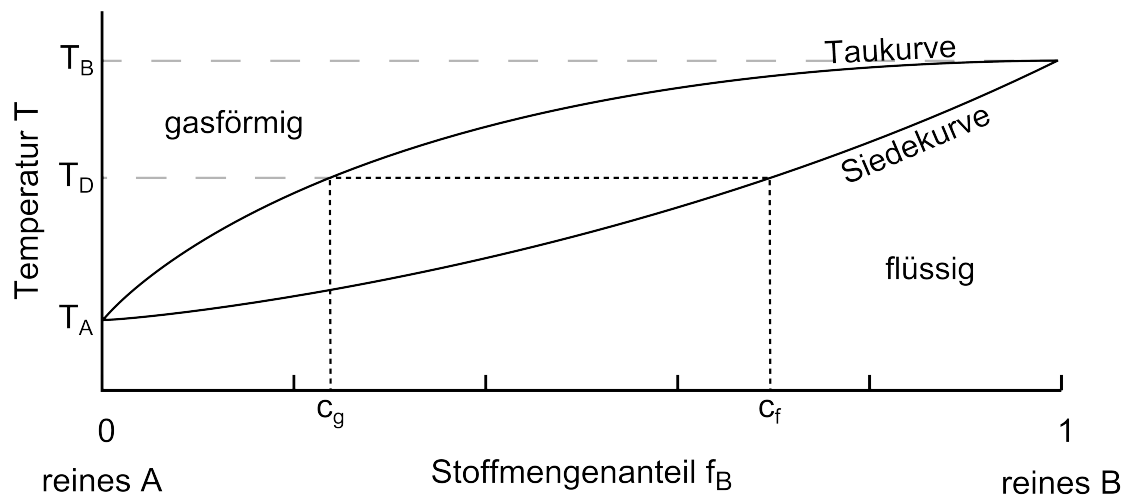


Abbildung 3.1: Siedebereiche einer zweikomponentigen Mischung.

In der Abbildung sind Tau- und Siedekurve einer Mischung zweier Komponenten A und B gezeigt. T_A bzw. T_B ist die Siedetemperatur des reinen Stoffs A bzw. B. Oberhalb der Taukurve ist die Mischung im thermodynamischen Gleichgewicht gasförmig, unterhalb der Siedekurve ist sie flüssig. Abbildung nach [McQ97].

Schüttgut, der sogenannten Schüttung (engl.: packing), gefüllt. Aufgrund der großen Oberfläche dieser Schüttung stehen die Komponenten in Gas- und Flüssigphase unter ständigem Wärme- und Stoffaustausch.

Durch Anlegen eines Temperaturgradienten über den Kolonnenkörper entstehen viele Destillationsschritte übereinander [Sti98]. Auf diese Weise ist es möglich, mehrere Komponenten gleichzeitig voneinander zu trennen oder größere Reinheiten der einzelnen Komponenten zu erreichen.

Mit der kryogenen Destillationskolonne der TRENTA-Anlage werden bisher ausschließlich Mischungen aus den nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen destilliert. Da die Siedetemperaturen der nicht-radioaktiven Wasserstoffisotopologe bei 1 bar zwischen 20 K und 24 K liegen (siehe Tabelle 3.1)², wird die Kolonne durch eine Kälteanlage mit gasförmigem Helium gekühlt. Zur Erzeugung der Probe wird H_2 mit D_2 gemischt. Die Mischung wird über einen Katalysator geleitet, um HD zu erzeugen.

²Drücke werden in dieser Arbeit absolut angegeben.

Tabelle 3.1: Siedetemperaturen aller sechs Wasserstoffisotopologe.

Angegeben sind die Siedetemperaturen T_{Siede} aller sechs Wasserstoffisotopologe Q_2 bei Normaldruck (1 bar). Zusätzlich sind die Siedetemperaturen der drei nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologe H_2 , HD und D_2 , die für die Untersuchungen dieser Arbeit betrachtet werden, bei Betriebsdruck der TRENTA-Anlage (1,5 bar) aufgelistet. Berechnung nach [Sou86].

Isotopolog Q_2	Siedetemperatur T_{Siede} (K)	
	bei 1 bar	bei 1,5 bar
H_2	20,3	21,8
HD	22,1	23,6
HT	22,9	-
D_2	23,6	25,1
DT	24,4	-
T_2	25,0	-

In Abbildung 3.2 ist das Profil der Verteilung von H_2 , HD und D_2 über die TRENTA-Kolonne schematisch dargestellt. Das Kopfprodukt im Kondensator besteht überwiegend aus H_2 und das Sumpfprodukt im Verdampfer überwiegend aus D_2 . Dazwischen sammelt sich HD. Die Komponenten sind nicht exakt getrennt, sondern laufen ineinander über.

Bei Extraktion einer größeren Stoffmenge aus der Kolonnenmitte würde dieses Gleichgewicht gestört und die Verteilung der Komponenten über die Kolonne unkontrolliert verändert werden. Um das zu vermeiden, wird als Destillat entweder das Kopf- oder das Sumpfprodukt am entsprechenden Ende der Kolonne extrahiert. Um auf diese Weise hochkonzentriertes HD zu produzieren, muss demnach die HD-Konzentration im Kopf- oder Sumpfprodukt erhöht werden. Um dieses Ziel zu erreichen, stehen zwei Möglichkeiten zu Verfügung:

1. Das Abdestillieren³ von entweder H_2 oder D_2 und
2. das Anpassen des H_2 - D_2 -Verhältnisses in der Anfangsmischung.

Es kann zum Beispiel eine große Menge D_2 aus dem Verdampfer extrahiert und in die Abluft geleitet werden. Durch den reduzierten D_2 -Anteil verschiebt sich das Profil aus

³Aufgrund der Gleichgewichtsreaktion $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2 HD$, werden H_2 , HD und D_2 ständig ineinander umgewandelt, sodass keine Komponente vollständig abdestilliert werden kann. Dies geschieht jedoch auf langen Zeitskalen (siehe Kapitel 5), weshalb der Effekt an dieser Stelle vernachlässigt wird.

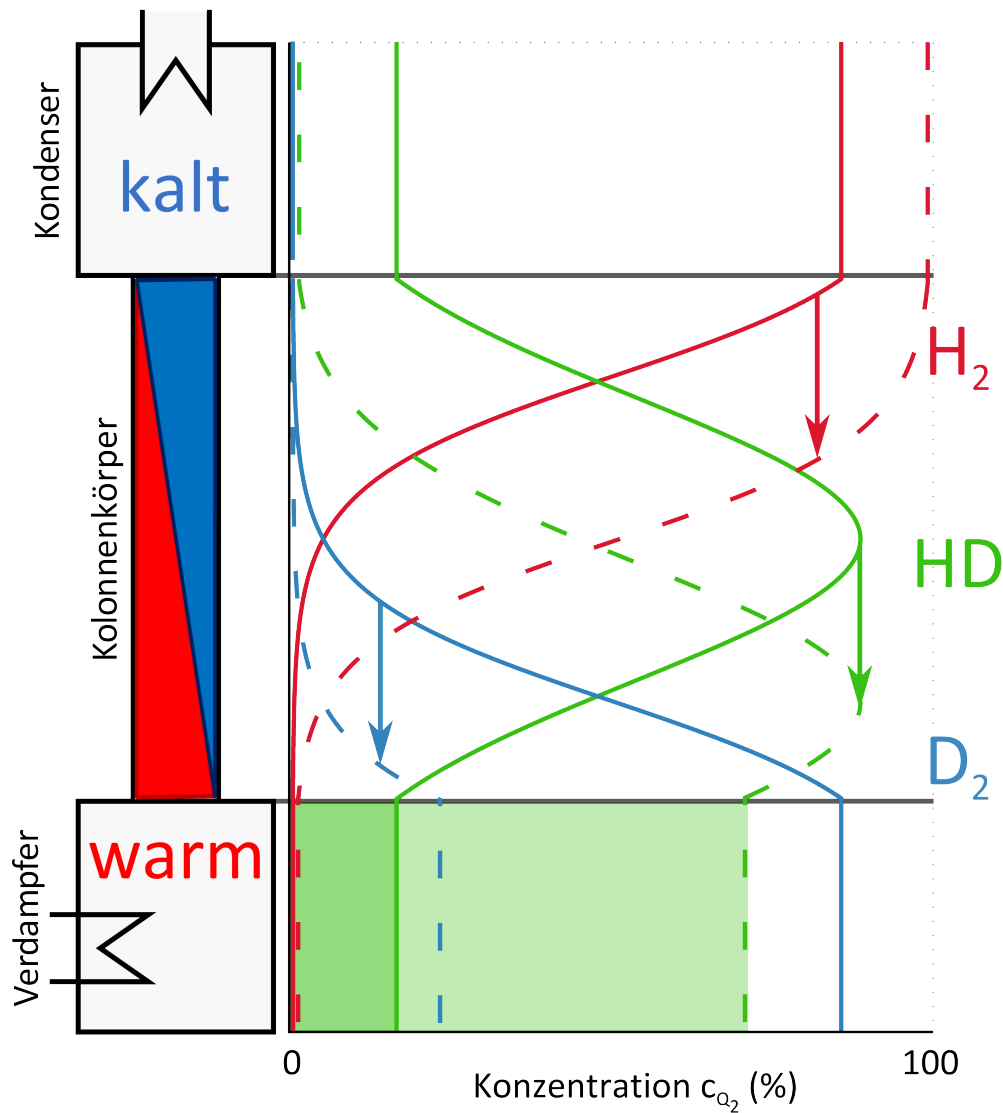


Abbildung 3.2: Schematische Verteilung von Wasserstoffisotopologon über eine Destillationskolonne.

Der Kondensator wird gekühlt und der Verdampfer geheizt, sodass ein Temperaturgradient im Kolonnenkörper entsteht. Die Wasserstoffisotopologone H_2 , HD und D_2 verteilen sich dadurch entsprechend ihrer Siedetemperaturen über die Kolonne (durchgezogene Linien). Wird der D_2 -Anteil in der Kolonne reduziert, verschiebt sich das gesamte Profil nach unten (gestrichelte Linien) und die HD -Konzentration im Verdampfer steigt an (grüne Flächen). Da in der Kolonnenmitte keine kontrollierte Extraktion möglich ist, wird das Sumpfprodukt aus dem Verdampfer entnommen.

Abbildung 3.2 und die HD-Konzentration im Sumpfprodukt steigt, sodass hochkonzentriertes HD aus dem Verdampfer extrahiert werden kann. Die Herausforderung bei dieser Möglichkeit besteht aufgrund der nichtexakten Trennung der Isotopologe im Kolonnenkörper darin, einerseits möglichst viel D_2 , andererseits möglichst wenig HD abzudestillieren.

Bei der zweiten Möglichkeit wird das Verhältnis von H_2 zu D_2 in der Mischung vor der Katalyse geändert. Wird es zum Beispiel erhöht, reagiert das atomare Deuterium beim Katalysieren zum Großteil zu HD und nur ein kleiner Rest bleibt als D_2 übrig (siehe Gleichungen 2.15 bis 2.18). Allerdings wird dabei auch die erzeugte Gesamtmenge an HD reduziert. Die Katalyse einer Mischung aus 80 % H_2 und 20 % D_2 ergibt zum Beispiel ca. 65 % H_2 , 31 % HD und 4 % D_2 . Auch auf diese Weise verschiebt sich das Profil aus Abbildung 3.2, sodass hochkonzentriertes HD aus dem Verdampfer extrahiert werden kann.

Da im Rahmen dieser Arbeit hochkonzentriertes HD in großen Mengen hergestellt werden soll, ergibt sich folgende Herausforderung: Einerseits muss die D_2 -Konzentration im Verdampfer reduziert werden, um die Konzentration des extrahierten HD zu erhöhen, andererseits muss die produzierte Menge an hochkonzentriertem HD für spektroskopische Untersuchungen ausreichend sein ($> 100 \ell$ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck).

Um dieses Ziel zu erreichen, werden zwei verschiedene Betriebsmoden zur Herstellung von hochkonzentriertem HD untersucht. Die Beschreibung der Untersuchungen beinhaltet die Simulation des jeweiligen Destillationsprozesses und dessen Durchführung mit der kryogenen Destillationskolonne der TRENTA-Anlage am TLK.

3.2 Herstellung von hochkonzentriertem HD durch Destillation im Batch-Betrieb

In einer ersten Versuchsreihe (RUN119a) wird die Destillation im Batch-Betrieb untersucht. Batch-Betrieb bedeutet, dass die zur Destillation von hochkonzentriertem HD durchgeführten Prozessschritte nacheinander in einer geordneten Folge ablaufen [ISA95]. Der Ablauf dieser Prozessschritte ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

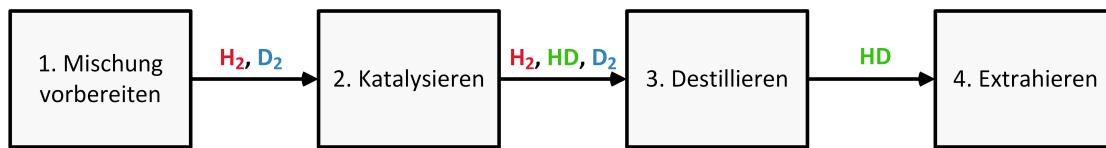


Abbildung 3.3: Ablauf der Destillation im Batch-Betrieb.

1. Eine H₂-D₂-Mischung wird mit einer bestimmten Zusammensetzung vorbereitet.
2. Die Mischung wird über einen Katalysator geleitet, um HD zu erzeugen.
3. In der kryogenen Destillationskolonne werden die einzelnen Isotopologe voneinander getrennt.
4. Das Sumpfprodukt wird aus der Destillationskolonne extrahiert und für weitere Untersuchungen zwischengespeichert.

3.2.1 Simulation der Destillation im Batch-Betrieb

Die HD-Konzentration im Sumpfprodukt ist vom H₂-zu-D₂-Verhältnis in der Mischung vor der Katalyse abhängig. Um dieses Verhältnis zu optimieren und ein grundlegendes Verständnis der einzelnen Prozessschritte zu erlangen, wurde eine Simulation des Destillationsprozesses in der Programmiersprache C++ entwickelt.

Zur Beschreibung der Zusammensetzung der Mischung vor der Katalyse genügt mit der Randbedingung $c_{\text{H}_2} + c_{\text{D}_2} = 1$ die Angabe der Konzentration eines Isotopologs. Im Folgenden wird hierzu die atomare Protium-Startkonzentration c_{H} verwendet, um Verwechslungen mit der H₂-Konzentration c_{H_2} in der Mischung nach der Destillation zu vermeiden. Die Protium-Startkonzentration c_{H} ist die Variable, die durch die Simulation optimiert werden soll. Des Weiteren müssen verschiedene Parameter berücksichtigt werden, die später im Experiment festgelegt sind:

- Die zu erzeugende **Gasmenge**, um spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können, liegt bei mindestens 100 ℓ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (siehe Anhang A). Diese muss zur Extraktion flüssig im Verdampfer bereitgestellt werden.

- Die Schüttung fasst in Abhängigkeit von der **Heizleistung**, die im Verdampfer angelegt wird, eine bestimmte Gasmenge (engl.: loading). Diese Abhängigkeit wurde in einer Arbeit am TLK im Jahr 2014 empirisch bestimmt⁴. Wird eine bestimmte Heizleistung, der sogenannte Flutpunkt (engl.: flooding point), überschritten, findet kein Gas-Flüssigkeit-Austausch mehr statt. Daher wird die angelegte Heizleistung auf 60 W begrenzt.
- Die Abhängigkeit der Gasmenge in der Schüttung von der Heizleistung wurde bei einem **Betriebsdruck** in der Kolonne von 1,5 bar bestimmt. Um gleiche Bedingungen zu schaffen, wird dieser Wert für die folgenden Untersuchungen übernommen.

Durch die Simulation werden die Konzentrationen von H₂, HD und D₂ in Kondensator, Kolonne und Verdampfer nach der Destillation in Abhängigkeit der Protium-Startkonzentration c_H berechnet. Dabei werden Protium-Startkonzentrationswerte $c_H = 2 - 98 \%$ in 2 %-Schritten untersucht.

Für jede in diesem Kapitel beschriebene Simulation werden folgende Vereinfachungen getroffen:

- Die Katalyseeffizienz beträgt 100 %. In der Realität wird diese Katalyseeffizienz nicht erreicht, gerade weil keine Möglichkeit zur Aktivierung des Katalysators bestand.
- Die Trennung der Isotopologe in der Kolonne erfolgt zu 100 %. In der Realität verlaufen sie, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, ineinander über.

Die Simulationsergebnisse der Destillation im Batch-Betrieb sind in Abbildung 3.4 grafisch dargestellt. Bei $c_H = 0 \%$ beträgt die D₂-Konzentration in allen Sektionen (Kondensator, Kolonnenkörper und Verdampfer) $c_{D_2} = 100 \%$, bei $c_H = 100 \%$ gilt hingegen für die H₂-Konzentration $c_{H_2} = 100 \%$ in allen Sektionen. Die HD-Konzentration erreicht hingegen in Kondensator und Verdampfer Maximalwerte von $c_{HD} = 79 \%$ bei $c_H = 32 \%$ bzw. $c_{HD} = 89 \%$ bei $c_H = 82 \%$.

Da im Experiment das Sumpfprodukt aus dem Verdampfer extrahiert wird, liegt der für diese Untersuchung relevante Bereich zwischen $c_H = 64 \%$ und $c_H = 90 \%$. In diesem Bereich ist die HD-Konzentration im Verdampfer größer 50 % und liegt damit oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts.

⁴Persönliche Mitteilungen von R. Größle im Juni und Juli 2015.

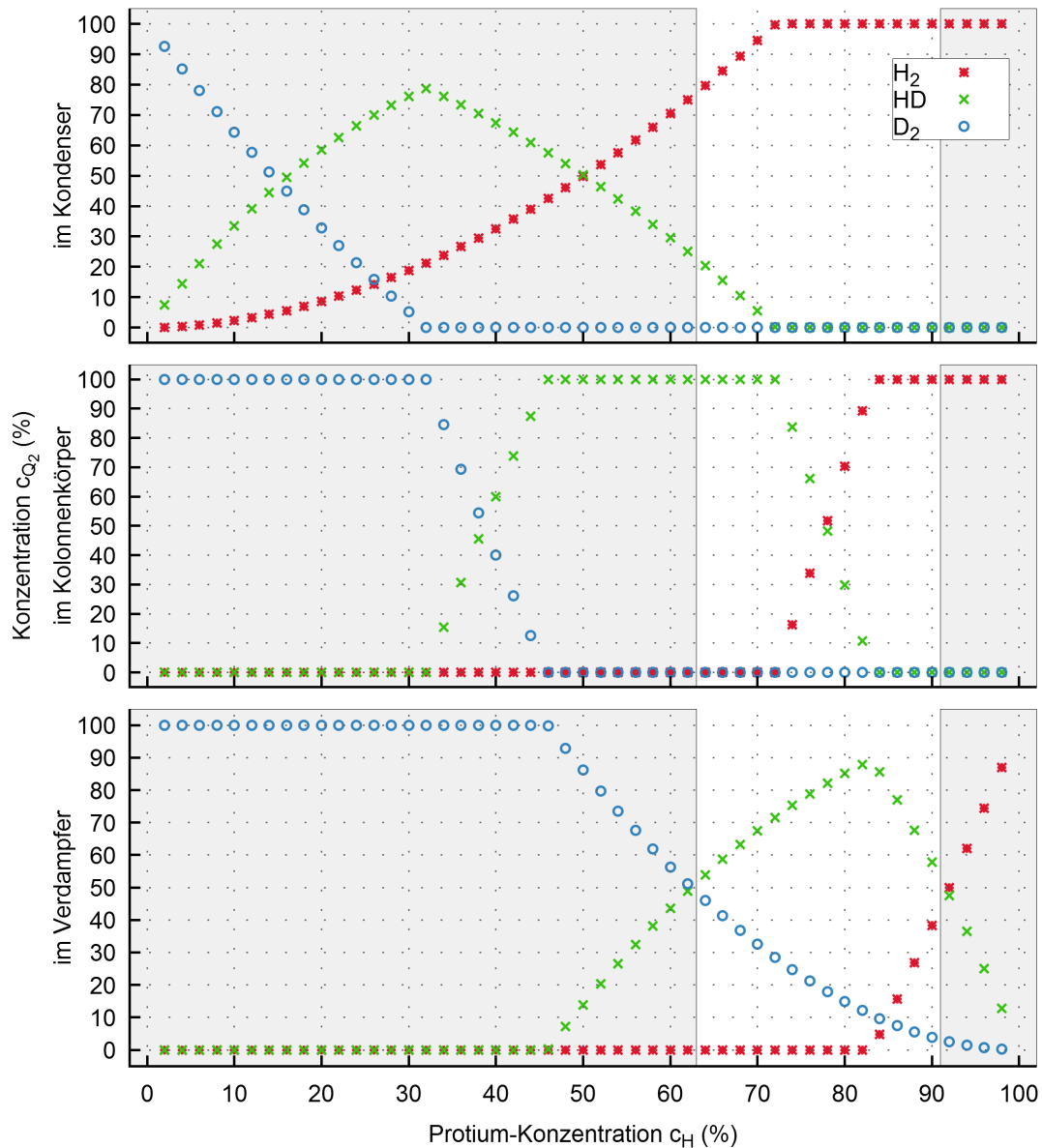


Abbildung 3.4: Simulierte Konzentrationsverteilung der Wasserstoffisotopologie in der kryogenen Destillationskolonne im Batch-Betrieb.

Aufgetragen sind jeweils in % die simulierten Konzentrationen c_{Q_2} der Wasserstoffisotopologie Q_2 in Kondensator, Kolonnenkörper und Verdampfer über der Protium-Startkonzentration c_H . Die Bereiche, in denen die HD-Konzentration im Verdampfer kleiner 50 % ist, sind ausgegraut.

Tabelle 3.2: Parameter der Destillation von hochkonzentriertem HD.

Aufgelistet sind der Gesamtdruck $p_{\text{ges.}}$ und der Protium-Partialdruck p_{H} im Vorlagebehälter sowie die im Verdampfer angelegte Heizleistung $P_{\text{heiz.}}$ und der Betriebsdruck p in der Kolonne bei Destillation im Batch-Betrieb (RUN119a) und semi-kontinuierlicher Destillation (RUN119b).

Versuchsreihe	$p_{\text{ges.}}$ (mbar)	p_{H} (mbar)	$P_{\text{heiz.}}$ (W)	p (mbar)
RUN119a	2420	1993	60	1500
RUN119b	2020	1787	60	1500

Aus einer genaueren Untersuchung dieses Bereichs⁵ wird ersichtlich, dass die simulierte, maximale HD-Konzentration im Verdampfer mit $c_{\text{HD}}^{\text{simu.}} = 88\%$ bei $c_{\text{H}} = 83\%$ erreicht wird. Die in der Realität erreichbare HD-Konzentration kann aufgrund der getroffenen Vereinfachungen (siehe oben) geringer sein.

Der optimale Wert der Variable Protium-Startkonzentration konnte durch die Simulation auf $c_{\text{H}} = 83\%$ bestimmt werden. Damit wurden die entsprechenden Partialdrücke von H_2 und D_2 im Vorlagebehälter berechnet und ein Messplan für die Durchführung der Destillation im Batch-Betrieb aufgestellt. Die Betriebsparameter von RUN119a sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

3.2.2 Durchführung der Destillation im Batch-Betrieb

Eine schematische Darstellung des für die im Folgenden beschriebenen Experimente verwendeten Aufbaus mit kryogener Destillationskolonne der TRENTA-Anlage ist in Abbildung 3.5 abgebildet. In einem 600 l-Behälter wurde eine Gasmischung aus H_2 und D_2 vorbereitet (siehe Tabelle 3.2). Durch einen Katalysator wurde die Mischung ins thermodynamische Gleichgewicht bei Raumtemperatur gebracht und in der kryogenen Destillationskolonne der TRENTA-Anlage destilliert. An sechs verschiedenen Messstellen wurde die Befüllung der Kolonne durch wiederholte Differenzdruckmessung überwacht und die Verteilung der Wasserstoffisotope gemessen.

Das Ergebnis einer solchen Profilmessung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die H_2 -Konzentration direkt unter dem Kondensator (Messstelle 0) beträgt $c_{\text{H}_2} = 98\%$ und nimmt bis zum Boden des Verdampfers (Messstelle 5) auf $c_{\text{H}_2} = 20\%$ ab.

⁵Es handelt sich um eine Simulation mit $c_{\text{H}} = 80 - 99\%$ in 0,5 %-Schritten.

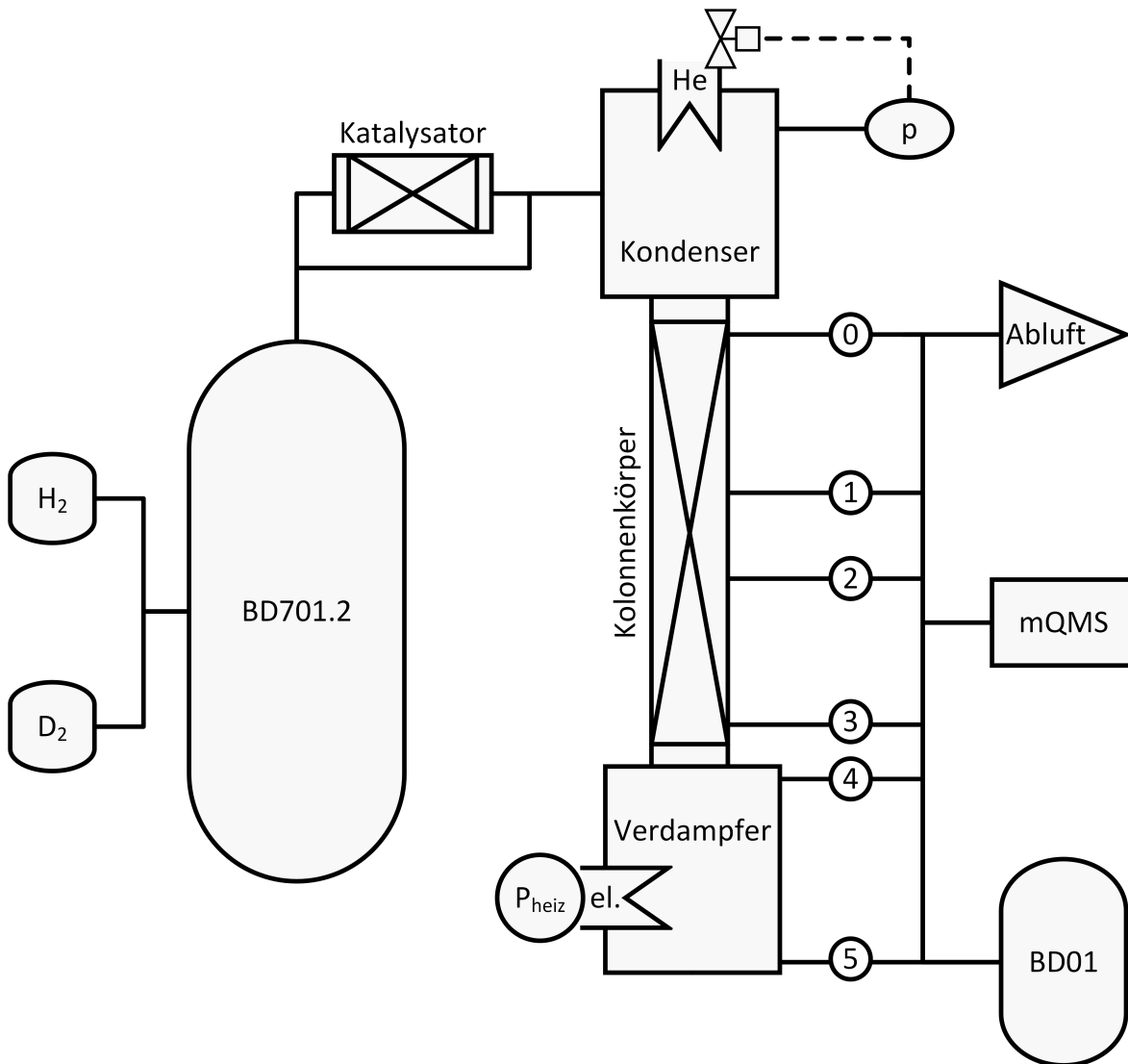


Abbildung 3.5: Schema des Experimentaufbaus zur kryogenen Destillation am TLK.

H_2 - und D_2 -Flaschen sind in einem Gasschrank angeschlossen, der mit einem Vorlagebehälter (BD701.2) verbunden ist. Dieser ist über einen Katalysator und einen Bypass mit dem Kondensator der kryogenen Destillationskolonne der TRENTA-Anlage verbunden. Der Druck p in der Kolonne wird mittels eines Regelventils in der Heliumzuleitung des Kondensators bei fester Heliumtemperatur von 16 K über die Kühlleistung des Kondensators geregelt. Der Verdampfer kann mit einer bestimmten Leistung elektrisch geheizt werden ($P_{\text{heiz.}}$). Im Kolonnenkörper selbst befindet sich eine Schüttung. Über sechs Probenahmeleitungen (0, 1, 2, 3, 4, 5) ist die Kolonne an die Abluft, einen Behälter (BD01) und ein Massenspektrometer (mQMS) angeschlossen.

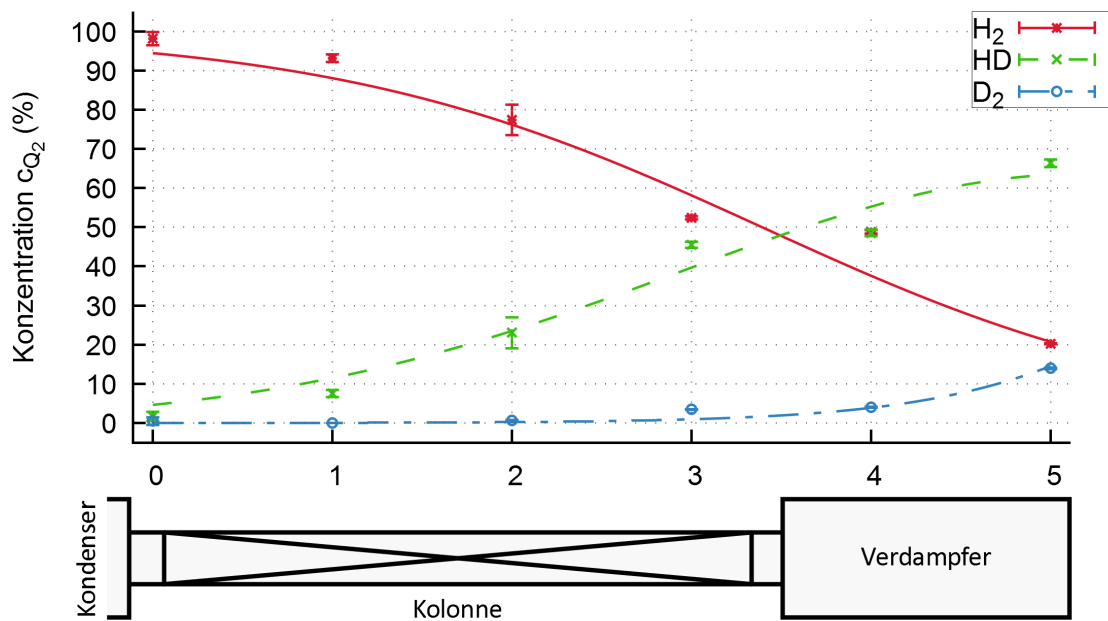


Abbildung 3.6: Gemessene Verteilung der Wasserstoffisotopologie über die kryogene Destillationskolonne der TRENTA-Anlage.

Aufgetragen sind die gemessenen Konzentrationen c_{Q_2} der Wasserstoffisotopologie Q_2 in % an den sechs über die Kolonne verteilten Messstellen. Messstelle 0 ist die oberste (direkt unter dem Kondensier), Messstelle 5 die unterste (am Boden des Verdampfers). Zur Führung des Auges sind Funktionsanpassungen an die Messwerte eingezeichnet.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der durch Destillation im Batch-Betrieb hergestellten Probe.

Die Konzentrationsmessung erfolgte anhand des Quadrupol-Massenspektrometers.

Isotopolog Q_2	Konzentration c_{Q_2}
H ₂	4,9 %
HD	80,1 %
D ₂	15,0 %

Die Konzentrationen von HD und D₂ zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Beide sind bei Messstelle 0 kleiner 2 % und betragen bei Messstelle 5 $c_{HD} = 66\%$ bzw. $c_{D_2} = 14\%$.

Die gemessenen Konzentrationen zeigen den erwarteten Verlauf. Die Wasserstoffisotopologe sind deutlich voneinander getrennt und die HD-Konzentration im Verdampfer liegt oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts.

Im weiteren Verlauf des Destillationsprozesses wurde eine Stoffmenge von ca. 1,34 mol aus dem Kondensator in die Abluft abgelassen. Der gesamte Destillationsprozess dauerte 25,3 h. Schließlich wurde eine Gasmenge von 6,2 mol (138,9 l bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck) aus dem Verdampfer extrahiert und in einem 100 l-Behälter gespeichert. Die Konzentration dieser Probe wurde anhand des Quadrupol-Massenspektrometers bestimmt (siehe Abschnitte 2.3.2 und 4.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Die gemessene HD-Konzentration der hergestellten Probe liegt mit 80,1 % oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts und rund 6,9 % unter dem simulierten Wert ($c_{HD}^{simu.} = 88\%$). Die restlichen 19,9 % bestehen zu ca. einem Viertel aus H₂ und ca. drei Vierteln aus D₂.

Die Abweichung von der simulierten HD-Konzentration ist durch die in der Simulation getroffenen Vereinfachungen zu erklären. Dabei wurden sowohl die Katalyseeffizienz als auch die Trennung der Isotopologe in der Kolonne zu 100 % angenommen. Die Anteile an H₂ und D₂ werden als Verunreinigung der hochkonzentrierten HD-Probe bezeichnet.

Zusammengefasst ist es gelungen, in RUN119a durch Destillation im Batch-Betrieb eine HD-Probe mit einer Konzentration oberhalb des thermodynamischen Gleichge-

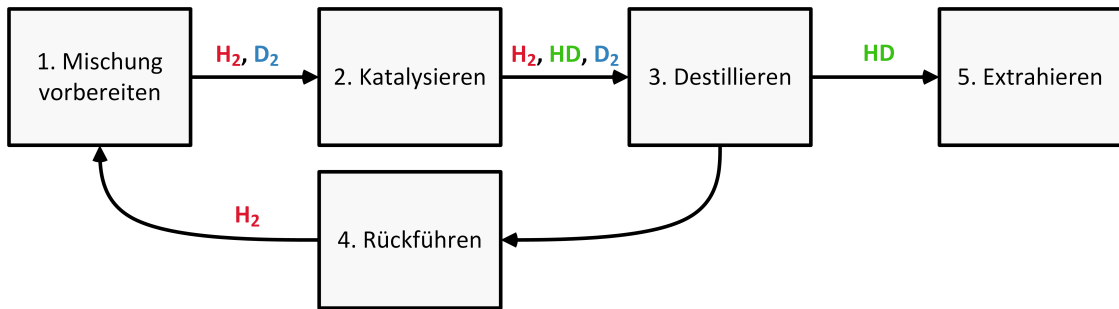


Abbildung 3.7: Ablauf der Destillation im semi-kontinuierlichen Betrieb.

wichts herzustellen, deren Gasmenge für spektroskopische Untersuchungen ausreichend ist.

3.3 Herstellung von hochkonzentriertem HD durch semi-kontinuierliche Destillation

Mit dem Ziel, die HD-Konzentration weiter zu erhöhen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe, RUN119b, die semi-kontinuierliche Destillation untersucht. Semi-kontinuierlicher Betrieb bedeutet, dass ein oder mehrere der zur Destillation von hochkonzentriertem HD durchgeführten Prozessschritte beliebig oft wiederholt werden. Der Ablauf dieser Prozessschritte ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Wie im Batch-Betrieb wird (1.) eine H_2 - D_2 -Mischung vorbereitet, (2.) durch anschließende Katalyse HD produziert und (3.) in der kryogenen Destillationskolonne destilliert. Im semi-kontinuierlichen Betrieb wird

4. nach der Destillation eine bestimmte Stoffmenge des Leichtsieders n aus dem Kondensator in den Vorlagebehälter zurückgeführt. Die Gesamtmenge an H_2 in der Kolonne wird hierdurch reduziert.

Im Vorlagebehälter mischt sich das zurückgeführte H_2 mit dem dort befindlichen Rest der H_2 - D_2 -Mischung. Eine ebenso große Stoffmenge n dieser neuen Mischung wird zu einem Anteil HD katalysiert, in die Kolonne geleitet und destilliert. Dadurch werden die aktuellen Gesamt mengen an H_2 , HD und D_2 in der Kolonne erhöht. Die Prozessschritte 1 bis 4 werden mehrfach wiederholt, bevor

5. das Sumpfprodukt aus dem Verdampfer extrahiert wird.

In Summe hat der gesamte Vorgang folgenden Effekt:

- Die Stoffmenge an H_2 in der Kolonne wird reduziert.
- Die Stoffmengen an HD und D_2 in der Kolonne werden erhöht.

3.3.1 Simulation der semi-kontinuierlichen Destillation

Welche Parameter einen Einfluss auf die Konzentration der durch semi-kontinuierliche Destillation produzierten HD-Probe haben, wird durch verschiedene Simulationen des Prozessablaufs qualitativ untersucht. In diesem Abschnitt wird exemplarisch die Simulation in Abhängigkeit der Anzahl an Wiederholungen der Prozessschritte beschrieben. Der abgeschätzte H_2 -Partialdruck und sonstige Betriebsparameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die Simulation der Destillation im Batch-Betrieb (siehe Abschnitt 3.2.1) wird unter ansonsten gleichen Randbedingungen erweitert. Die getauschte Stoffmenge entspricht $n = 1$ mol. Die zuvor beschriebenen Prozessschritte 1 bis 4 werden zehnmal wiederholt. Nach jeder Wiederholung wird die Zusammensetzung im Verdampfer berechnet und gespeichert. Die Simulation wird für Protium-Startkonzentrationswerte $c_H = 65 - 95\%$ in 5%-Schritten durchgeführt.

In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der Simulation mit drei verschiedenen Protium-Startkonzentrationswerten grafisch dargestellt. Die HD-Konzentration der Simulation mit $c_H = 75\%$ sinkt mit zunehmender Anzahl der Prozessschrittwiederholungen von $c_{HD} = 81\%$ linear auf $c_{HD} = 76\%$ ab. Die Simulation mit $c_H = 80\%$ erreicht nach zwei Wiederholungen mit $c_{HD} = 87\%$ die maximale HD-Konzentration. Die HD-Konzentration der Simulation mit $c_H = 85\%$ steigt von $c_{HD} = 66\%$ linear auf $c_{HD} = 87\%$ an.

Bei der Wiederholung der Prozessschritte 1 bis 4 kann sich die HD-Konzentration auf zwei Weisen ändern:

1. Die nach einer Wiederholung zusätzlich gewonnenen Gasmengen an HD und D_2 sammeln sich zuerst im Verdampfer. Ist die zusätzlich gewonnene Gasmenge an HD größer als die von D_2 , nimmt die HD-Konzentration im Verdampfer effektiv zu. Dies funktioniert nur, wenn sich vor der Wiederholung H_2 im Verdampfer befindet, welches sich nach der Wiederholung in den Kolonnenkörper verschiebt.

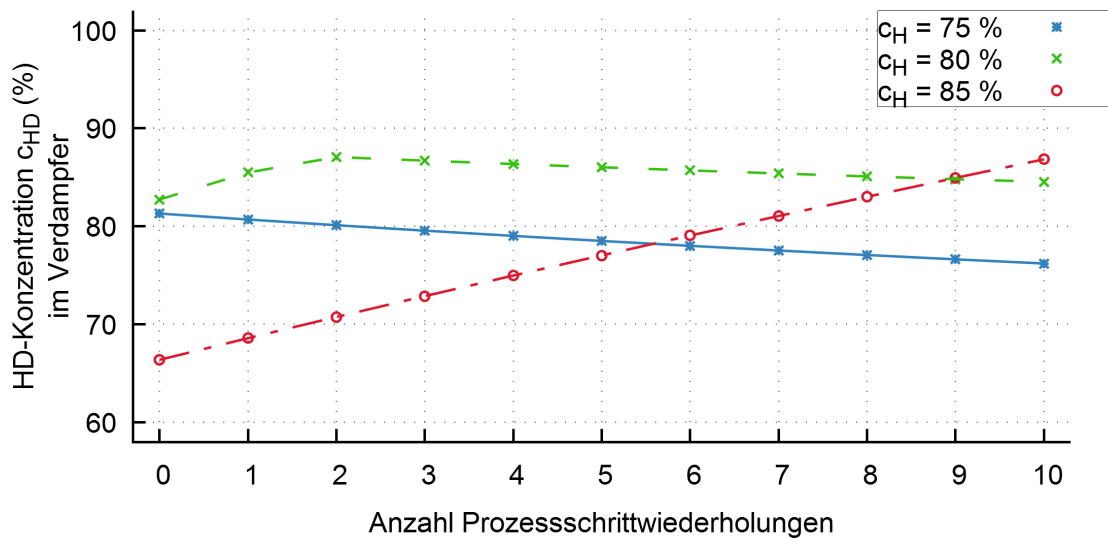


Abbildung 3.8: Simulierter Konzentrationsverlauf von HD im Verdampfer bei mehrfacher Prozessschritt-wiederholung.

Aufgetragen sind die simulierten HD-Konzentrationen c_{HD} im Verdampfer in % über der Anzahl der Prozessschritt-wiederholungen für drei verschiedene Protium-Startkonzentrationswerte $c_H = 75\%$, $c_H = 80\%$ und $c_H = 85\%$. Null Wiederholungen entspricht einer Destillation im Batch-Betrieb. Die simulierten Werte werden durch die Punkte dargestellt. Zur Führung des Auges sind die Messwerte durch Geraden verbunden.

2. Befindet sich vor der Wiederholung kein H_2 im Verdampfer, verschiebt sich als nächstes das zusätzlich gewonnene HD in den Kolonnenkörper und im Verdampfer sammelt sich vor allem D_2 . Die HD-Konzentration im Verdampfer nimmt effektiv ab.

Bei der Simulation mit $c_H = 75\%$ befindet sich schon vor der ersten Wiederholung kein H_2 im Verdampfer und die HD-Konzentration nimmt bei jeder Wiederholung der Prozessschritte ab. Bei der Simulation mit $c_H = 80\%$ befindet sich nach zwei Wiederholungen kein H_2 mehr im Verdampfer und die HD-Konzentration ist maximal. Bei der Simulation mit $c_H = 85\%$ befindet sich nach neun Wiederholungen immer noch H_2 im Verdampfer, sodass die HD-Konzentration bei der zehnten Wiederholung weiter steigt. Aus einer weiteren Untersuchung⁶ wird ersichtlich, dass die maximale HD-Konzentration nach elf Wiederholungen mit $c_{HD} = 91\%$ erreicht ist.

Die durch die Simulation gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst, muss folgendes gewährleistet sein, um die HD-Konzentration im Verdampfer zu erhöhen:

1. Vor einer Wiederholung der Prozessschritte muss sich H_2 anteilig im Verdampfer befinden.
2. Das HD-zu- D_2 -Verhältnis der nach einer Wiederholung zusätzlich zugeführten Gasmenge muss größer 1 sein.

Bei einer Protium-Startkonzentration $c_H \rightarrow 100\%$ ist die erste Bedingung gegeben und die zweite optimal⁷ (siehe Abbildung 3.4). Jedoch ist dabei auch die H_2 -Konzentration im Verdampfer zu Beginn höher, sodass mehr Wiederholungen nötig sind, um die maximale HD-Konzentration zu erreichen. Die nötige Anzahl an Wiederholungen kann allerdings durch Vergrößern der getauschten Gasmenge reduziert werden.

Insgesamt wurde anhand der Simulation gezeigt, dass die HD-Konzentration durch semi-kontinuierliche Destillation im Vergleich zum Batch-Betrieb erhöht werden kann. Auf Grundlage der dabei gewonnenen Erkenntnisse wurde die semi-kontinuierliche Destillation an der TRENTA-Anlage durchgeführt.

⁶Es handelt sich um eine Simulation bis hin zu 30 Prozessschrittwiederholungen.

⁷Im Fall $c_H = 100\%$ kann aufgrund des fehlenden Deuteriums kein HD erzeugt werden.

3.3.2 Durchführung der semi-kontinuierlichen Destillation

An dem in Abbildung 3.5 gezeigten Aufbau wurden für die semi-kontinuierliche Destillation keine Änderungen vorgenommen. Zu der restlichen $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Mischung aus RUN119a wurden 7,30 mol reines H_2 in den Vorlagebehälter gegeben. Die genaue Gaszusammensetzung konnte aufgrund des experimentellen Aufbaus nicht bestimmt werden. Die Betriebsparameter von RUN119b sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Die $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Mischung wurde aus dem Vorlagebehälter über einen Katalysator in die kryogene Destillationskolonne geleitet und die Destillation gestartet. Im Verlauf des Destillationsprozesses wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Eine Stoffmenge von ca. 18,75 mol wurde aus dem Kondenser in die Abluft abgelassen.
- Anschließend wurde eine Gasmenge von 15,82 mol aus dem Vorlagebehälter katalysiert und in die Kolonne gefüllt.
- Danach wurden 15,82 mol H_2 aus dem Kondenser über den Bypass in den Vorlagebehälter zurückgeführt.
- Schließlich wurde eine weitere Stoffmenge von 26,7 mol über den Katalysator in die Kolonne gefüllt.

Während des gesamten Prozesses wurden wiederholte Differenzdruckmessung zur Überwachung der Befüllung der Kolonne durchgeführt. Der gesamte Destillationsprozess dauerte 144,7 h. Schließlich wurde eine Stoffmenge von 6,72 mol (150,5 l bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck) aus dem Verdampfer extrahiert, in dem 100 l-Behälter gespeichert und die Konzentration anhand des Massenspektrometers bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Die gemessene HD-Konzentration der hergestellten Probe liegt oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Die restlichen 14,2 % bestehen zu ca. zwei Dritteln aus H_2 und ca. einem Drittel aus D_2 .

Somit ist es in RUN119b gelungen, durch semi-kontinuierliche Destillation sowohl die HD-Konzentration als auch die Gasmenge der hergestellten Probe im Vergleich zu RUN119a zu steigern. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Betriebsmoden findet im nächsten Abschnitt statt.

Tabelle 3.4: Zusammensetzung der durch semi-kontinuierliche Destillation hergestellten Probe.

Die Konzentrationsmessung erfolgte anhand des Quadrupol-Massenspektrometers. Durch Rundungsfehler ist die Gesamtkonzentration größer 100 %.

Isotopolog Q_2	Konzentration c_{Q_2}
H ₂	8,7 %
HD	85,8 %
D ₂	5,6 %

3.4 Vergleich und Bewertung der umgesetzten Destillationsmethoden

In diesem Kapitel wird die Destillation von nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen mit der TRENTA-Anlage in zwei Versuchsreihen beschrieben. Dabei soll eine Methode entwickelt werden, mit der HD-Proben in Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts hergestellt werden können. Die so produzierte Gasmenge soll gleichzeitig für spektroskopische Untersuchungen ausreichend sein, damit die Kalibrierung zweier am TLK vorhandenen spektroskopischen Systeme überprüft werden kann. Diese liegt bei mindestens 100 ℓ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (siehe Anhang A).

In RUN119a wurde die Destillation im Batch-Betrieb durchgeführt und alle Prozessschritte in einer geordneten Folge bearbeitet. In RUN119b wurden bei semi-kontinuierlicher Destillation mehrere Prozessschritte wiederholt. Für beide Betriebsmoden wurde eine Simulation entwickelt, bevor die dadurch gewonnenen Erkenntnisse im Experiment umgesetzt wurden.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst⁸. Der Destillationsprozess dauerte bei RUN119b ca. sechsmal solange wie bei RUN119a. Neben der zeitaufwändigeren Durchführung der semi-kontinuierlichen Destillation ist dies jedoch zum Teil durch experimentelle Schwierigkeiten zu erklären. Die erzeugte Menge konnte in RUN119b um 11,6 ℓ gesteigert werden, was einer Zunahme

⁸In diesem Abschnitt beziehen sich alle Angaben der Einheit Liter ℓ auf das Volumen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der kryogenen Destillation beider Versuchsreihen.

Aufgelistet sind die Gesamtdauer der Versuchsreihen $t_{\text{ges.}}$, die dabei erreichten Gasmengen V bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck und die Konzentrationen c_{Q_2} der Isotopologe H_2 , HD und D_2 .

Versuchsreihe	$t_{\text{ges.}}$ (h)	V (ℓ)	c_{H_2} (%)	c_{HD} (%)	c_{D_2} (%)
RUN119a	25,3	138,9	4,9	80,1	15,0
RUN119b	144,7	150,5	8,7	85,8	5,6

von 8,4 %^{rel.} entspricht⁹. Die HD-Konzentration wurde um 8,9 %^{rel.} gesteigert. Verunreinigungen durch H_2 und D_2 wurden um 5,7 % reduziert, was einer Abnahme von 29 %^{rel.} entspricht. Zwar wurde der H_2 -Anteil dabei um 3,8 % (77,6 %^{rel.}) erhöht, was für ein in RUN119a erfolgreicher durchgeführtes Abdestillieren von H_2 spricht. Allerdings wurde bei RUN119b die Mischung vor der Katalyse vorteilhafter gewählt, denn der D_2 -Anteil wurde um 9,5 % (63,3 %^{rel.}) reduziert.

Die Destillation im Batch-Betrieb ist im Vergleich zur semi-kontinuierlichen Destillation einfacher zu simulieren und umzusetzen. Sie ermöglicht die Produktion von hochkonzentriertem HD in großen Mengen. Jedoch können nicht beliebig hohe Konzentrationen in beliebigen Mengen hergestellt werden. So ist die Erhöhung der erreichten HD-Konzentration mit einer Abnahme der produzierten Menge verbunden bzw. eine Vergrößerung der produzierten Menge mit einer Abnahme der erreichten HD-Konzentration.

Durch die semi-kontinuierliche Destillation ist es theoretisch möglich, Mischungen jeder HD-Konzentration mit verschwindendem D_2 -Anteil in Mengen bis zur maximalen Füllmenge des Verdampfers der TRENDA-Anlage zu produzieren. Der Prozess ist jedoch zeitaufwändiger als die Destillation im Batch-Betrieb und bei vielen Prozessschritt-wiederholungen zunehmend anspruchsvoll umzusetzen, da gerade der genaue Kolonneninhalt aufgrund der dynamischen Gasdurchmischung nicht berechnet werden kann, sondern analytisch bestimmt werden muss.

Obwohl die erreichbare HD-Konzentration anhand der Prozesssimulationen schon gut abgeschätzt werden kann, ist eine Verbesserung der Ergebnisse bei zukünftigen Untersuchungen durch korrekte Behandlung der in Abschnitt 3.2.1 getroffenen Vereinfachungen möglich. Im Experiment kann die Katalyseeffizienz durch Heizen und

⁹In der vorliegenden Arbeit werden relative Abweichungen zwischen zwei Prozentwerten, zur Unterscheidung von Angaben einer absoluten Konzentration in %, in %^{rel.} angegeben.

Aktivieren des Katalysators verbessert werden. Um HD-Konzentration oder Gasmenge zu vergrößern, besteht darüber hinaus die Möglichkeit, größere Kolonnenkörper zu verwenden oder die Anzahl der Prozesswiederholungen bei semi-kontinuierlicher Destillation zu erhöhen.

Insgesamt konnte anhand der Untersuchungen in RUN119a und RUN119b demonstriert werden, dass sich die entwickelte Methode zur Herstellung hochkonzentrierter HD-Proben in großen Mengen an der TRENTA-Anlage eignet. Die dadurch ermöglichten spektroskopischen Messungen und die damit verbundene Überprüfung zweier spektroskopischer Systeme am TLK wird im nächsten Kapitel beschrieben.

4 Spektroskopische Messungen an hochkonzentriertem HD

In diesem Kapitel werden spektroskopische Untersuchungen beschrieben, die unmittelbar nach Extraktion aus der kryogenen Trennkolonne an den hergestellten HD-Proben durchgeführt wurden. Es handelt sich um Konzentrationsmessungen mit den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Systemen

- LARA2, einem Raman-spektroskopischen System,
- mQMS, einem massenspektroskopischen System, und
- TApIR, einem IR-Absorptionssystem.

Vor jeder Untersuchung wurden die Messzellen und -kammern der Systeme sowie deren Zuleitungen evakuiert. Die Verbindungen der spektroskopischen Systeme zu BD01 sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Da die Messzelle des Raman-spektroskopischen Systems aus sicherheitstechnischen Gründen bei Unterdruck ($p_{\text{abs.}} < 1 \text{ bar}$) betrieben werden muss, wurde eine kleinere Gasmenge im Behälter BD02 vorbereitet (siehe Abbildung 4.1) und anschließend in die Messzelle von LARA2 expandiert. Die Raman-Messung wird in Abschnitt 4.1 beschrieben.

Um eine Konzentrationsmessung mit dem massenspektroskopischen System durchzuführen, wurden die Ventile zwischen mQMS und dem Behälter BD01 geöffnet und die Probe anhand eines Pumpstandes mit konstantem Fluss ins Messsystem geleitet. Die Beschreibung der massenspektroskopischen Messung folgt in Abschnitt 4.2.

Für die IR-Absorptionsmessung wurde das Probegas aus BD01 in die kryogene Messzelle von TApIR expandiert, deren Temperatur auf ca. 18 K geregelt wurde, um die Gasprobe zu verflüssigen. Die IR-Absorptionsmessung wird in Abschnitt 4.3 geschildert.

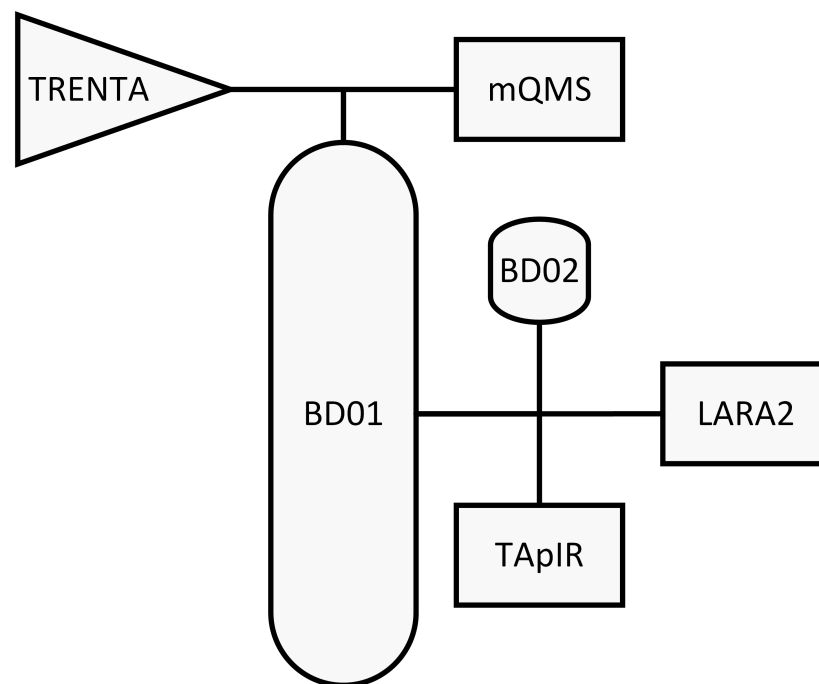


Abbildung 4.1: Schema der Verbindungsleitungen zwischen spektroskopischen Systemen am TLK.

Die kryogene Destillationskolonne der TRENTA-Anlage ist direkt mit dem Vorlagebehälter BD01 und dem mQMS verbunden. Von BD01 führen Leitungen zu LARA2, dem Behälter BD02 und TApIR.

Mithilfe des Raman-Systems soll zum einen die Konzentration der hergestellten Proben exakt bestimmt werden. Durch den Vergleich aller Ergebnisse soll zum anderen die in Abschnitt 2.3 beschriebene Kalibrierung des massenspektroskopischen und des IR-Absorptionssystems überprüft werden. Die Ergebnisse aller Untersuchungen werden in Abschnitt 4.4 zusammengefasst.

4.1 Raman-Messungen an hochkonzentriertem HD

Zuerst wird durch eine Raman-spektroskopische Messung die Zusammensetzung der hochkonzentrierten HD-Proben bestimmt. Das Raman-System kann als Referenzmethode für massenspektroskopische und IR-Absorptionsmessungen eingesetzt werden. Aufgrund der linearen Kalibrierfunktion kann davon ausgegangen werden, dass die bestehende Kalibrierung auch für Messungen an HD-Proben oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts gilt (siehe Abschnitt 2.3.1).

4.1.1 Experimentbeschreibung

Das für die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen verwendete Raman-System trägt den Namen LARA2. Es wurde am TLK konzipiert und aufgebaut [Sch15]. Eine schematische Darstellung des Aufbaus der optischen Komponenten ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Der Laser (Modell *Excel* der Firma *Laser Quantum*¹) strahlt mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Leistung von 2 W. Das Raman-gestreute Licht wird im 90°-Winkel zum einfallenden Laserstrahl anhand von Linsen gesammelt und auf eine Glasfaser fokussiert, die mit dem Spektrometer (Modell *Triax 320* der Firma *Horiba*²) verbunden ist. Dort findet an einem Gitter eine Aufspaltung des Raman-gestreuten Lichts nach der Wellenlänge statt. Das so entstandene Spektrum wird von einer CCD-Kamera (Modell *Pixis: 400B* der Firma *Princeton Instruments*³) detektiert.

¹Laser Quantum GmbH, Max-Stromeyer-Straße 116, D-78467 Konstanz

²HORIBA Jobin Yvon GmbH, Neuhofstrasse 9, D-64625 Bensheim

³Princeton Instruments - New Jersey, 3660 Quakerbridge Road, Trenton, NJ 08619 USA

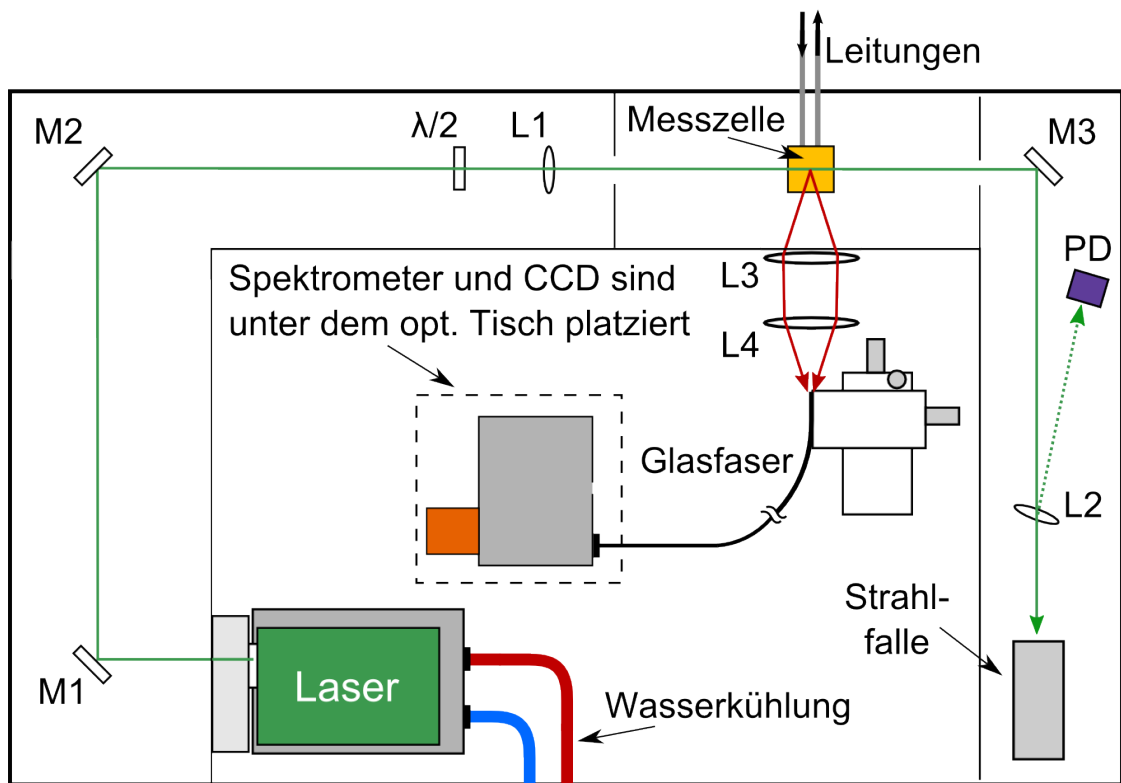


Abbildung 4.2: Schemazeichnung des Raman-Systems.

Die Hauptkomponenten des verwendeten Raman-Systems sind der wassergekühlte Laser und das Spektrometer mit CCD-Kamera. Optische Komponenten wie Spiegel (M1, M2, M3) und Linsen (L1, L2) lenken und fokussieren den Laserstrahl in die Messzelle. Diese ist über Leitungen mit BD02 verbunden. Anschließend wird der Laserstrahl in eine Strahlfalle geleitet. Durch eine $\lambda/2$ -Platte kann die Polarisation des Laserstrahls beliebig gedreht werden. Eine Photodiode dient zur Überwachung der Laserleistung. Das Raman-gestreute Licht wird mittels Sammelloptiken (L3, L4) auf eine Glasfaser fokussiert, in der das Licht zum Spektrometer geführt wird. Abbildung nach [Kas12; Mir14].

Tabelle 4.1: Überblick der Konzentrationsmessungen mit dem Raman-System.

Angegeben sind die Messzeit $t_{\text{mess.}}$, der Druck in der Messzelle p_{Zelle} [Sei11] und die Laserleistung P_{Laser} für die drei durchgeführten Raman-Messungen.

Messreihe	$t_{\text{mess.}}$ (h)	p_{Zelle} (mbar)	P_{Laser} (mW)
Referenz	50	800	1720
RUN119a	68	752	1420
RUN119b	119	712	1420

4.1.2 Durchführung der Raman-Messungen

Es wurden insgesamt drei verschiedene Gasmischungen mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Diese sind eine Referenzgasprobe zur Kalibrierung des Systems⁴ und die beiden hochkonzentrierten HD-Proben aus RUN119a und RUN119b. Die Referenzgasprobe wurde am Experiment HYDE (Hydrogen-Deuterium-Equilibration) am TLK mit bekannter Mischung (26,24 % H₂, 47,59 % HD und 26,17 % D₂) hergestellt [Sei11] und in eine mobile Raman-Messzelle gefüllt.

Nach der Untersuchung der Referenzgasprobe wurde die über Leitungen mit BD02 verbundene Messzelle ins Raman-System eingebaut, sodass nacheinander die Mischungen aus RUN119a und RUN119b untersucht werden konnten.

Vor jeder Raman-Messung wurde der Laser mindestens 30 min vor Messbeginn zum Aufwärmen gestartet und die CCD-Kamera auf -70 °C abgekühlt. Es wurden kontinuierlich Spektren mit 1 min Messzeit aufgenommen. Die genauen Messzeiten, Drücke in der Messzelle und Laserleistungen während der drei Messungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

4.1.3 Auswertung der gemessenen Daten

Analysekette Alle gemessenen Spektren werden mit der von T. M. James beschriebenen Analysesoftware bearbeitet, die unter anderem folgende Schritte beinhaltet [Jam13]:

⁴Zur Wellenlängenkalibrierung siehe auch Anhang B.

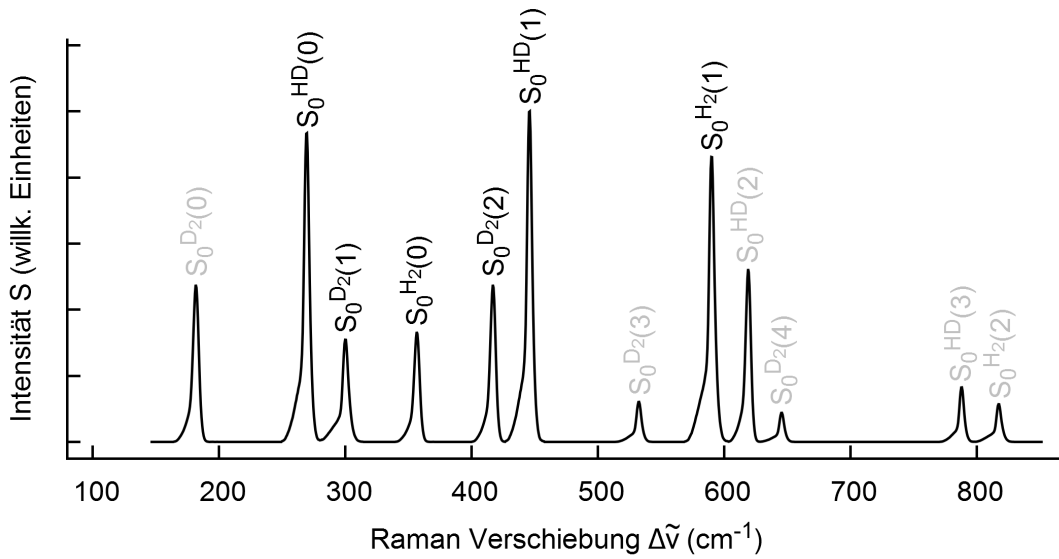


Abbildung 4.3: Raman-Spektrum aus RUN119b nach Durchlaufen der Analysekette.

Aufgetragen ist die Intensität S über der Raman-Verschiebung ν des gestreuten Lichts in cm^{-1} . Im untersuchten Bereich sind zwölf Linien zu erkennen, die durch Angabe von Isotopolog und Übergang beschriftet sind. Aufgrund der geringen Intensität ist die Linie $S_0^{D_2}(5)$ bei $753,01 \text{ cm}^{-1}$ nicht zu erkennen.

- Entfernung von Störeinflüssen wie kosmischer Strahlung und toten Pixeln,
- Glättung der Basislinie der gemessenen Spektren und
- Bestimmung der Intensität der auftretenden Spektrallinien.

Ein Spektrum aus RUN119b nach Durchlaufen der Analysekette ist exemplarisch in Abbildung 4.3 dargestellt. Die abgebildeten Linien tragen die üblicherweise in der Raman-Spektroskopie verwendete Beschriftung:

$$\Delta J_{\Delta\nu}^{Q_2}(J''). \quad (4.1)$$

ΔJ bezeichnet die Rotationsanregung des Moleküls durch die Streuung. In der vorliegenden Arbeit werden nur Übergänge mit $\Delta J = +2$ betrachtet, welche mit dem Buchstaben S bezeichnet werden.

$\Delta\nu$ bezeichnet die Vibrationsanregung des Moleküls durch die Streuung. In der vorliegenden Arbeit werden nur Übergänge mit $\Delta\nu = 0$ betrachtet.

Tabelle 4.2: Besetzungswahrscheinlichkeiten der Rotationsgrundzustände bei Wasserstoffisotopologen.

Angegeben sind die Verhältnisse der Besetzungswahrscheinlichkeiten mit geradem und ungeradem J'' aller sechs Wasserstoffisotopologe Q_2 bei Raumtemperatur [Sou86].

Isotopolog Q_2	Anteil J''	
	gerade f_{eQ_2}	ungerade f_{oQ_2}
H ₂ , T ₂	1/4	3/4
HD, HT, DT	1/2	1/2
D ₂	2/3	1/3

J'' bezeichnet den Rotationsgrundzustand, aus dem das Molekül angeregt wird. 0 steht für den Grundzustand, 1 für den ersten angeregten Zustand, usw.

Q_2 bezeichnet die Art des Isotopologs, an dem gestreut wurde: H₂, HD oder D₂.

Vibrationsanregungen sind energetisch gegenüber Rotationsanregungen um zwei bis drei Größenordnungen unterdrückt [Dem05]. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich alle Moleküle bei Raumtemperatur vor der Anregung im Vibrationsgrundzustand $\nu = 0$ befinden.

Es werden für jedes Isotopolog die beiden Linien mit geradem (eQ_2 für *even*) und ungeradem (oQ_2 für *odd*) J'' höchster Intensität bestimmt. Diese sechs Linien sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Die weitere Unterteilung der Isotopologe in Anteile mit symmetrischer (J'' gerade) und antisymmetrischer (J'' ungerade) Rotationswellenfunktion ist dem Umstand geschuldet, dass die Moleküle homonuklearer Wasserstoffisotopologe (wie z.B. H₂ oder D₂) bei Raumtemperatur in zwei verschiedenen Grundzuständen vorliegen, die sich in der Ausrichtung ihrer Kernspins unterscheiden [Fuk13]. Diese Zustände werden als *ortho*- (Kernspins parallel) bzw. *para*-Wasserstoff (Kernspins antiparallel) bezeichnet. Bei der Kalibrierung des Raman-Systems müssen die Verhältnisse der Besetzungswahrscheinlichkeiten dieser Zustände berücksichtigt werden (siehe Tabelle 4.2)⁵.

Für jedes Spektrum wird die relative Intensität $S_{i,\text{rel.}}$ der sechs gewählten Linien gebildet:

$$S_{i,\text{rel.}} = \frac{S_i}{\sum_{j=1}^6 S_j} \quad (4.2)$$

⁵Für weitere Informationen zum Thema *ortho*-/*para*-Wasserstoff siehe z.B. [Sou86; Her10; Fuk13].

Tabelle 4.3: Kalibrierfaktoren des Raman-Systems bei der durchgeführten Untersuchung.

Die relative Intensität S einer Linie im Raman-Spektrum einer Gasprobe muss mit dem jeweiligen Kalibrierfaktor $k_{(e/o)Q_2}$ korrigiert werden, um die Konzentration der Isotopologspezies c_{Q_2} in der Probe zu erhalten.

Isotopolog Q_2	Linie	Kalibrierfaktor k_{Q_2}
eH ₂	S ₀ ^{H₂} (0)	0,833
oH ₂	S ₀ ^{H₂} (1)	0,808
eHD	S ₀ ^{HD} (0)	1,557
oHD	S ₀ ^{HD} (1)	1,040
eD ₂	S ₀ ^{D₂} (2)	1,035
oD ₂	S ₀ ^{D₂} (1)	0,943

Kalibrierung Das Raman-System wird anhand der Messung der Referenzgasprobe kalibriert. Dazu werden zuerst für jede Isotopologspezies in der Referenzzelle die Konzentrationsanteile mit geradem und ungerade J'' berechnet:

$$c_{eQ_2} = f_{eQ_2} \cdot c_{Q_2}^{\text{Ref.}}, \quad c_{oQ_2} = f_{oQ_2} \cdot c_{Q_2}^{\text{Ref.}}. \quad (4.3)$$

Die Werte f_{eQ_2} und f_{oQ_2} sind die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Anteile mit geraden bzw. ungeradem Rotationsgrundzustand J'' . Damit wurde für jede der sechs Linien ein Kalibrierfaktor k_{Q_2} berechnet (entsprechend Gleichung 2.9):

$$k_{(e/o)Q_2} = \frac{c_{(e/o)Q_2}^{\text{Ref.}}}{S_{Q_2,\text{rel.}}^{\text{Ref.}}}. \quad (4.4)$$

Das ergibt für jedes Spektrum ein Set aus sechs Kalibrierfaktoren, die über die Anzahl der gemessenen Spektren gemittelt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Zuletzt wird die Konzentration $c_{(e/o)Q_2}$ der sechs Isotopologspezies für jedes Spektrum der beiden Messreihen bestimmt:

$$c_{(e/o)Q_2} = k_{(e/o)Q_2} \cdot S_{Q_2,\text{rel.}}. \quad (4.5)$$

Die so bestimmten Konzentrationen werden über die jeweils erste Stunde der beiden Messreihen gemittelt⁶ und das Ergebnis normiert. Die endgültigen Konzentrationen von H₂, HD und D₂ bei beiden Messreihen ergeben sich durch

$$c_{Q_2} = c_{eQ_2} + c_{oQ_2}. \quad (4.6)$$

⁶Aufgrund der in Kapitel 5 beschriebenen Gleichgewichtsreaktion wird für die Konzentrationsbestimmung lediglich die erste Stunde der gesamten Messzeit berücksichtigt.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem Raman-System.

Angegeben sind die Konzentrationen c_{Q_2} der Isotopologe Q_2 in den untersuchten Mischungen aus hochkonzentriertem HD und deren statistische Unsicherheiten $\sigma_{c_{Q_2}}$.

Messreihe	c_{H_2} (%)	$\sigma_{c_{H_2}}$ (%)	c_{HD} (%)	$\sigma_{c_{HD}}$ (%)	c_{D_2} (%)	$\sigma_{c_{D_2}}$ (%)
RUN119a	4,293	0,012	80,556	0,040	15,152	0,031
RUN119b	8,275	0,020	86,379	0,045	5,347	0,024

Die statistischen Unsicherheiten $\sigma_{c_{Q_2}}$ ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der gemittelten Konzentrationen.

Ergebnisse Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt beschriebenen Analyse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Aufgrund der linearen und gut verstandenen Kalibrierung des Raman-Systems dienen die Ergebnisse dieser Raman-Messung als Referenz für die in den nächsten beiden Abschnitten beschriebenen Untersuchungen. Ein ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet in Abschnitt 4.4 statt.

4.2 Massenspektroskopische Messungen an hochkonzentriertem HD

In Abschnitt 2.3.1 wird gezeigt, dass die Kalibrierfunktionen massenspektroskopischer Systeme lineare und quadratische Abhängigkeiten von den Isotopologenkonzentrationen zeigen können. Die Kalibrierfunktion für HD verläuft bei HD-Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht linear. Für Mischungen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts bei einer Temperatur von 300 K (HD-Anteil größer 50 %) wird die HD-Kalibrierfunktion extrapoliert. Die Gültigkeit dieser Extrapolation soll im folgenden Abschnitt überprüft werden.

4.2.1 Experimentbeschreibung

Das für die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen am TLK verwendete massenspektroskopische System trägt das Namenskürzel mQMS (**m**obiles

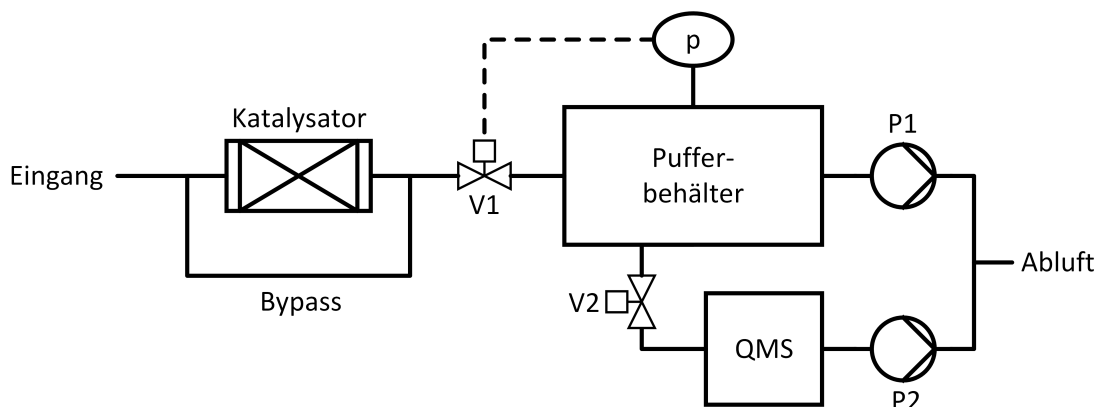


Abbildung 4.4: Schemazeichnung des massenspektroskopischen Systems.

Die zu untersuchende Gasprobe kann über einen Katalysator oder einen Bypass direkt in einen Pufferbehälter geleitet werden. Die Hauptkomponente des Systems ist die QMS-Kammer. Darin wird das Gas ionisiert und detektiert. Befördert wird die Gasprobe durch ein Pumpensystem (P1, P2). Die Drucküberwachung geschieht über Drucksensoren (p) und regelbare Ventile (V1, V2). Abbildung nach *M&C-Bericht* (siehe Seite 15).

Quadrupol-Massenspektrometer). In Abbildung 4.4 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus abgebildet.

Das mQMS kann direkt an gasführende Leitungen angeschlossen werden. Die Gasprobe wird durch ein Pumpensystem mit geringem Fluss durch das massenspektroskopische System befördert. Ein Pufferbehälter dient zur Druck- und Flusstabilisierung in der QMS-Kammer, damit eine Messung unter gleichen Bedingungen wie während der Kalibrierung gewährleistet ist. Bei der QMS-Kammer handelt es sich um das Quadrupolmassenspektrometer *Max-50* der Firma *Extrel*⁷.

4.2.2 Durchführung der massenspektroskopischen Messungen

Vor jeder Messung wurde dazu das System ca. 30 min aufheizt. Mittels der Ventile V1 und V2 (siehe Abbildung 4.4) wurde der Druck im Pufferbehälter auf $1,75 \cdot 10^{-2}$ mbar und in der QMS-Kammer auf $9,04 \cdot 10^{-7}$ mbar geregelt. Dazu wurde auf einen Gasfluss von ca. 0,13 mol/h geregelt, der von der Probe abgeführt wurde.

⁷Extrel CMS, 575 Epsilon Dr. 2, Pittsburgh, PA 15238 USA

Tabelle 4.5: Zuordnung der Ionensorten auf Massenintervalle im massenspektroskopischen System.

Die Signale eines Massenintervalls M_i werden einer Ionensorte Q^+ zugeordnet. Signale, die außerhalb dieser Intervalle liegen, werden nicht berücksichtigt.

Ion Q^+	Massenintervall M_i	Masse m (u)
H^+	M_1	0,7 – 1,3
H_2^+	M_2	1,7 – 2,3
HD^+	M_3	2,7 – 3,3
D_2^+	M_4	3,7 – 4,3

Es wurde kontinuierlich gemessen mit einer Messzeit von 5 s für jedes Spektrum. Die Messung wurde beendet, nachdem sich das Signal jedes Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses auf einem Wert stabilisiert hatte. Bei RUN119a war dies nach 5 min, bei RUN119b nach 22 min der Fall.

4.2.3 Auswertung der gemessenen Daten

Analysekette Die folgende Beschreibung der Analyse beruht auf dem *M&C-Bericht* (siehe Seite 15). Es wird davon ausgegangen, dass keine Mehrfachionisation und eine Fragmentierung nur bei H_2 stattfindet. Daher werden nur H^+ , H_2^+ , HD^+ , D_2^+ in der Analyse betrachtet und andere Ionen sowie Untergrundsignale durch zum Beispiel He vernachlässigt. Die Massenintervalle M_i werden auf die in Tabelle 4.5 aufgelisteten Werte festgesetzt. Die Zuordnung der Massenintervalle zu den Isotopologen ist wie folgt:

$$S_{H_2} = \frac{M_1 + M_2}{S_{\text{ges.}}}, \quad S_{HD} = \frac{M_3}{S_{\text{ges.}}} \quad \text{und} \quad S_{D_2} = \frac{M_4}{S_{\text{ges.}}} \quad (4.7)$$

mit $S_{\text{ges.}} = \sum_{i=1}^4 M_i$.

Kalibrierung Für die Untersuchungen dieser Arbeit wird eine bestehende Kalibrierung übernommen. Nähere Informationen sind im *M&C-Bericht* zu finden. Die darin bestimmten Kalibrierfaktoren sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Die gemessenen Signale

Tabelle 4.6: Kalibrierfaktoren des massenspektroskopischen Systems.

Die Kalibrierfaktoren werden aus dem *M&C-Bericht* übernommen. Für nähere Erläuterungen siehe Abschnitt 2.3.2.

Isotopolog	Name	Kalibrierfaktor
H ₂	k_{H_2}	1,003
HD	k_{HD}	1,040
D ₂	$k_{\text{D}_2^2}$	0,180
D ₂	$k_{\text{D}_2^1}$	0,830
D ₂	$k_{\text{D}_2^0}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem massenspektroskopischen System.

Angegeben sind die Konzentrationen c_{Q_2} der Isotopologe Q₂ in den während RUN119a und RUN119b untersuchten Mischungen aus hochkonzentriertem HD und deren statistische Unsicherheiten $\sigma_{c_{\text{Q}_2}}$.

Messreihe	c_{H_2} (%)	$\sigma_{c_{\text{H}_2}}$ (%)	c_{HD} (%)	$\sigma_{c_{\text{HD}}}$ (%)	c_{D_2} (%)	$\sigma_{c_{\text{D}_2}}$ (%)
RUN119a	4,858	0,060	80,113	0,941	15,029	0,268
RUN119b	8,663	0,116	85,789	0,199	5,549	0,121

S_{Q_2} werden anhand der Kalibrierfaktoren korrigiert. Abschließend werden die so bestimmten Konzentrationen c_{Q_2} normiert:

$$c_{\text{Q}_2}^{\text{norm.}} = \frac{c_{\text{Q}_2}}{c_{\text{H}_2} + c_{\text{HD}} + c_{\text{D}_2}}. \quad (4.8)$$

Die statistischen Unsicherheiten $\sigma_{c_{\text{Q}_2}}$ ergeben sich aus der Standardabweichung der letzten 50 Messungen, die nach Gauß'scher Fehlerrechnung fortgepflanzt werden.

Ergebnisse Die Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem massenspektroskopischen System sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Ein ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet in Abschnitt 4.4 statt.

4.3 IR-Absorptionsmessungen an hochkonzentriertem HD

In Abschnitt 2.3.3 wird das Kalibrierverhalten eines IR-Absorptionssystems beschrieben. Am TLK wurde der Einfluss der Isotopologenkonzentrationen von H₂, HD und D₂ auf das gemessene Absorptionssignal erstmals untersucht [Grö16]. Dabei wurden ausschließlich Mischungen mit HD-Konzentrationen im oder unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts verwendet. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, dass eine Kalibrierung von IR-Absorptionssystemen auch für HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts möglich ist.

4.3.1 Experimentbeschreibung

Das für die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen verwendete IR-Absorptionssystem trägt den Namen TApIR. Es wurde am TLK konzipiert und aufgebaut [Kos09; Bec13; Grö16]. Eine schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Zur spektroskopischen Untersuchung wird ein Fouriertransform-Infrarotspektrometer (FT-IR-Spektrometer) verwendet (Modell *Tensor 27* der Firma *Bruker*⁸). Die Funktionsweise dieses Spektrometers beruht auf der Fourier-Transformation des zeitlich veränderlichen Interferenzmusters eines Quellspektrums durch Längenänderung des Armes eines Michelson-artigen Interferometers [Gün03].

4.3.2 Durchführung der IR-Absorptionsmessungen

Es wurden für mindestens 20 min Referenzspektren bei evakuierter Messzelle aufgenommen. Dabei wurde das gesamte IR-Spektrum sechzehn Mal in der Minute abgetastet, woran sich eine Messpause von 10 s anschloss. Die dabei gemessene Intensität wurde integriert und als ein Spektrum abgespeichert. Ohne die IR-Messung zu unterbrechen, wurde das Probegas aus BD01 in der kryogenen Messzelle verflüssigt. So wurden für mehrere Stunden IR-Absorptionsspektren der flüssigen HD-Probe aufgenommen. Die genauen Messzeiten und Drücke in der kryogenen Messzelle während der zwei Messreihen sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

⁸Bruker Corporation, 40 Manning Road, Billerica, MA 01821 USA

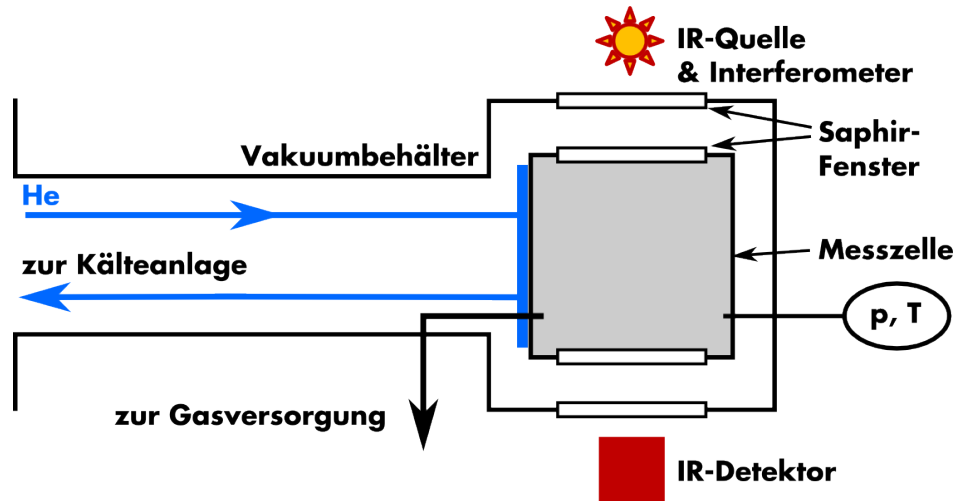


Abbildung 4.5: Schemazeichnung des IR-Absorptionssystems.

Die Hauptkomponente des IR-Absorptionssystems ist die mit flüssigem Helium gekühlte Messzelle. Zur thermischen Isolation befindet sich die Messzelle in einem Vakuumbehälter und ist zur Zuführung der zu untersuchenden Probe mit einem Pufferbehälter verbunden. Die Probe wird durch Sensoren auf Druck und Temperatur überwacht. Auf zwei gegenüberliegenden Seiten der Messzelle und des Vakuumbehälters befinden sich Saphir-Fenster. Durch diese Fenster findet die IR-Spektroskopie statt. Abbildung aus [Mir14].

Tabelle 4.8: Parameter der Konzentrationsmessung mit dem IR-Absorptionssystem.

Aufgelistet ist die Messzeit $t_{\text{mess.}}$ und der Druck in der Messzelle p_{Zelle} nach dem Verflüssigen der Probe.

Messreihe	$t_{\text{mess.}}$ (h)	p_{Zelle} (mbar)
RUN119a	69	490
RUN119b	98	501

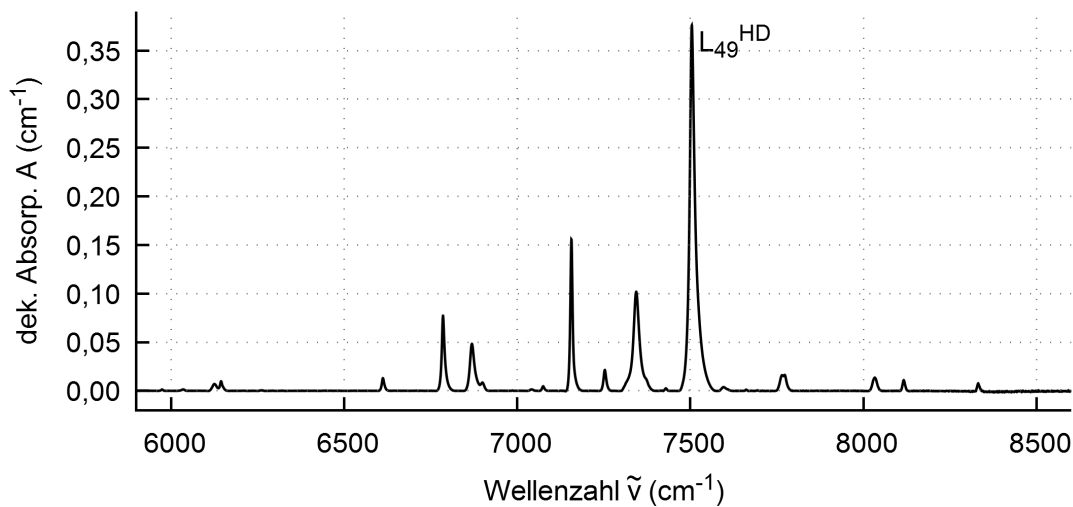


Abbildung 4.6: IR-Absorptionsmaßspektrum aus RUN119b nach Durchlaufen der Analyseketten.

Aufgetragen ist das dekadische Absorptionsmaß A über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der IR-Quelle jeweils in cm^{-1} . Aus Darstellungszwecken ist nur die zweite Vibrationsbande ($\Delta\nu = 2$) abgebildet. Die in der Dissertation von R. Größle mit L_{49}^{HD} bezeichnete [Grö16] und in dieser Arbeit zur HD-Konzentrationsbestimmung verwendete Absorptionslinie ist markiert. Die zur Konzentrationsbestimmung der anderen Isotopologe verwendete Absorptionslinien liegen nicht im abgebildeten Bereich.

4.3.3 Auswertung der gemessenen Daten

Analyseketten Alle gemessenen Spektren werden der in der Dissertation von R. Größle entwickelten Analyse unterzogen, die folgende Schritte beinhaltet [Grö16]:

- Glättung der Basislinie der gemessenen Spektren,
- Normierung der Proben- auf die Referenzspektren und
- Bestimmung des integralen dekadischen Absorptionsmaßes der auftretenden Spektrallinien.

Ein Ausschnitt eines Spektrums aus RUN119b nach Durchlaufen der Analyseketten ist exemplarisch in Abbildung 4.6 dargestellt.

Tabelle 4.9: Die zur Konzentrationsbestimmung mit dem IR-Absorptionssystem verwendeten Linien und Parametrisierung der Kalibrierfunktionen.

Für jedes Isotopolog ist die zur Konzentrationsbestimmung verwendete Linie und die Parametrisierung der entsprechenden Kalibrierfunktion aufgelistet. Die Werte A_{L_x} sind dabei die integralen dekadischen Absorptionsmaße der Linien. Die Bezeichnung der Linien sowie die Werte der Kalibrierfaktoren $k_{H_2^2}$, k_{HD^2} und k_{D_2} werden aus der Dissertation von R. Gröfle übernommen [Grö16].

Isotopolog Q_2	Linie	Konzentration c_{Q_2}
H ₂	L ₂₄	$(A_{L_{24}}/k_{H_2^2})^{1/2}$
HD	L ₄₉	$(A_{L_{49}}/k_{HD^2})^{1/2}$
D ₂	L ₂	A_{L_2}/k_{D_2}

Kalibrierung Für die Untersuchungen dieser Arbeit wird die bestehende Kalibrierung aus der Dissertation von R. Gröfle [Grö16] übernommen. Darin wurden 62 der auftretenden Absorptionslinien katalogisiert. Die Information über eine dieser Linien beinhaltet unter anderem die Kalibrierfaktoren für Mischungen im oder unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichts (siehe Abschnitt 2.3.3) und die Konzentrationsabhängigkeit von den drei Wasserstoffisotopologen H₂, HD und D₂.

Es wird für H₂, HD und D₂ je eine Linie gewählt, die eine starke Konzentrationsabhängigkeit vom jeweiligen Isotopolog und ein integrales dekadisches Absorptionsmaß von mindestens $2,5 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum aufweist. Zur Konzentrationsbestimmung wird ausschließlich der dominierende Kalibrierfaktor jeder Linie des entsprechenden Isotopolog verwendet. Im letzten Schritt werden die Kalibrierfunktionen, wie in Tabelle 4.9 gezeigt, parametrisiert und die Konzentrationen der drei Isotopologe H₂, HD und D₂ bestimmt. Die so bestimmten Konzentrationen werden über die jeweils erste Stunde der beiden Messreihen gemittelt⁹ und das Ergebnis normiert (siehe Gleichung 4.8). Die statistischen Unsicherheiten $\sigma_{c_{Q_2}}$ ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung aus der Standardabweichung der gemittelten Konzentrationen.

⁹Aufgrund der in Kapitel 5 beschriebenen Gleichgewichtsreaktion wird für die Konzentrationsbestimmung lediglich die erste Stunde der gesamten Messzeit berücksichtigt.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem IR-Absorptionssystem.

Angegeben sind die Konzentrationen c_{Q_2} der Isotopologe Q_2 in den während RUN119a und RUN119b untersuchten Mischungen aus hochkonzentriertem HD und deren statistische Unsicherheiten $\sigma_{c_{Q_2}}$.

Messreihe	c_{H_2} (%)	$\sigma_{c_{H_2}}$ (%)	c_{HD} (%)	$\sigma_{c_{HD}}$ (%)	c_{D_2} (%)	$\sigma_{c_{D_2}}$ (%)
RUN119a	9,666	0,133	84,409	0,183	5,925	0,148
RUN119b	17,200	0,140	81,354	0,139	1,446	0,018

Ergebnisse Die Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit dem IR-Absorptionssystem sind in Tabelle 4.10 dargestellt. Ein ausführliche Diskussion der Ergebnisse findet im nächsten Abschnitt statt.

4.4 Diskussion der Ergebnisse der spektroskopischen Messungen

In diesem Kapitel werden Konzentrationsmessungen mit drei am TLK vorhandenen spektroskopischen Systemen an hochkonzentrierten HD-Proben beschrieben. Ziel der Untersuchung ist es, die bestehende Kalibrierung der Systeme hin zu hochkonzentriertem HD durch Vergleich der Ergebnisse untereinander zu überprüfen. Auftretende Abweichungen sollen qualifiziert und die mögliche Notwendigkeit zur Erweiterung der Kalibrierungen identifiziert werden.

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel beschriebenen Messungen sind den Tabellen 4.4, 4.7 und 4.10 aufgelistet und werden in Abbildung 4.7 gegenübergestellt. Die Residuen ergeben sich durch

$$R_{\text{mQMS}} = c_{Q_2, \text{mQMS}} - c_{Q_2, \text{Raman}} \quad \text{bzw.} \quad (4.9)$$

$$R_{\text{TApIR}} = c_{Q_2, \text{TApIR}} - c_{Q_2, \text{Raman}} \quad (4.10)$$

Im Folgenden werden zuerst nur statistische Unsicherheiten σ betrachtet. Die Standardabweichungen der massenspektroskopischen $\sigma_{Q_2, \text{mQMS}}$ und IR-

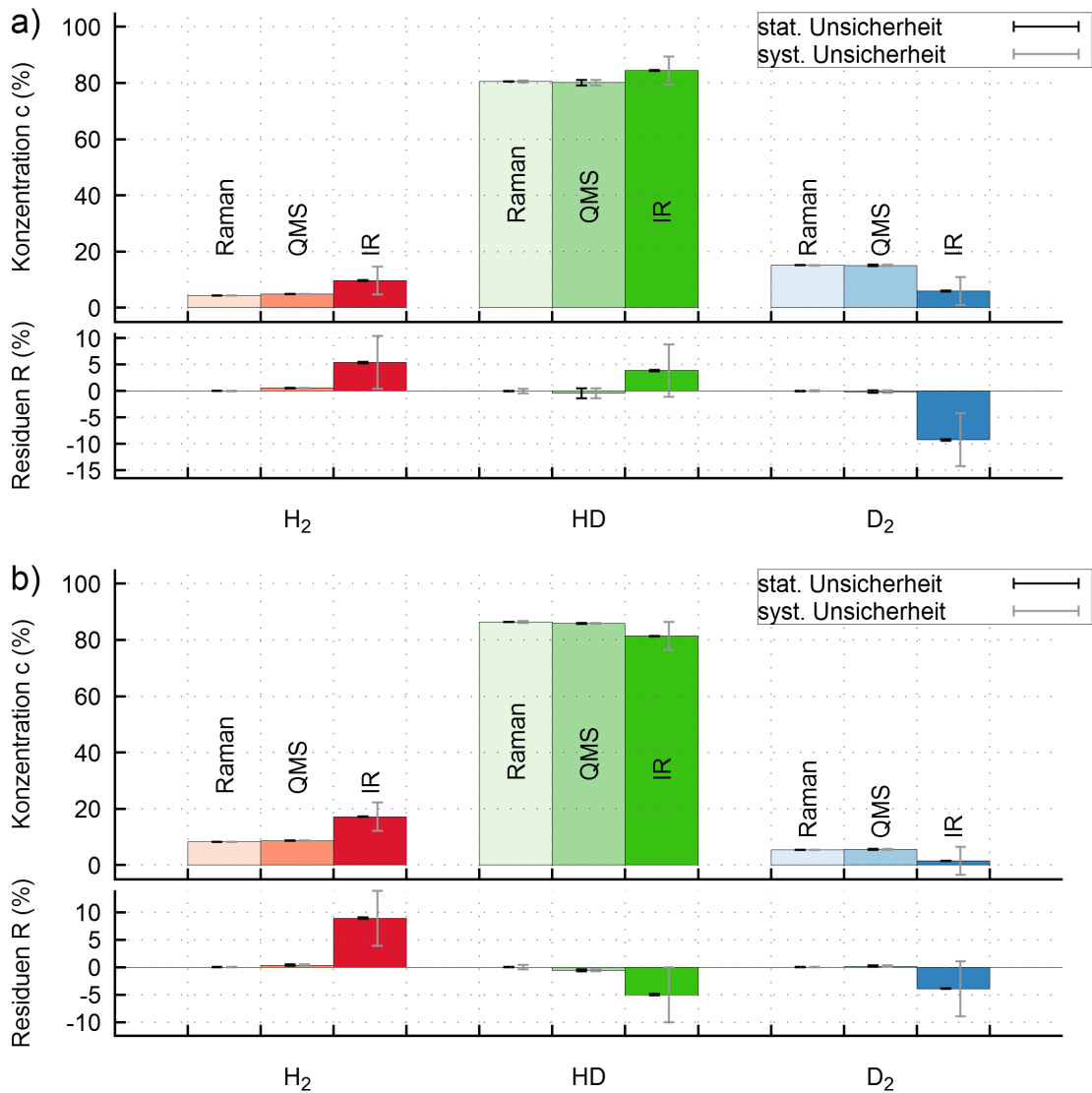


Abbildung 4.7: Ergebnisse der Messungen der drei spektroskopischen Systeme im Vergleich.

a) RUN119a. *b)* RUN119b. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen c mit dem Raman-, dem massenspektroskopischen und dem IR-Absorptionssystem in % und deren statistische (schwarz) bzw. systematische (grau) Unsicherheiten. Dabei ist H_2 in Rot, HD in Grün und D_2 in Blau aufgetragen. Darunter sind die entsprechenden Residuen $R = c - c^{\text{Raman}}$ in % dargestellt.

Tabelle 4.11: Statistische Abweichungen der spektroskopischen Messungen im Vergleich.

Die Abweichungen sind als Vielfache der kombinierten Standardabweichung $\sigma_{Q_2}^{\text{komb.}}$ des jeweiligen Systems für RUN119a und RUN119b angegeben.

System	H ₂		HD		D ₂	
	a	b	a	b	a	b
mQMS	9,30	3,28	0,47	2,89	0,46	1,63
TApIR	40,18	63,22	20,62	34,47	61,02	132,50

Absorptionsmessung $\sigma_{Q_2, \text{TApIR}}$ werden jeweils mit der Standardabweichung der Referenzmessung mit dem Raman-System $\sigma_{Q_2, \text{LARA2}}$ kombiniert:

$$\sigma_{Q_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}} = \sqrt{\sigma_{Q_2, \text{mQMS}}^2 + \sigma_{Q_2, \text{LARA2}}^2}, \quad (4.11)$$

$$\sigma_{Q_2, \text{TApIR}}^{\text{komb.}} = \sqrt{\sigma_{Q_2, \text{TApIR}}^2 + \sigma_{Q_2, \text{LARA2}}^2}. \quad (4.12)$$

Die Formeln ergeben sich durch Fehlerfortpflanzung aus den Gleichungen 4.9 und 4.10. In Tabelle 4.11 werden die Abweichungen der Messergebnisse in Vielfachen der kombinierten Standardabweichungen $\sigma_{Q_2}^{\text{komb.}}$ angegeben.

Die Ergebnisse des massenspektroskopischen Systems weichen mit 0,46 bis 3,28 Vielfachen der kombinierten Standardabweichung $\sigma_{Q_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}}$ leicht von denen der Referenzmessung mit dem Raman-System ab. Die stärkste Abweichung zeigt sowohl in RUN119a als auch in RUN119b die H₂-Messung. In RUN119a weichen die Messergebnisse von HD und D₂ weniger als eine Standardabweichung voneinander ab. Insgesamt beträgt die Abweichung der massenspektroskopischen Untersuchung maximal $9,3 \sigma_{H_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}}$.

Die Abweichung der IR-Absorptionsmessung beträgt minimal $20,62 \sigma_{HD, \text{TApIR}}^{\text{komb.}}$ für HD in RUN119a. In RUN119b ist bei allen Isotopologen eine stärkere Abweichung zu erkennen als in RUN119a. Die insgesamt stärkste Abweichung zeigt dabei die D₂-Messung mit $132,5 \sigma_{D_2, \text{TApIR}}^{\text{komb.}}$. Damit sind die Abweichungen der IR-Absorptionsmessung im Vergleich zur massenspektroskopischen Untersuchung weit aus größer.

Bei diesen Abweichungen handelt es sich um statistische Unsicherheiten σ bei der Messung. Diese entstehen durch zufällige Streuung der gemessenen Werte und geben eine untere Grenze der erreichbaren Präzision einer Messung an. Durch statistische Unsicherheiten allein sind die gemessenen Abweichungen nicht zu erklären. Allerdings

Tabelle 4.12: Kombinierte statistische und systematische Abweichungen der spektroskopischen Messungen im Vergleich.

Die Abweichungen sind als Vielfache der kombinierten Unsicherheit $s_{Q_2}^{\text{komb.}}$ des jeweiligen Systems für RUN119a und RUN119b angegeben.

System	H ₂		HD		D ₂	
	a	b	a	b	a	b
mQMS	6,44	2,27	0,32	1,14	0,32	1,15
TApIR	1,07	1,78	0,77	1,00	1,84	0,78

treten weitere, systematische Unsicherheiten $\tilde{\sigma}$ auf, beispielsweise in der Analyseketten der Systeme. Systematische Unsicherheiten haben vielfältige Ursachen, können jedoch meist durch eine verbesserte Kalibrierung behoben werden.

Die maximale, totale Unsicherheit auf die Kalibrierung des Raman-Systems beträgt $\tilde{\sigma}_{\text{LARA2}} = 0,5 \%^{\text{rel.}}$ [Sch13]¹⁰. Die systematischen Unsicherheiten des massenspektroskopischen Systems $\tilde{\sigma}_{\text{mQMS}}$ bleiben zu untersuchen. Für das IR-Absorptionssystem wird in der Dissertation von R. Gröbke eine allgemeine Genauigkeit der Konzentrationsmessung von $\tilde{\sigma}_{\text{TApIR}} = 5 \%$ angegeben [Grö16]. Diese systematischen Unsicherheiten werden mit den statistischen Unsicherheiten für jedes System quadratisch addiert:

$$s_{Q_2} = \sqrt{\sigma_{Q_2}^2 + \tilde{\sigma}_{Q_2}^2}. \quad (4.13)$$

Die kombinierten Unsicherheiten des massenspektroskopischen bzw. IR-Absorptionssystems mit der Referenzmessung lassen sich wie folgt berechnen:

$$s_{Q_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}} = \sqrt{s_{Q_2, \text{mQMS}}^2 + s_{Q_2, \text{LARA2}}^2}, \quad (4.14)$$

$$s_{Q_2, \text{TApIR}}^{\text{komb.}} = \sqrt{s_{Q_2, \text{TApIR}}^2 + s_{Q_2, \text{LARA2}}^2}. \quad (4.15)$$

In Tabelle 4.12 werden die Abweichungen der Messergebnisse in Vielfachen der kombinierten Unsicherheiten $s_{Q_2}^{\text{komb.}}$ angegeben. Durch Kombination der statistischen und systematischen Unsicherheiten betragen die gemessenen Abweichungen zwischen 0,32 und 6,44 $s_{Q_2}^{\text{komb.}}$.

Da keine systematischen Unsicherheiten für das massenspektroskopische System bekannt sind, werden die Abweichungen bei der Kombination der Unsicherheiten

¹⁰In der vorliegenden Arbeit werden relative Abweichungen, zur Unterscheidung von Angaben einer absoluten Konzentration in %, in $\%^{\text{rel.}}$ angegeben.

ten nur durch die systematischen Unsicherheiten des Raman-Systems reduziert. Jedoch sind allein die statistischen Abweichungen von maximal $9,30 \sigma_{\text{H}_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}}$ bei allen durchgeführten Messungen (siehe Tabelle 4.11) vollkommen zufriedenstellend. Die massenspektroskopische Messung von H_2 zeigt einen Ausreißer bei RUN119a mit $6,44 \sigma_{\text{H}_2, \text{mQMS}}^{\text{komb.}}$. Dieser kann aus einer statistischen Fluktuation resultieren, was sich durch Wiederholen der Messung überprüfen lässt. Eine Wiederholung der Untersuchungen übersteigt jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

Damit wurde durch die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen gezeigt, dass die bestehende Kalibrierung des massenspektroskopischen Systems auch zur Konzentrationsbestimmung von Wasserstoffisotopologemischungen mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts anwendbar ist. Mit der in Kapitel 3 entwickelten Methode können hochkonzentrierte HD-Proben unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden, wodurch eine Erweiterung der Kalibrierung des IR-Absorptionssystems TApIR in zukünftigen Arbeiten realisiert werden kann.

Bei der Untersuchung mit dem IR-Absorptionssystem konnten die gemessenen Abweichungen durch Kombination von statistischen und systematischen Unsicherheiten stark reduziert werden. Bei ausschließlicher Betrachtung der statistischen Unsicherheiten beträgt die mittlere Abweichung $58,67 \sigma_{\text{Q}_2, \text{TApIR}}^{\text{komb.}}$. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der systematischen Unsicherheiten beträgt der Mittelwert $1,21 \sigma_{\text{Q}_2, \text{TApIR}}^{\text{komb.}}$. Das bedeutet, dass die Konzentrationsbestimmung durch IR-Absorptionsmessung anhand einer erweiterten Kalibrierung verbessert werden kann.

Durch die Untersuchungen wurden weltweit erstmalig zwei Datenpunkte mit verschiedenen HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts in der flüssigen Phase zur Kalibrierung des IR-Absorptionssystems gemessen. Die Erweiterung der Kalibrierung kann in zukünftigen Arbeiten realisiert werden. Allerdings existiert ein Effekt, der bei allen bisherigen Untersuchungen vernachlässigt wurde: In H_2 -HD- D_2 -Mischungen läuft die Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ ab. Bei HD-Proben mit Konzentrationen größer 50 % nimmt dadurch die HD-Konzentration ab, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist. Dabei ändert sich die Zusammensetzung der Probe mit der Zeit. Während die in diesem Kapitel beschriebenen Raman- und massenspektroskopischen Untersuchungen gleichzeitig starteten, musste die HD-Probe für die IR-Absorptionsmessungen erst über ca. 20 h verflüssigt werden, bevor die eigentliche Konzentrationsbestimmung starten konnte. Ob und wie stark sich der genannte Effekt auf die Ergebnisse der jeweiligen Untersuchung auswirkt, wird im folgenden Kapitel untersucht.

5 Untersuchung der chemischen Stabilität von hochkonzentriertem HD

Da hochkonzentriertes HD zum thermodynamischen Gleichgewicht mit ca. 50 % HD und jeweils 25 % H₂ und D₂ reagiert, verändert sich die Zusammensetzung einer Mischung mit einem HD-Anteil größer 50 % mit der Zeit. Um die Eignung der spektroskopischen Systeme und der Infrastruktur, wie sie in Kapitel 4 dargestellt wurde, zu prüfen, wurde die Stabilität der verwendeten Probe untersucht. Diese Untersuchung und deren Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

In Abschnitt 5.1 wird das Ziel der Untersuchung erörtert. In den beiden nachfolgenden Abschnitten werden die zur Probenstabilität in der gasförmigen (5.2) und in der flüssigen (5.3) Phase durchgeführten Messungen und Ergebnisse präsentiert. Die Diskussion der Ergebnisse findet in Abschnitt 5.4 statt.

5.1 Ziel der durchgeführten Untersuchung

Wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde, sind Wasserstoffisotopologemischungen mit HD-Konzentrationen größer 50 % nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Es laufen verschiedene Austauschreaktionen zwischen den in der Mischung enthaltenen Isotopologen ab, die sich insgesamt durch die Gleichgewichtsreaktion



beschreiben lassen [Sou86]. Die Parameter k_1 und k_2 sind Geschwindigkeitskoeffizienten. Die HD-Konzentration ändert sich dabei nach folgendem Geschwindigkeitsgesetz [McQ97]:

$$c_{\text{HD}}(t) = c_{\text{HD},0} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-(k_1+k_2) \cdot t}) + c_{\text{HD},0} \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t}. \quad (5.2)$$

Dabei ist $c_{\text{HD}}(t)$ die HD-Konzentration zur Zeit t und $c_{\text{HD},0}$ die HD-Anfangskonzentration. Die Reaktionsgeschwindigkeit v gibt an, wie schnell die Reaktion abläuft:

$$v = \frac{dc_{\text{HD}}}{dt} = -k_1 \cdot c_{\text{HD},0} \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t}. \quad (5.3)$$

Der Kehrwert k_1^{-1} wird im Folgenden τ genannt und kann in Stunden angegeben werden. Er hängt nicht von der Anfangskonzentration ab und eignet sich daher zu einem unabhängigen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Mischungen.

Am Tritiumlabor Karlsruhe wurden bereits Austauschreaktionen mit Wasserstoffisotopologen untersucht. Dabei betrug der Geschwindigkeitskoeffizient τ für Gas-Gas-Reaktionen 11 – 22 h und für Gas-Wand-Reaktionen 100 – 2000 h [Fis11]. In dieser Arbeit wurden jedoch Mischungen aus allen Wasserstoffisotopologen untersucht, also auch DT, HT und T₂. Bei diesen läuft die Austauschreaktion aufgrund der Radioaktivität des enthaltenen Tritiums beschleunigt ab [Uda92]. Man kann diese Messung demnach als eine untere Grenze für den Geschwindigkeitskoeffizienten betrachten:

$$\tau \geq 10^3 \text{ h}. \quad (5.4)$$

P. C. Souers gibt den Geschwindigkeitskoeffizienten τ für die Reaktion in Gleichung 5.1 bei Raumtemperatur und ohne Katalysator in der Größenordnung 10^5 h an [Sou86]. Allerdings können die Wände eines Behälters als Katalysator wirken und Austauschreaktion beschleunigen [Gil80]. Diese Angabe kann als obere Grenze für den Geschwindigkeitskoeffizienten angesehen werden:

$$\tau \leq 10^5 \text{ h}. \quad (5.5)$$

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit experimentspezifisch ist, da sie von Faktoren wie Größe des Behälters, Material der Behälterwände sowie Temperatur, Dichte und Zusammensetzung der untersuchten Stoffe abhängt. Zur Bestimmung der Konzentration einer Gasprobe dauert die in Kapitel 4 beschriebene Raman-Messungen ca. 10 min und die massenspektroskopische Untersuchung

maximal 30 min. Für die IR-Absorptionsmessung muss die Gasprobe 5 – 10 h verflüssigt werden, bevor die Konzentrationsmessung nach weiteren 20 min abgeschlossen ist.

Falls der Geschwindigkeitskoeffizient τ bei diesen Experimenten in der Größenordnung von Stunden liegt, würde sich die Zusammensetzung der untersuchten Probe während der zur Konzentrationsbestimmung notwendigen Zeit eines Systems aufgrund der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ verändern. Damit wäre die Probe nicht stabil genug, um anhand spektroskopischer Messungen Aussagen über ihre Zusammensetzung zu machen.

Im Folgenden wird daher die Probenstabilität von hochkonzentriertem HD in gasförmiger und flüssiger Phase untersucht. Dazu wurden Langzeitmessungen an den hochkonzentrierten HD-Proben mit dem Raman- und dem IR-Absorptionssystem durchgeführt. Anhand der Abnahmegeschwindigkeit der HD-Konzentration in den Proben lässt sich die Größenordnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Gleichgewichtsreaktion abschätzen.

5.2 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten in der Gasphase durch Ramanspektroskopie

Die während RUN119a und RUN119b hergestellten Gasmischungen wurden 68 h bzw. 119 h mit dem Raman-System in der Gasphase untersucht. Dazu wurde der Laser ca. 10 min vor Beginn der eigentlichen Messung gestartet, um die Betriebstemperatur zu erreichen. Nach Befüllen der Messzelle wurde die Intensität des Ramangestreuten Lichts in Intervallen von 1 min kontinuierlich gemessen. Dann wurde die HD-Konzentration, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, bestimmt.

Ein zeitlicher Verlauf der Messungen ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Zu Beginn beider Messreihen ist ein Anstieg der HD-Konzentration zu erkennen. Die maximale HD-Konzentration ist bei RUN119a mit 80,73 % nach 6 h und bei RUN119b mit 86,44 % nach 8 h erreicht. Im weiteren Verlauf der Messungen nimmt die HD-Konzentration nahezu linear ab. Bei RUN119a ist ab ca. 27 h eine zunehmende Streuung der Messwerte zu erkennen, die um 40 h ihr Maximum erreicht. Bei RUN119b liegen im Zeitraum von 48 h bis 71 h (grauer Bereich) nicht alle Datenpunkte im abgebildeten Konzentrationsbereich, sondern bei ca. 40 % HD. Grund dafür war das Aussetzen des Lasers in diesem Zeitraum, sodass der Detektor eine Dunkelmessung durchführte. Nach

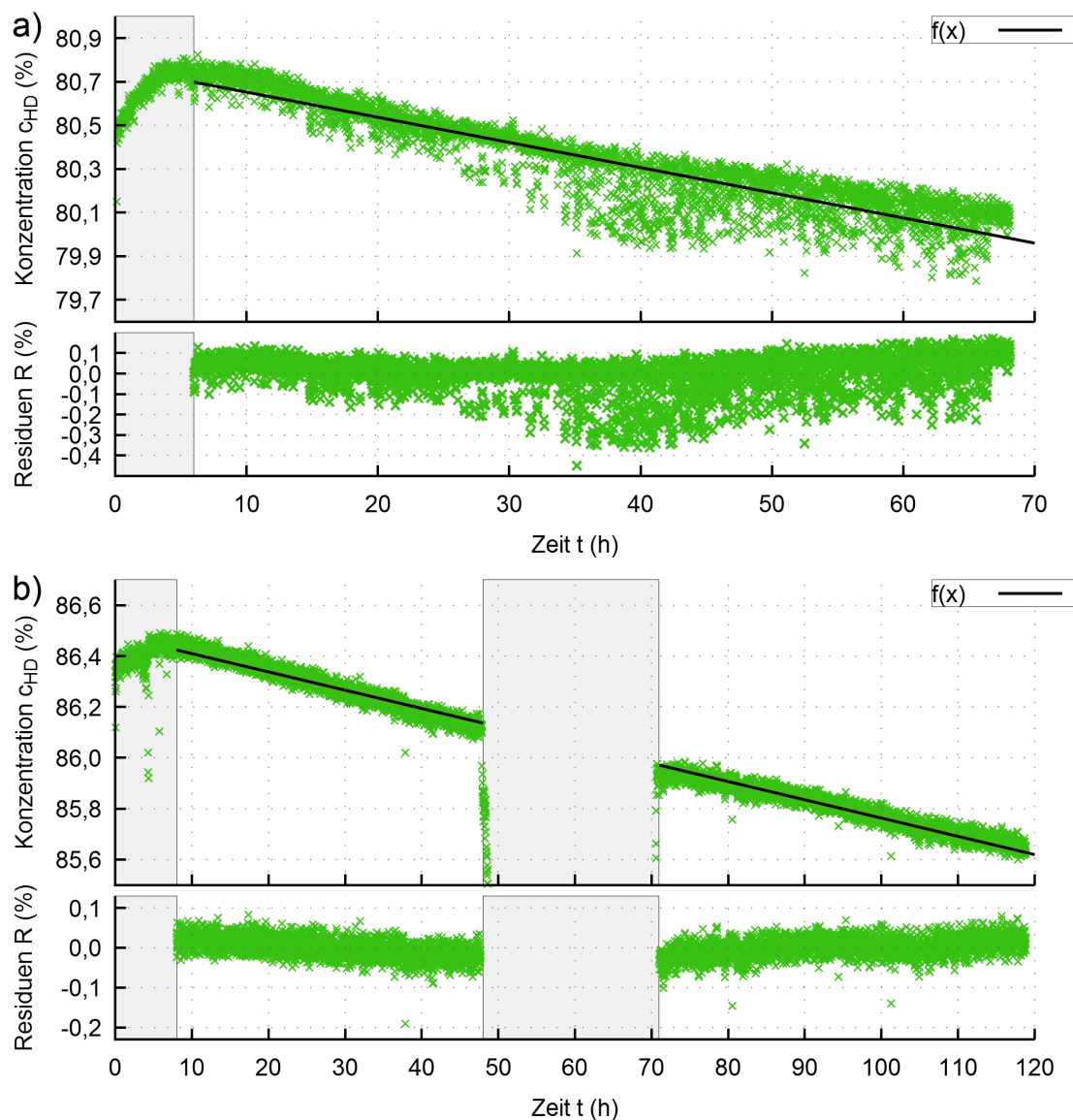


Abbildung 5.1: Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ in der Gasphase.

a) RUN119a. *b)* RUN119b. Aufgetragen sind jeweils in Grün die HD-Konzentration im Gas c_{HD} und die Residuen $R = c_{\text{HD}} - f(x)$ zur Funktionsanpassung $f(x)$ in % über der Zeit t . Die Funktionsanpassung selbst ist in Schwarz dargestellt. Ihre Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Jeder Datenpunkt entspricht einem Messintervall von 1 min. Graue Bereiche wurden für die Analyse nicht berücksichtigt. Die Diskussion der Ergebnisse findet im Haupttext statt.

Wiedereinschalten des Lasers nach insgesamt 71 h sind alle folgenden Messwerte zu höheren Konzentrationen verschoben. Auch die Steigung der Messwerte ist leicht abgeflacht. Am Ende der Messreihen beträgt die HD-Konzentration bei RUN119a 80,09 % (nach 68 h) und bei RUN119b 85,68 % (nach 119 h).

In den ersten 6 h von RUN119a und 8 h von RUN119b fand jeweils eine Aufwärmung des Systems statt, hervorgerufen durch die Bestrahlung mit dem Laser. Dadurch wurden die Konzentrationsmessungen beeinträchtigt, weshalb die Datenpunkte zur Analyse in diesem Zeitraum nicht betrachtet werden. Bei RUN119b werden auch die Daten im Zeitraum von 48 h bis 71 h aufgrund des Ausfalls des Lasers nicht betrachtet. Beim Wiedereinschalten des Lasers nach insgesamt 71 h führten thermische Effekte im Aufbau zum zuvor beschriebenen Versatz der folgenden Messwerte zu höheren Konzentrationen. Daher werden alle Werte nach Wiedereinschalten des Lasers händisch und schrittweise zu geringeren Konzentrationen verschoben und mit einer linearen Funktion angepasst. Im Folgenden werden jene Daten zur Analyse verwendet, bei denen der χ^2 -Wert der Funktionsanpassung minimal wird. Das ist bei einem Verschieben der Messwerte um $-3,6\%$ in y-Richtung der Fall.

Um auf Grundlage einer Gleichgewichtsreaktion eine Funktionsanpassung durchzuführen, wird Gleichung 5.2 wie folgt parametrisiert:

$$c_{\text{HD}}(t) = \underbrace{c_{\text{HD},0} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2}}_{c_{\text{HD},300\text{K}}} + \underbrace{c_{\text{HD},0} \left(1 - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right)}_{a_c} \cdot e^{\left[-\frac{t}{\tau_{c,\text{gas}}}\right]}. \quad (5.6)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{gas}}$ trägt hier den Index c , da er sich auf die zeitliche Abnahme der Konzentration bezieht. Der Funktion ist zu entnehmen, dass die HD-Konzentration für $t \rightarrow \infty$ gegen $c_{\text{HD},300\text{K}} = 50\%$ geht, der HD-Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 300 K. Bei $t = 0$ gilt $c_{\text{HD},0} = c_{\text{HD},300\text{K}} + a_c$. Damit gibt der Wert a_c den Prozentsatz an, um den die Mischung zu Beginn der Messung über dem thermodynamischen Gleichgewicht mit $c_{\text{HD},300\text{K}}$ lag. Da die Konzentrationsänderung während der Messzeit nicht ausreicht, um die Krümmung des Verlaufs zu quantifizieren, wird eine Taylor-Entwicklung von Gleichung 5.6 durchgeführt:

$$c_{\text{HD}}(t) = (a_c + c_{\text{HD},300\text{K}}) - \frac{a_c \cdot t}{\tau_{c,\text{gas}}} + \mathcal{O}(t^2). \quad (5.7)$$

Diese Gleichung wird an die Datenpunkte der Raman-Messung in der Gasphase angepasst, wobei Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Die HD-Konzentration

Tabelle 5.1: Parameter der Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ in der Gasphase aus Raman-Daten.

Der Parameter $t_{\text{max.}}$ ist die Zeit zwischen dem ersten und letzten zur Analyse benutzten Datenpunkt. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die Funktionsanpassung mit Gleichung 5.7. Die statistischen Unsicherheiten $\sigma_{\tau_{c,\text{gas}}}$ werden bei der Funktionsanpassung mitberechnet.

Messreihe	$t_{\text{max.}}$ (h)	$c_{\text{HD},300\text{K}}$ (%)	a_c (%)	$\tau_{c,\text{gas}}$ (h)	$\sigma_{\tau_{c,\text{gas}}}$
RUN119a	62	46,91	33,86	2935	21
RUN119b	111	47,41	39,07	5441	7

im thermodynamischen Gleichgewicht $c_{\text{HD},300\text{K}}$ lässt sich, wie in Abschnitt 2.3.2 geschildert, bei vorgegebener Temperatur über die atomaren Konzentrationen von Protium c_{H} und Deuterium c_{D} berechnen [Sou86]. Der Wert $c_{\text{HD},300\text{K}}$ wird für beide Messreihen berechnet und das Ergebnis jeweils als fester Parameter in die Funktionsanpassung eingefügt. Die Parameter a_c und $\tau_{c,\text{gas}}$ werden angepasst. Die Steigung der Funktion flacht zu großen Messzeiten (also geringeren Konzentrationen) ab. Aufgrund der linearen Näherung in Gleichung 5.7 ergeben sich daher größere Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten τ , wenn die Anfangskonzentration $c_{\text{HD},0}$ kleiner wird. Die Auswirkung dieses Effekts auf das Messergebnis ist gering, sodass von einer Korrektur abgesehen wird. Auch auf die Korrektur der Steigungsänderung nach Wiedereinschalten des Lasers wird verzichtet, da das Verhalten ohne Aussetzen des Lasers nicht zu rekonstruieren ist. Die Ergebnisse der Funktionsanpassung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Addition der Werte $c_{\text{HD},300\text{K}}$ und a_c ergibt 80,77 % für RUN119a und 86,48 % für RUN119b. Diese Ergebnisse stimmen mit weniger als 1 % Abweichung mit der HD-Anfangskonzentration beider Messreihen (siehe oben) überein, was für die Plausibilität der Funktionsanpassung spricht. Der in RUN119a gemessene Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{gas}}^a$ ist nur ca. halb so groß wie der in RUN119b gemessene $\tau_{c,\text{gas}}^b$. Die statistischen Unsicherheiten¹ betragen bei beiden Messreihen weniger als 1 %^{rel.}.

Die Abweichung zwischen beiden Messreihen kann allein durch die statistischen Unsicherheiten der Funktionsanpassung nicht erklärt werden. Sie lässt auf einen systematischen Effekt schließen, z.B. die zuvor erwähnte Streuung der Messwerte bei RUN119a. Die Ursache der Streuung könnten Temperaturschwankungen im Labor

¹In der vorliegenden Arbeit werden, zur Unterscheidung von Angaben einer absoluten Konzentration in %, relative Abweichungen in %^{rel.} angegeben.

darstellen. Allerdings liegen die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten beider Messreihen in der Größenordnung 10^3 h und damit im erwarteten Bereich zwischen 10^3 h und 10^5 h (siehe Abschnitt 5.1).

5.3 Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten in der flüssigen Phase durch IR-Absorptionsspektroskopie

Die während RUN119a und RUN119b hergestellten Gasmischungen wurden zeitgleich zur entsprechenden Raman-Messung auch mittels IR-Absorptionsspektroskopie in der flüssigen Phase für 69 h bzw. 98 h untersucht. Die integrale Absorbanz der Linie L_{49} wurde, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, in Intervallen von 20 min bestimmt.

Der zeitliche Verlauf der Messungen ist in den Abbildungen 5.2 und 5.3 dargestellt. Während der ersten 21 h wurden die Gasproben in der Messzelle verflüssigt. Während dieser Zeit ist bei beiden Messreihen eine Abnahme des Drucks und der Temperatur sowie ein Anstieg des integralen Absorptionsmaßes zu erkennen. Letztere erreicht nach 21 h ihr Maximum bei einem Wert von $7,430 \text{ cm}^{-1}$ (RUN119a) bzw. $9,554 \text{ cm}^{-1}$ (RUN119b). Bei RUN119a nimmt das integrale Absorptionsmaß während der nächsten 48 h ab und erreicht am Ende der Messzeit nach insgesamt 69 h einen Wert von $7,374 \text{ cm}^{-1}$. Bei RUN119b sinkt das integrale Absorptionsmaß während der ersten 49 h nach dem Verflüssigen der Probe auf einen Wert von $9,414 \text{ cm}^{-1}$ ab. Währenddessen ist auch ein Temperaturanstieg um ca. 0,4 % zu beobachten. Nach einer Zeit von 70 h nach Beginn der Messung ist ein Sprung in der Temperatur und zeitgleich, mit umgekehrtem Vorzeichen, im integralen Absorptionsmaß auf einen Wert von $9,297 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Bis 82 h nach Beginn der Messung sinkt das integrale Absorptionsmaß auf $8,800 \text{ cm}^{-1}$ ab und steigt bis zum Ende der Messzeit nach 97 h erneut auf einen Wert von $9,307 \text{ cm}^{-1}$ an.

Die während der Verflüssigung der Probe in den ersten 21 h aufgenommenen Daten werden in der Analyse nicht betrachtet. Auftretende Schwankungen im integralen Absorptionsmaß korrelieren negativ mit der Temperatur in der Messzelle (siehe Anhang C). Der nach 70 h während RUN119b auftretende Temperatursprung hat demnach starken Einfluss die Messung des Absorptionsmaßes, weshalb auch die

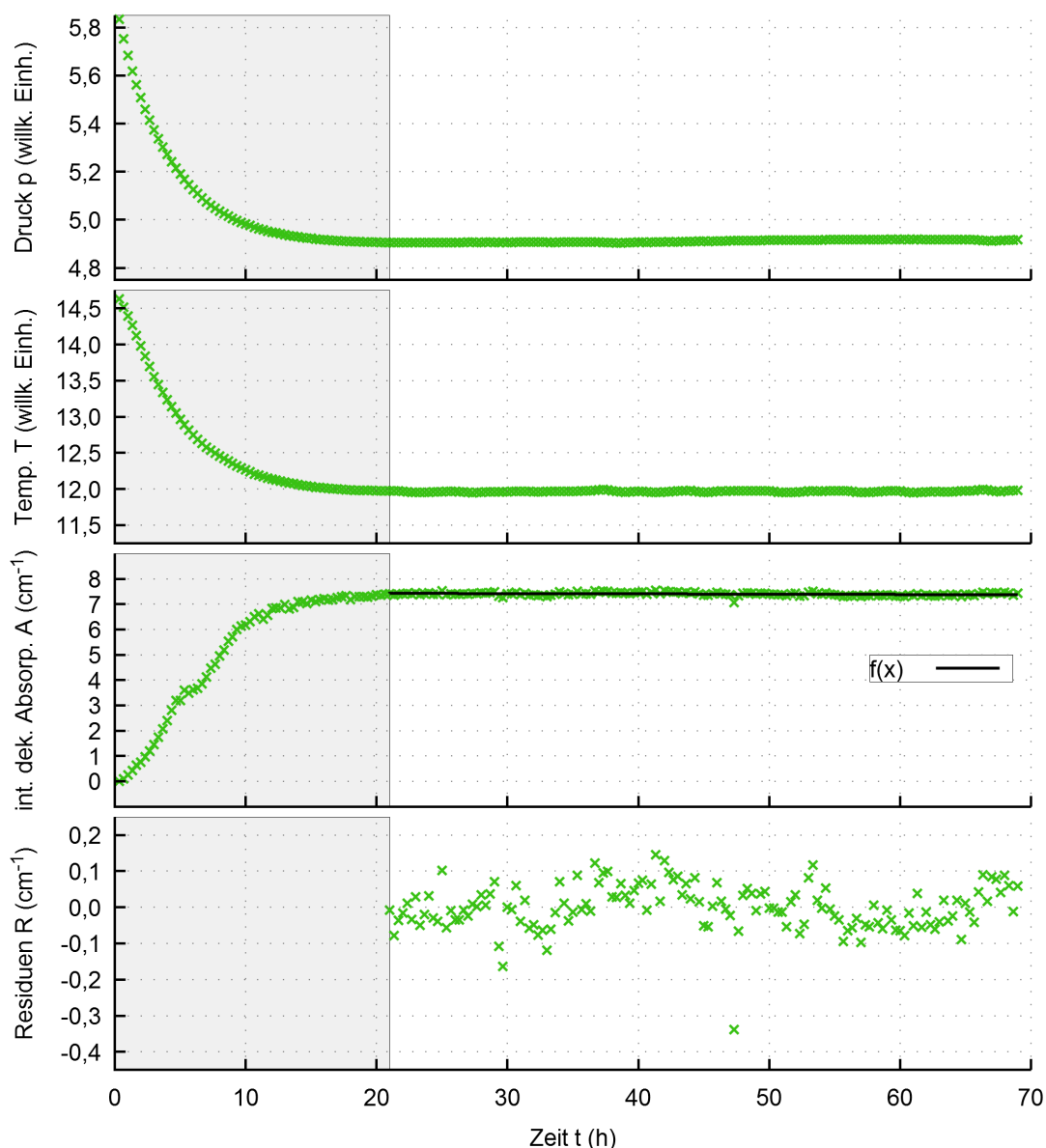


Abbildung 5.2: Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase bei RUN119a.

Aufgetragen sind jeweils in Grün der Druck p und die Temperatur in der Messzelle T in willkürlichen Einheiten sowie das mit dem IR-System in der Flüssigkeit gemessene integrale dekadische Absorptionsmaß A und die Residuen $R = A - f(x)$ zur Funktionsanpassung $f(x)$ in cm^{-1} über der Zeit t . Die Funktionsanpassung selbst ist in Schwarz dargestellt. Ihre Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Jeder Datenpunkt entspricht einem Messintervall von 20 min. Graue Bereiche wurden in der Analyse nicht betrachtet. Die Diskussion der Ergebnisse findet im Haupttext statt.

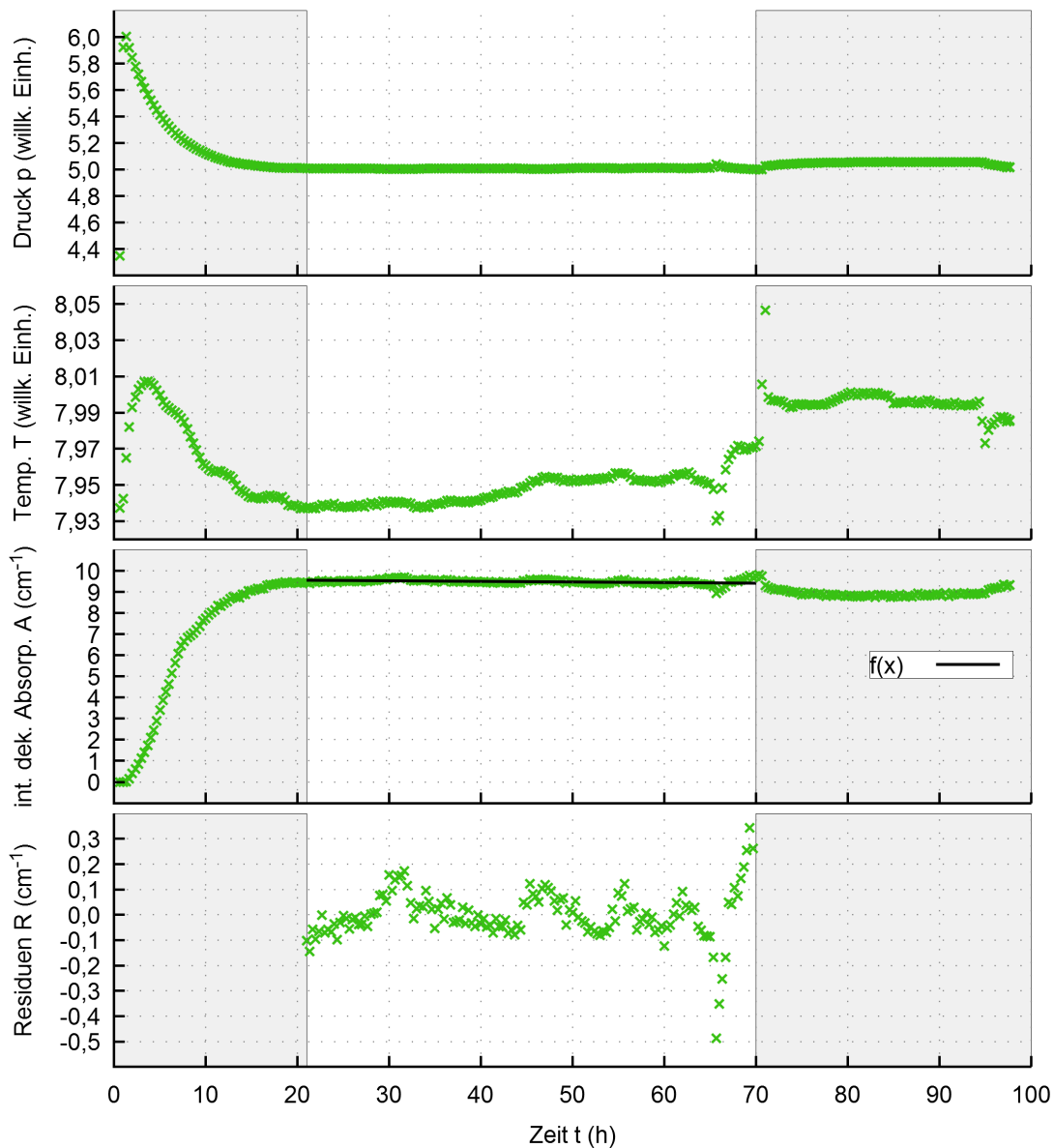


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase bei RUN119b.

Aufgetragen sind jeweils in Grün der Druck und die Temperatur in der Messzelle T in willkürlichen Einheiten sowie das mit dem IR-System in der Flüssigkeit gemessene integrale dekadische Absorptionsmaß A und die Residuen $R = A - f(x)$ zur Funktionsanpassung $f(x)$ in cm^{-1} über der Zeit t . Die Funktionsanpassung selbst ist in Schwarz dargestellt. Ihre Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Jeder Datenpunkt entspricht einem Messintervall von 20 min. Graue Bereiche wurden in der Analyse nicht betrachtet. Die Diskussion der Ergebnisse findet im Haupttext statt.

Daten im Zeitraum vom Auftreten des Temperatursprungs bis zum Ende der Messung in der Analyse nicht betrachtet werden.

Die Funktion der Gleichgewichtsreaktion für die integrale Absorbanz entspricht Gleichung 5.6 und kann entsprechend linearisiert werden:

$$A_{\text{HD}}(t) = (a_A + A_{\text{HD},19\text{K}}) - \frac{a_A \cdot t}{\tau_{A,\text{flüssig}}} + \mathcal{O}(t^2). \quad (5.8)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{A,\text{flüssig}}$ trägt hier den Index A , da er sich auf die zeitliche Abnahme des integralen Absorptionsmaßes bezieht. Die Größe $A_{\text{HD},19\text{K}}$ ist das integrale Absorptionsmaß im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Temperatur von 19 K. Der Wert a_A gibt den Wert des integralen Absorptionsmaßes an, um den die Mischung zu Beginn der Messung über dem thermodynamischen Gleichgewicht mit $A_{\text{HD},19\text{K}}$ lag.

Gleichung 5.8 wird an die Datenpunkte der IR-Messung in der flüssigen Phase angepasst, wobei Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Die integrale Absorbanz im thermodynamischen Gleichgewicht bei 19 K

$$A_{\text{HD},19\text{K}} = k_{\text{HD}^2} \cdot c_{\text{HD}}^2 \quad (5.9)$$

wird berechnet und das Ergebnis jeweils als fester Parameter in die Funktionsanpassung eingefügt. Die Parameter a_A und $\tau_{A,\text{flüssig}}$ werden angepasst. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Linie L_{49} von der HD-Konzentration c_{HD} (siehe Abschnitt 4.3.3) gilt:

$$\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}} = 2 \cdot \tau_{A,\text{flüssig}} \cdot \quad (5.10)$$

Der Parameter $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ beschreibt die mittels IR-Absorptionsspektroskopie ermittelte HD-Konzentrationsänderung in der flüssigen Phase. Es wird der Index IR eingeführt, da $\tau_{c,\text{flüssig}}$ im nächsten Abschnitt noch auf andere Weise bestimmt wird. Die Ergebnisse der Funktionsanpassung sind in Tabelle 5.2 aufgelistet, wobei $\tau_{A,\text{flüssig}}$ entsprechend Gleichung 5.10 in $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ umgerechnet wird.

Bei der Addition der Werte $A_{19\text{K}}$ und a_A erhält man mit $7,395 \text{ cm}^{-1}$ für RUN119a und $9,495 \text{ cm}^{-1}$ für RUN119b auch in der flüssigen Phase eine Abweichung von nur ca. 1 % von der Anfangsabsorbanz (siehe oben). Allerdings sind die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ von unterschiedlichen Größenordnungen: 10^4 bei RUN119a und 10^3 bei RUN119b. Die statistischen Unsicherheiten betragen 32 %^{rel.} bei RUN119a und 20 %^{rel.} bei RUN119b.

Tabelle 5.2: Parameter der Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase aus IR-Daten.

Der Parameter $t_{\text{max.}}$ ist die Zeit zwischen dem ersten und letzten zur Analyse benutzten Datenpunkt. Die dargestellten Werte beziehen sich auf die Funktionsanpassung mit Gleichung 5.8. Die statistischen Unsicherheiten $\sigma_{\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}}$ werden bei der Funktionsanpassung mitberechnet.

Messreihe	$t_{\text{max.}}$ (h)	$A_{19\text{K}}$ (%)	a_A (%)	$\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ (h)	$\sigma_{\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}}$
RUN119a	48	0,123	7,33	12649	4062
RUN119b	49	0,126	9,49	6664	1304

Der Unterschied zwischen beiden Messreihen wird durch die negative Korrelation des integralen Absorptionsmaßes mit der Temperatur in der Messzelle hervorgerufen (siehe Anhang C): Die Abnahme des integralen Absorptionsmaßes in RUN119b wird durch die zuvor beschriebene Zunahme der Temperatur im Vergleich zu RUN119a beschleunigt. Eine Korrektur dieses Effekts erfordert weitere Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit des integralen Absorptionsmaßes von der Temperatur in der Messzelle, die den Rahmen dieser Arbeit übersteigen. Bei Betrachtung der statistischen Unsicherheiten sind die gemessenen Ergebnisse jedoch kompatibel.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wird der Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{flüssig}}$ in einer weiteren Analyse wie folgt auf andere Weise bestimmt. Bei beiden Messreihen wurden die Proben nach der IR-Messung mit dem Raman-System erneut untersucht. Die dabei gemessenen HD-Konzentrationen c_{nach} werden über 1 h nach Befüllen der Messzelle gemittelt. Aus den Ergebnissen des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Experiments sind bereits die HD-Konzentrationen vor der IR-Messung c_{vor} bekannt. Anhand der HD-Konzentration vor und nach der IR-Messung lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ aus Gleichung 5.7 berechnen. Der Index *Raman* bezieht sich auf die Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten mittels Raman-Spektroskopie. Analog zu der Beschreibung in Abschnitt 2.3.2 wird außerdem $c_{19\text{K}}$ bestimmt, die HD-Konzentration im thermodynamischen Gleichgewicht bei 19 K. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Der aus den Messdaten von RUN119a bestimmte Geschwindigkeitskoeffizient ist ca. doppelt so groß wie der in RUN119b gemessene. Das kann folgende Ursachen haben: Wie in Abschnitt 5.2 erwähnt, wird auf die Korrektur der bei RUN119b höheren HD-Anfangskonzentration abgesehen, sodass die lineare Funktionsanpassung einen kleineren Geschwindigkeitskoeffizienten liefert als bei RUN119a mit kleinerer HD-

Tabelle 5.3: Parameter zur Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ in der flüssigen Phase aus Raman-Daten.

Der Parameter $t_{\text{max.}}$ ist die Zeit zwischen dem ersten und letzten zur Analyse benutzten Datenpunkt. c_{vor} und c_{nach} sind die HD-Konzentrationen der Messung vor bzw. nach der IR-Absorptionsmessung. Die statistische Unsicherheit $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ durch die Konzentrationsmessungen mit dem Raman-System sind vernachlässigbar und nicht angegeben.

Messreihe	$t_{\text{max.}}$ (h)	$c_{19\text{K}}$ (%)	c_{vor} (%)	c_{nach} (%)	$\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ (h)
RUN119a	73	14,191	80,53	80,39	7208
RUN119b	122	14,283	86,35	85,86	3411

Anfangskonzentration. Des Weiteren war der Druck in der kryogenen Messzelle bei RUN119b um 2 % größer als bei RUN119a. Dadurch ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle kürzer und die Reaktionsgeschwindigkeit höher. Die Untersuchung dieser systematischen Effekte übersteigt den Rahmen dieser Arbeit.

Die gemessenen Geschwindigkeitskoeffizienten beider Messreihen sind allerdings von der Größenordnung 10^3 h und liegen damit im erwarteten Bereich zwischen 10^3 h und 10^5 h (siehe Abschnitt 5.1).

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ hängt von verschiedenen experimentspezifischen Faktoren ab. Daher wurde die Probenstabilität von hochkonzentriertem HD für die in Kapitel 4 beschriebenen spektroskopischen Systeme untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, zu gewährleisten, dass sich die Zusammensetzung der Proben während der zur Konzentrationsbestimmung notwendigen Messzeit eines Systems nicht oder nur vernachlässigbar ändert und sich die spektroskopischen Systeme zur Konzentrationsbestimmung solcher Proben eignen.

Zu diesem Zweck wurde die Zusammensetzung zweier Proben aus hochkonzentriertem HD über mehrere Stunden untersucht und die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Abnahme der HD-Konzentration abgeschätzt. Die Untersuchungen wurden zum einen mit einem Raman-System in der Gasphase (Abschnitt 4.1), zum anderen

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Untersuchungen der Stabilität von hochkonzentriertem HD

Die Ergebnisse der Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten in der Gasphase mittels Raman-Messung $\tau_{c,\text{gas}}^{\text{Raman}}$ sowie in der Flüssigkeit mittels IR-Absorptionsmessung $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ bzw. Raman-Messung $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ sind zusammengefasst.

Messreihe	$\tau_{c,\text{gas}}^{\text{Raman}}$ (h)	$\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ (h)	$\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ (h)
RUN119a	2935	12649	7208
RUN119b	5441	6664	3411

mit einem IR-Absorptionssystem in der flüssigen Phase (Abschnitt 4.3) durchgeführt. Zur späteren Überprüfung des aus IR-Daten ermittelten Ergebnisses wurde die HD-Konzentration unmittelbar vor und nach der IR-Absorptionsmessung auch mit dem Raman-System bestimmt. Anhand jeder dieser drei Untersuchungen konnte die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2 \text{HD}$ abgeschätzt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Da die Abweichungen vor allem bisher nicht untersuchten, systematischen Effekten geschuldet sind, wird auf eine ausführliche Fehlerrechnung verzichtet.

Der in der Gasphase gemessene Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{gas}}$ ist bei beiden Messreihen von der Größenordnung 10^3 h. Damit liegt er für die in Kapitel 4 beschriebenen Experimente im erwarteten Bereich von $10^3 < \tau < 10^5$ h, der in Abschnitt 5.1 anhand der Untersuchungen von S. Fischer und P. C. Souers festgelegt wurde [Fis11; Sou86].

Der mittels IR-Absorptionsspektroskopie in der Flüssigkeit gemessene Geschwindigkeitskoeffizient $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{IR}}$ ist bei den beiden Messreihen von der Größenordnung 10^4 bei RUN119a und 10^3 bei RUN119b und liegt somit ebenfalls im erwarteten Bereich. Allerdings wird in der Dissertation von R. Größle eine allgemeine Genauigkeit der IR-Absorptionsmessung von 5 % auf Konversionsprozesse und chemische Reaktionen in der flüssigen Phase angegeben [Grö16]. Bei einer Anfangskonzentration von 86,35 % zu Beginn der Messung würde ein 5 %-Effekt selbst unter Betrachtung des kleineren Geschwindigkeitskoeffizienten aus RUN119b erst nach einer Messzeit von 248 h nachweisbar sein. Mit Messzeiten von rund 50 h liegt die hier beschriebene IR-Absorptionsmessung unter der Nachweisgrenze. Daher wurde dieses Ergebnis anhand einer weiteren Raman-Messung überprüft.

Der mit dem Raman-System gemessene Geschwindigkeitskoeffizient der flüssigen Phase $\tau_{c,\text{flüssig}}^{\text{Raman}}$ ist bei beiden Messreihen von der Größenordnung 10^3h und liegt somit ebenfalls im erwarteten Bereich. Die Reaktion läuft damit ähnlich schnell ab wie in der Gasphase. Dieses Verhalten wird durch eine Überlagerung zweier Effekte verursacht: Einerseits reicht bei Stößen zweier Moleküle deren thermische Energie bei den niedrigen Temperaturen der flüssigen Phase seltener aus, um die Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ hervorzurufen. Andererseits wird dieser Effekt durch die in der Flüssigkeit herrschenden höheren Dichte ausgeglichen: Die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist kürzer als in der Gasphase, was Gleichgewichtsreaktionen begünstigt.

Ziel der Untersuchungen war eine Abschätzung der Probenstabilität. Wollte der Geschwindigkeitskoeffizient τ exakt bestimmt werden, müssten zum einen Druck und Temperatur während der Messung konstant gehalten oder deren Einfluss auf das gemessene Signal untersucht werden, um eine Korrekturrechnung von Druck- und Temperaturschwankungen durchführen zu können. Zum anderen müsste der Einfluss katalytisch wirkender Oberflächen und, im Fall der Raman-Spektroskopie, der Laserleistung auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden. Außerdem wären Messzeiten im Bereich von Wochen nötig, um den Verlauf der zugrundeliegenden Exponentialfunktionen (siehe Gleichung 5.2) quantifizieren zu können. Solche Untersuchungen könnten Inhalt künftiger Arbeiten werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieses Kapitels können folgendermaßen zusammengefasst werden: Zur Bestimmung der Konzentration einer Gasprobe dauert die in Kapitel 4 beschriebene Raman-Messungen ca. 10 min und die massenspektroskopische Untersuchung maximal 30 min. Für die IR-Absorptionsmessung muss die Gasprobe 5 – 10 h verflüssigt werden, bevor die Konzentrationsmessung nach weiteren 20 min abgeschlossen ist. Sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase läuft die Reaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ mit einem Geschwindigkeitskoeffizienten der Größenordnung $\tau_c \approx 10^3\text{h}$ ausreichend langsam ab, sodass Änderungen der Zusammensetzung der Mischung innerhalb weniger Stunden, also auch während Konzentrationsmessungen der spektroskopischen Systeme, vernachlässigt werden können. Damit erweisen sich die erwähnten spektroskopischen Methoden zur Bestimmung der Konzentration von hochkonzentriertem HD als geeignet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Tritiumlabor Karlsruhe ist eines der führenden Labore im Umgang mit Tritium weltweit. Es werden wichtige Forschungsbeiträge zur Entwicklung des Brennstoffkreislaufs für ITER und zur Bestimmung der Neutrinomasse mit KATRIN geleistet. Die entsprechenden Experimente erfordern eine kontinuierliche Überwachung der Zusammensetzung des prozessierten Tritiumgases. Daher werden am TLK spektroskopische Analysetechniken zur Bestimmung der Konzentration tritiumhaltiger Gasmischungen entwickelt. Dazu gehören unter anderem Raman-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Infrarot-Absorptionsspektroskopie.

Eine genaue Kalibrierung der spektroskopischen Messsysteme ist für eine erfolgreiche Bestimmung der Konzentration entscheidend. Die Kalibrierung wurde bisher anhand von Kalibriergasproben aus den nichtradioaktiven Isotopologen durchgeführt¹. Diese Proben wurden katalytisch hergestellt, wobei im thermodynamischen Gleichgewicht maximal eine HD-Konzentration von $c_{\text{HD}}^{\text{max.}} = 50\%$ erreicht wird. Die Kalibrierung für HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts wurde extrapoliert und bisher nicht experimentell überprüft. Da jedoch im Rahmen einer Isotopentrennanlage, wie sie im Brennstoffkreislauf von Fusionsreaktoren eingesetzt wird, auch Mischungen mit HD-Konzentrationen größer 50% untersucht werden, muss die Gültigkeit der Kalibrierung im gesamten Phasenraum der erreichbaren Konzentrationen gewährleistet sein.

In der Literatur sind keine Quellen zur Kalibrierung eines Massenspektrometers oder IR-Absorptionssystems an hochkonzentriertem HD zu finden. Des Weiteren wird nicht beschrieben, wie Proben mit HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts in für spektroskopische Untersuchungen ausreichenden Mengen hergestellt werden können. Daher wurde dieser Arbeit das Ziel gesetzt, die

¹Da die Prozesse bei Raman-Spektroskopie durch theoretische Modelle gut beschrieben werden, ist für LARA2 auch eine Kalibrierung anhand von berechneten Signalen möglich. Die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit reduzieren sich auf die nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologe H₂, HD und D₂, da mQMS und TApIR nicht mit Tritium betrieben werden.

bestehenden Kalibrierungen sowie die Eignung der Systeme zur Konzentrationsbestimmung an speziell dafür hergestellten Proben aus hochkonzentriertem HD zu vergleichen und zu überprüfen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden mithilfe einer neuen Methode zur kryogenen Destillation Proben mit HD-Konzentrationen größer 50 % an der TRENTA-Anlage hergestellt. Der dafür benötigte Prozess wurde für die zwei verschiedenen Betriebsmoden Batch-Betrieb und semi-kontinuierliche Destillation untersucht. Im Batch-Betrieb wird durch Katalyse einer $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Mischung HD erzeugt. In der kryogenen Trennkolonne der TRENTA-Anlage werden die Isotopologe voneinander getrennt und das hochkonzentrierte HD aus der Kolonne extrahiert. Während der semi-kontinuierlichen Destillation wird wiederholt Gas zwischen Vorlagebehälter und Kolonne ausgetauscht und somit der HD-Anteil in der Kolonne schrittweise erhöht. Vor Beginn des eigentlichen Experiments werden die Prozessschritte simuliert, um Betriebsparameter festzulegen und den Prozess zu optimieren.

Beide Betriebsmoden wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich an der TRENTA-Anlage umgesetzt. In zwei Versuchsreihen wurden Proben mit $c_{\text{HD}} = 80,1\%$ bzw. $c_{\text{HD}} = 85,8\%$ destilliert, was in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage durch die Simulation steht. Die dabei produzierten Gasmengen betragen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck $138,9\ell$ bzw. $150,5\ell$, was für spektroskopische Untersuchungen an allen drei Systemen ausreichend ist.

Aufgrund der Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ ändert sich die Zusammensetzung der hochkonzentrierten HD-Proben mit der Zeit. In mehreren Langzeitmessungen wurde daher die Geschwindigkeit dieser Gleichgewichtsreaktion in Gas- und Flüssigphase untersucht². Die HD-Konzentration der an der TRENTA-Anlage hergestellten Proben wurde dazu kontinuierlich mit LARA2 und TApIR gemessen und der Geschwindigkeitskoeffizient τ bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Geschwindigkeitskoeffizient τ sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase in der Größenordnung 10^3 h bis 10^4 h liegt. Im Gegensatz dazu dauert eine Konzentrationsbestimmung anhand der spektroskopischen Systeme je nach Methode 0,5 bis 10 Stunden. Die Konzentrationsänderung durch die Gleichgewichtsreaktion $\text{H}_2 + \text{D}_2 \leftrightarrow 2\text{HD}$ während einer spektroskopischen Messung ist demnach zu vernachlässigen. Alle drei spektroskopischen Systeme, LARA2, mQMS und TApIR, erweisen sich somit zur Bestimmung der Konzentration von hochkonzentriertem HD als geeignet.

²LARA2 und mQMS messen in der Gasphase. Für die TApIR-Messung wird die Gasprobe verflüssigt.

Im nächsten Schritt wurden die Kalibrierungen von LARA2, mQMS und TApIR anhand der durch kryogene Destillation hergestellten HD-Proben verglichen. Dazu wurde LARA2 mittels einer H₂-HD-D₂-Referenzgasprobe erneut kalibriert und die bestehenden Kalibrierungen von mQMS und TApIR aus vorherigen Arbeiten übernommen³. Die Konzentrationen von H₂, HD und D₂ in den hergestellten Proben wurden mithilfe jedes der drei Systeme bestimmt.

Unter ausschließlicher Betrachtung der statistischen Unsicherheiten stimmen die Ergebnisse der Raman- und der massenspektroskopischen Untersuchung mit 0,46 bis 3,28 Vielfachen der kombinierten Standardabweichungen beider Systeme $\sigma_{Q_2, mQMS}^{komb.}$ gut überein. Die statistischen Abweichungen der IR-Absorptionsmessung liegen zwischen 20,62 und 132,50 $\sigma_{Q_2, TApIR}^{komb.}$. Diese Abweichungen sind nur unter Hinzunahme der systematischen Unsicherheiten zu erklären. Durch Kombination der statistischen und systematischen Unsicherheiten betragen die gemessenen Abweichungen der IR-Absorptionsmessung zwischen 0,32 und 2,27 $s_{Q_2, TApIR}^{komb.}$.

Somit ist gezeigt, dass die Kalibrierfunktionen spektroskopischer Systeme nicht ohne Weiteres für den gesamten Phasenraum der Konzentrationen extrapoliert werden können. Durch eine erweiterte Kalibrierung lassen sich systematische Unsicherheiten reduzieren, da die Kalibrierfunktionen an im gesamten Phasenraum gemessene Daten angepasst werden können und nicht aus einem kleineren Phasenraumbereich extrapoliert werden müssen. Somit lässt sich die Konzentrationsbestimmung mittels IR-Absorptionsspektroskopie durch eine Erweiterung der bestehenden Kalibrierung hin zu hochkonzentriertem HD deutlich verbessern. Die Kalibrierung des mQMS erweist sich auch für Messungen an hochkonzentriertem HD als geeignet. Um jedoch die verbleibenden Abweichungen zur Raman-Referenzmessung zu verringern und genauere Messergebnisse zu erhalten, ist eine Erweiterung der bestehenden Kalibrierung auch beim massenspektroskopischen System unumgänglich.

Bei der Simulation der kryogenen Destillation wurde mit einer Vereinfachung des Verhaltens der Isotopologe in der Trennkolonie gearbeitet. Um die Simulationsergebnisse zu verbessern, kann eine Berechnung des realen Verhaltens der Isotopologe implementiert werden. Zur Bestimmung des realen Verhaltens sind jedoch weitere Untersuchungen an der TRENTA-Anlage nötig. Außerdem kann im Experiment die Katalyseeffizienz durch Heizen und Aktivieren des Katalysators verbessert werden.

³Die Kalibrierung des mQMS wird im TLK-internen *M&C-Bericht* (siehe Seite 15), die TApIR-Kalibrierung in der Dissertation von R. Größle [Grö16] beschrieben.

Insgesamt wurden damit alle im Rahmen dieser Arbeit gesetzten Ziele erreicht. Durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die Kalibrierungen von LARA2, mQMS und TApIR untereinander verglichen. Es wurde gezeigt, dass die Kalibrierungen von LARA2, mQMS auch für HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts Gültigkeit besitzen. Mit dem IR-Absorptionssystem TApIR ist eine genaue Konzentrationsmessung an hochkonzentriertem HD ohne eine erweiterte Kalibrierung nicht möglich. In Hinblick auf den Einsatz von IR-Absorptionsspektroskopie an flüssigen Wasserstoffisotopologen in Isotopentrennanlagen zukünftiger Fusionsreaktoren ist demnach eine Erweiterung der Kalibrierung hin zu hochkonzentriertem HD zwingend notwendig.

Durch die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden weltweit erstmalig zwei Datenpunkte mit verschiedenen HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts in der flüssigen Phase zur Kalibrierung von IR-Absorptionssystemen wie TApIR gemessen. Durch die in diesem Zusammenhang entwickelte Methode der kryogenen Destillation von hochkonzentriertem HD an der TRENTA-Anlage können weitere Referenzgasproben mit $c_{\text{HD}} > 50\%$ hergestellt werden. Damit ist eine Kalibrierung aller vorgestellten spektroskopischen Systeme im gesamten Phasenraum der Konzentrationen möglich. Die Erweiterung der bestehenden Kalibrierung von TApIR kann in zukünftigen Arbeiten realisiert werden.

Damit ist ein weiterer Schritt auf dem Weg zum erfolgreichen Einsatz von IR-Absorptionssystemen zur Wasserstoffanalytik an Isotopentrennanlagen zukünftiger Fusionsreaktoren getan. Anhand der Kalibrierung hin zu HD-Konzentrationen oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichts ist eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung von Mischungen aus nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologen gewährleistet. Der nächste Schritt ist die Kalibrierung hin zu tritiumhaltigen Mischungen, was in den kommenden Jahren anhand eines Folgeexperiments von TApIR am TLK untersucht wird.

Anhang A

Zu spektroskopischen Untersuchungen benötigte Gasmengen

Um die durch kryogene Destillation für spektroskopische Untersuchungen zu erzeugende Gasmenge festzulegen, werden die jeweils benötigten Gasmengen anhand der Rahmenbedingungen der Systeme abgeschätzt.

Raman Die Gasprobe wird zum Schutz der Messzellenfenster aus dem Behälter BD02 mit $V_{\text{Behälter}} = 1 \ell$ in die Zelle expandiert. Die Messzelle des Raman-Systems hat ein Volumen von $V_{\text{Zelle}} = 4 \cdot 10^{-3} \ell$. Während der Raman-Messung soll in der Messzelle ein Druck $0,2 < p < 1$ bar herrschen. Damit lässt sich die minimal benötigte Gasmenge bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck berechnen:

$$V_{\text{nötig}}^{\text{LARA2}} = 0,2 \text{ bar} \cdot (1 \ell + 4 \cdot 10^{-3} \ell) \approx 0,2 \ell. \quad (\text{A.1})$$

Massenspektrometer Die maximale Messzeit für eine massenspektroskopische Untersuchung beträgt $t_{\text{mess.}} = 0,5 \text{ h}$. Dabei wird ein Fluss $\Phi \approx 3 \ell/\text{h}$ von der Gasprobe abgeführt¹, damit der Druck in der Messkammer, bei dem das System kalibriert wurde, erreicht wird. Damit lässt sich die minimal benötigte Gasmenge bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck folgendermaßen berechnen:

$$V_{\text{nötig}}^{\text{mQMS}} = 0,5 \text{ h} \cdot 3 \ell/\text{h} = 1,5 \ell. \quad (\text{A.2})$$

¹Der Flussregler rechnet mit einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck.

Tabelle A.1: Für spektroskopische Untersuchungen benötigte Gasmengen.

Aufgetragen sind für Raumtemperatur und Atmosphärendruck die für jedes System zur Bestimmung der benötigten Gasmengen $V_{\text{nötig}}$ relevanten Größen wie Volumen der Messzellen V_{Zelle} und der Vorlagebehälter $V_{\text{Behälter}}$, der Gasfluss Φ und die Messzeit $t_{\text{mess.}}$.

System	V_{Zelle} (ℓ)	$V_{\text{Behälter}}$ (ℓ)	Φ (ℓ/h)	$t_{\text{mess.}}$ (h)	$V_{\text{nötig}}$ (ℓ)
LARA2	$4,1 \cdot 10^{-3}$	1	-	-	0,2
mQMS	-	-	3	0,5	1,5
TApIR	0,06	100	-	-	80

IR-Absorption Die IR-Messzelle mit $V_{\text{Zelle}} = 0,06 \ell$ bleibt aus sicherheitstechnischen Gründen während einer Messung mit dem Behälter BD01 mit $V_{\text{Behälter}} = 100 \ell$ verbunden. Beim Verflüssigen steigt die Dichte der zu untersuchenden Probe in der Messzelle um ca. einen Faktor 10^3 an. Dabei darf der Dampfdruck nicht unterschritten werden. Den höchsten Dampfdruck der nichtradioaktiven Wasserstoffisotopologe hat H_2 bei der Temperatur in der Messzelle $T_{\text{Zelle}} \approx 18 \text{ K}$ mit ca. $p_{\text{H}_2, \text{Dampf}} = 0,5 \text{ bar}$. Damit lässt sich die minimal benötigte Gasmenge bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck wie folgt berechnen:

$$V_{\text{nötig}}^{\text{TApIR}} = (10^3 \cdot 0,06 \ell + 100 \ell) \cdot 0,5 \text{ bar} = 80 \ell. \quad (\text{A.3})$$

Die von den Systemen zu spektroskopischen Untersuchungen benötigten Gasmengen sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Die durch kryogene Destillation zu erzeugende Gesamtgasmenge wird pauschal auf 100ℓ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck festgesetzt. Da es sich bei den Rechnungen um Abschätzungen handelt, wird somit gewährleistet, dass alle Systeme versorgt werden können, auch wenn die Gesamtgasmenge unterschätzt wurde.

Anhang B

Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems

Die Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems wird anhand der Referenzmessung mit der H₂-HD-D₂-Probe durchgeführt. Die Positionen der auftretenden Linien sind aus der Literatur bekannt und in Tabelle B.1 aufgelistet [Stu10]. Diese werden anhand der maximalen Intensität im gemessenen Spektrum den Pixeln der CCD-Kamera zugeordnet (siehe Abbildung B.1). Zur Funktionsanpassung wird eine Funktion zweiter Ordnung gewählt:

$$\Delta\tilde{\nu}(P) = a + b \cdot P + c \cdot P^2. \quad (\text{B.1})$$

Die Ergebnisse der Funktionsanpassung sind in Tabelle B.2 aufgelistet. Alle Abweichungen sind kleiner 0,11 %^{rel.}. Anhand der Funktionsanpassung wird jedem Pixel P eine Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ zugeordnet.

Tabelle B.1: Linienpositionen im Raman-Spektrum einer H₂-HD-D₂-Mischung.

Aufgelistet sind die Raman-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ der ersten fünf S₀-Linien in cm⁻¹. Die nicht zur Kalibrierung verwendeten Linien sind zur Vollständigkeit aufgeführt und ausgegraut.

J''	H ₂	HD	D ₂
0	354,39	267,08	179,06
1	587,04	443,09	297,54
2	814,41	616,10	414,67
3	1034,64	785,00	529,96
4	1246,15	948,82	642,89
5	1447,69	1106,73	753,01

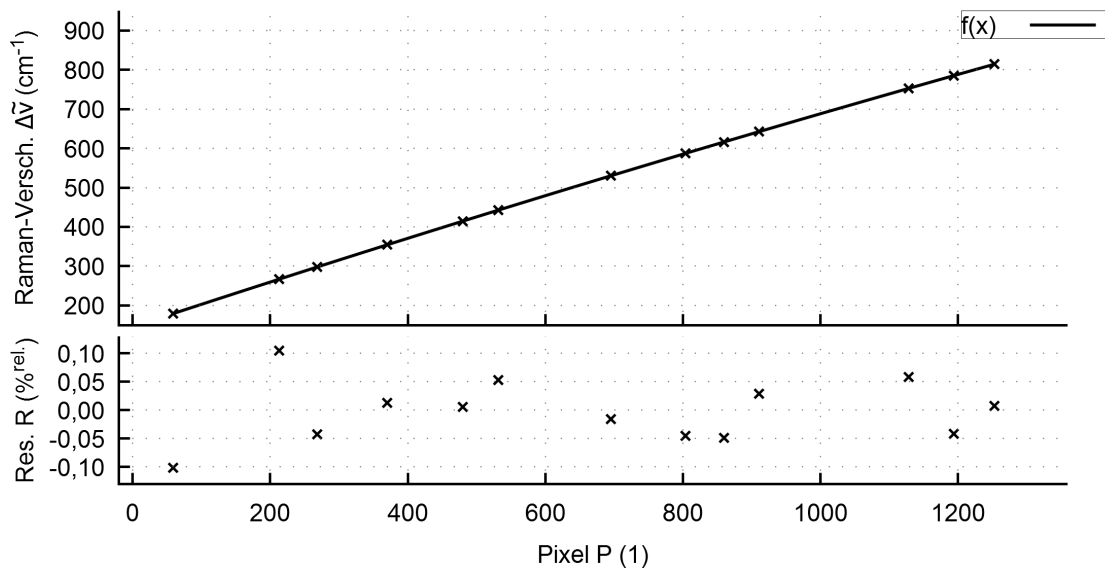


Abbildung B.1: Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems.

Aufgetragen sind jeweils die Raman-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ in cm^{-1} und die Residuen $R = \nu - f(x)$ zur Funktionsanpassung $f(x)$ in $\%^{\text{rel.}}$ über den 1340 Pixeln P der CCD-Kamera.

Diese Wellenlängenkalibrierung wird für Grafiken der in dieser Arbeit beschriebenen Raman-Messungen verwendet. In die Analyse fließen allerdings nur die Linienintensitäten ein, weshalb auf eine Fehlerbetrachtung an dieser Stelle verzichtet wird.

Tabelle B.2: Parameter der Wellenlängenkalibrierung des Raman-Systems.

Variable	Wert (cm^{-1})	Unsicherheit (cm^{-1})
a	145,253	0,240
b	$5,781 \cdot 10^{-1}$	$0,008 \cdot 10^{-1}$
c	$-3,524 \cdot 10^{-5}$	$0,059 \cdot 10^{-5}$

Anhang C

Korrelation zwischen dekadischem Absorptionsmaß und Temperatur der IR-Absorptionsmessung

In Abbildung C.1 ist ein Korrelationsdiagramm des integralen dekadischen Absorptionsmaßes A mit der Temperatur T gezeigt. Mit sinkender Temperatur ist bei beiden Messreihen ein Anstieg des integralen dekadischen Absorptionsmaßes zu erkennen. Bei RUN119b sind zwei Ausreißer auszumachen, die für die Analyse nicht betrachtet werden.

Aus dem Verlauf der Datenpunkte ist eine negative Korrelation zwischen integralem dekadischem Absorptionsmaß und Temperatur abzuleiten. Die in Abschnitt 5.3 auftretenden Schwankungen im integralen Absorptionsmaß werden durch diese negative Korrelation begründet.

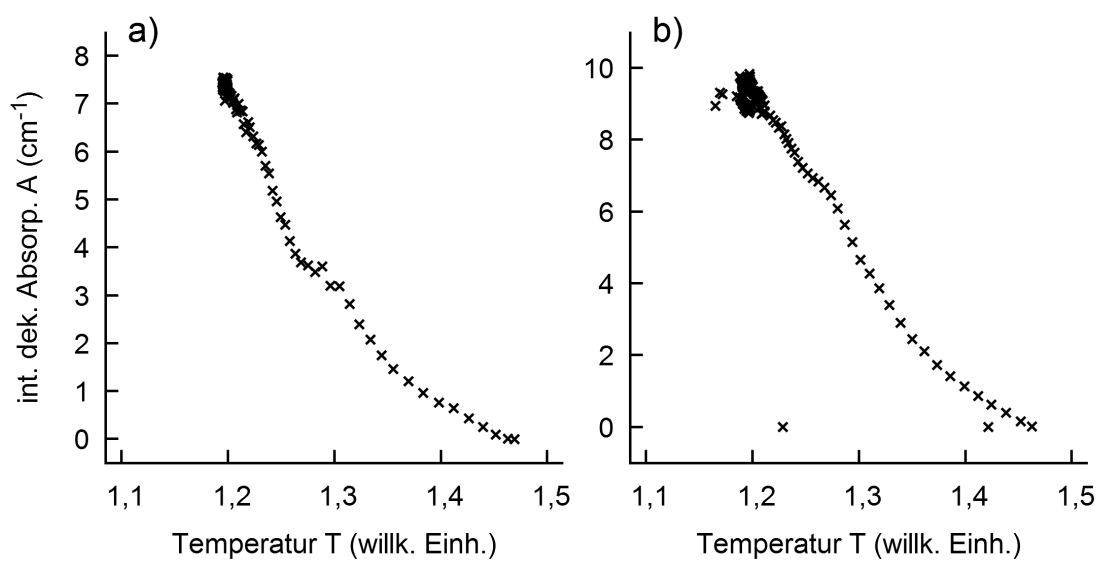


Abbildung C.1: Korrelation zwischen dekadischem Absorptionsmaß und Temperatur.

a) RUN119a. b) RUN119b. Jeweils aufgetragen ist das integrale dekadische Absorptionsmaß A der Linie L_{49} in cm^{-1} über der Temperatur in der IR-Messzelle T in willkürlichen Einheiten.

Literatur

- [Ana09] Ana, R. G. et al. 2009. „Design and experimental activities in view of Water Detritiation Isotopic Separation Systems combination in TREN-TA facility“. *Fusion Engineering and Design*. 84(26):398–403.
- [Bec13] Beck, A. 2013. *Entwicklung und Test einer Analysesoftware für das Tritium-Absorptions-Infrarot (TApIR)-Experiment zur Untersuchung der IR-Absorption in flüssigen Wasserstoffisotopologen*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Bor05] Bornschein, B. et al. 2005. „Successful Experimental Verification of the Tokamak Exhaust Processing Concept of ITER with the CAPER Facility“. *Fusion Science and Technology*. 48, 11–16.
- [Bor06] Bornschein, B. 2006. „The closed tritium cycle of KATRIN“. *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 57(1):38–48.
- [Bor11] Bornschein, B. 2011. „Between Fusion and Cosmology - The Future of the Tritium Laboratory Karlsruhe“. *Fusion Science and Technology*. 60(3):1088–1091.
- [Bor13] Bornschein, B. et al. 2013. „Tritium management and safety issues in ITER and DEMO breeding blankets“. *Fusion Engineering and Design*. 82, 2126–2132.
- [Bru13] Brunst, T. 2013. *Optimierung und Validierung eines Messverfahrens zur Bestimmung der spektralen Sensitivität des Raman-Systems für KATRIN mithilfe eines Lumineszenzstandards*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Car72] Carlson, R. W. und Fenner, W. R. 1972. „Absolute Raman Scattering Cross-Section of Molecular Hydrogen“. *Astrophysical Journal*. 178, 551–556.
- [Cri07] Cristescu, I. et al. 2007. „Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at TLK in view of ITER design“. *Fusion Engineering and Design*. 82(15–24):2126–2132.

- [Dem05] Demtröder, W. 2005. *Molecular physics: theoretical principles and experimental methods*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [DIN1349-1] Deutsches Institut für Normung. 1972. *Norm 1349-1: Durchgang optischer Strahlung durch Medien*.
- [Dre05] Drexlin, G., KATRIN Collaboration et al. 2005. „KATRIN - direct measurement of a sub-eV neutrino mass“. *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* 145, 263–267.
- [Fie92] Fiege, A. 1992. *Tritium*, KfK 5055, Forschungszentrum Karlsruhe.
- [Fis11] Fischer, S. et al. 2011. „Monitoring of tritium purity during long-term circulation in the KATRIN test experiment LOOPINO using laser Raman spectroscopy“. *Fusion Science and Technology*. 60(3):925–930.
- [Fis14] Fischer, S. 2014. *Commissioning of the KATRIN Raman system and durability studies of optical coatings in glove box and tritium atmospheres*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Foo50] Fookson, A. et al. 1950. „The Preparation of High-Purity Hydrogen Deuteride“. *Science*. 112(2921):748–749.
- [Fuk13] Fukutani, K. und Sugimoto, T. 2013. „Physisorption and ortho–para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces“. *Progress in Surface Science*. 88(4):279–348.
- [Gil80] Gill, J. G. 1980. „Effect of Container Preparation on Growth of Protium and Methane Impurities into Tritium Gas“.
- [Gro13] Gross, J. H. 2013. *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum.
- [Grö15] Größle, R. et al. 2015. „First Calibration Measurements of an FTIR Absorption Spectroscopy System for Liquid Hydrogen Isotopologues for the Isotope Separation System of Fusion Power Plants“. *Fusion Science and Technology*. 67(2):357–360.
- [Grö16] Größle, R. 2016. *Das TApIR Experiment, IR-Absorptionsspektren flüssiger Wasserstoffisotopologe*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Gün03] Günzler, H. und Gremlich, H. U. 2003. *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH.
- [Her10] Hertel, I. V. 2010. *Atome, Moleküle und optische Physik 2: Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

- [Int03a] International Organization for Standardization. 2003. *ISO6144: Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Static volumetric method.*
- [Int03b] International Organization for Standardization. 2003. *ISO6145: Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods.*
- [ISA95] International Society of Automation. 1995. *ANSI/ISA-88 Batch Control Part 1: Models and Terminology.*
- [ITER16] ITER Collaboration. 2016. *Fusion on Earth.* Zugriff am: 28.04.2016. URL: <https://www.iter.org/sci/whatisfusion>.
- [Jam13] James, T. M. et al. 2013. „Automated Quantitative Spectroscopic Analysis Combining Background Subtraction, Cosmic Ray Removal, and Peak Fitting“. *Applied Spectroscopy.*
- [Kas12] Kassel, F. 2012. *Weiterentwicklung der Laser-Ramanspektroskopie an gasförmigen Wasserstoffisotopologen zur Prozessüberwachung von Tritiumexperimenten*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [KAT05] KATRIN Collaboration. 2005. „KATRIN Design Report 2004“. FZKA. 7090.
- [Kos09] Kosmider, A. 2009. *Planung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Experiments zur Analyse von flüssigen Wasserstoffisotopologen durch Infrarotstrahlung*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe.
- [Kos11] Kosmider, A. und Drexlin, G. 2011. „Infrared Spectroscopy in Liquid Hydrogen Isotopologues for the ISS of ITER“. *Fusion Science and Technology.* 60, 956–959.
- [Lin19] Lindemann, F. und Aston, F. 1919. „The possibility of separating isotopes“. *Philosophical Magazine Series 6.* 37(221):523–534.
- [Lon02] Long, D. 2002. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.* Weinheim: Wiley.
- [Mal04] Maltoni, M. et al. 2004. „Status of global fits to neutrino oscillations“. *New Journal of Physics.* 6(1):122.
- [McC06] McCreery, R. L. 2006. *Photometric Standards for Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons.
- [McK90] McKellar, A. R. W. 1990. „Infrared spectra of hydrogen dimers“. *J. Chem. Phys.* 92(6):3261–3277.

- [McQ97] McQuarrie, D. A. und Simon, J. D. 1997. *Physical chemistry: a molecular approach*. Sausalito: University Science Books.
- [Mir14] Mirz, S. 2014. *Simulation und experimentelle Untersuchung der Kernspin-abhängigkeit der Infrarotabsorption flüssiger inaktiver Wasserstoffisotopologe*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Rei15] Rein, A. 2015. *Abschätzung und Analyse von Verunreinigungen in Kalibriergasmischungen für das Tritium-Hydrogen-Deuterium-Experiment (TRI-HYDE)*, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Rup12] Rupp, S. 2012. *Proof of concept of a calibration method for the laser Raman system for KATRIN based on the determination of the system's spectral sensitivity*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Sch09] Schlösser, M. 2009. *First Laser Raman measurements with tritium for KATRIN and studies of systematic effects of the LARA-setup*, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Sch13] Schlösser, M. 2013. *Accurate Calibration of the Raman system for the Karlsruhe Tritium Neutrino Experiment*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie.
- [Sch15] Schlösser, M. et al. 2015. „Raman Spectroscopy at the Tritium Laboratory Karlsruhe“. *Fusion Science and Technology*. 67(3):555–558.
- [Sch97] Schmitz, N. 1997. *Neutrino-physik*. Stuttgart: Teubner.
- [Sei11] Seitz, H. 2011. *Kalibrierung des KATRIN Laser-Raman Systems mit katalytisch hergestellten, inaktiven Wasserstoffisotopologemischungen*, Bachelorarbeit.
- [Sou80] Souers, P. C. et al. 1980. „Infrared spectra of liquid and solid HT and HD in mixtures with T₂“. *The Journal of Chemical Physics*. 72(3):1679–1684.
- [Sou86] Souers, P. C. 1986. *Hydrogen properties for fusion energy*. Berkeley: University of California Press.
- [Sti98] Stichlmair, J. und Fair, J. R. 1998. *Distillation : principles and practices*. New York: Wiley-VCH.
- [Stu10] Sturm, M. 2010. *Aufbau und Test des Inner-Loop-Systems der Tritiumquelle von KATRIN*, Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- [TLK16] Karlsruher Institut für Technologie. 2016. *Das Tritiumlabor Karlsruhe*. Zugriff am: 27.04.2016. URL: <https://www.itep.kit.edu/258.php>.

-
- [Uda92] Uda, T. et al. 1992. „Hydrogen Isotope Exchange Reaction Rates in Tritium, Hydrogen and Deuterium Mixed Gases“. *Radiochimica Acta*. 56(4):209–214.
- [Woz14] Wozniowski, S. 2014. *Relative Kalibrierung der IR-Absorptionsspektren gegen die H₂-, HD- und D₂-Konzentrationen*, Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die - auf welche Weise auch immer - zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke DR. BEATE BORNSCHEIN für ihre inzwischen langjährige Betreuung und dass sie mir die Durchführung dieser interessanten Arbeit ermöglicht hat. PROF. DR. GUIDO DREXLIN danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer SEBASTIAN MIRZ, der mich stets mit Rat und Tat unterstützte und durch sein Engagement ein Gelingen dieser Arbeit erst ermöglichte. Ein großes Dankeschön geht auch an DR. ROBIN GRÖSSLE, der ebenfalls maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beitrug.

Für lehrreiche Diskussionen und viel Freude an und außerhalb der Arbeit danke ich meinen Bürokollegen ANDREAS OFF, BENNET KRASCH und SIMONE RUPP. Vielen Dank auch an DR. SEBASTIAN FISCHER und NANCY TUCHSCHERER, die immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten.

Ich bedanke mich außerdem bei allen Bachelor- und Masterstudenten sowie Doktoranden am Tritiumlabor für ihre Unterstützung, insbesondere bei SIMON NIEMES, DR. KERSTIN SCHÖNUNG, SYLVIA EBENHÖCH, SEBASTIAN WOZNIEWSKI und ALEXANDER KRAUS.

Für das angenehme Arbeitsklima danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Tritiumlabors, insbesondere DR. UWE BESSERER, STEFAN WELTE, EVA PORTER, SYLVIA KRIEGER, DIRK OSENBERG, MANFRED GÖCKEL, FRANK KRAMER, ADALBERT BRAUN und DIETER ADAMI.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Nachbarin UTE KLINK für die Korrektur unzähliger Komma- und Rechtschreibfehler.

Für ihre Unterstützung außerhalb der Arbeit möchte ich mich bei meinen aktuellen und ehemaligen Mitbewohnern bedanken, besonders bei ANDREAS LANGHECK, SIMON HAAGA, GREGOR KÖHLER und MAX KOLLMANN.

Wahrscheinlich könnte diese Liste fast endlos weitergeführt werden. Deshalb möchte ich mich bei allen bedanken, die an dieser Stelle absichtlich oder unabsichtlich unerwähnt geblieben sind.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mich während meines gesamten Studiums stets motiviert haben und auf deren Unterstützung ich immer zählen kann.