

KFK-365  
(1. Ex.)

KFK-365

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Dezember 1965

KFK 365

Institut für Radiochemie

Systematische Untersuchung einer gaschromatographischen Trennung  
von Xenon und Krypton sowie Bestimmung einiger Kerndaten des Kr-90

M. F. Lepold



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1965

K F K 365

Institut für Radiochemie

SYSTEMATISCHE UNTERSUCHUNG EINER GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG  
VON XENON UND KRYPTON SOWIE BESTIMMUNG EINIGER KERNDATEN DES KR - 90

von

MANFRED F. L E P O L D

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	3
2. Grundlagen der gaschromatographischen Trennung	7
2.1. Mathematische Behandlung der Erscheinungszeit des Konzentrations- maximums	9
2.2. Mathematische Behandlung des Trennfaktors	13
2.2.1. Trennfaktor $D_1$	13
2.2.2. Trennfaktor $D_2$	15
2.3. Folgerungen aus dem Gleichungssystem	16
3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse	17
3.1. Adsorbens und Säulentemperatur	17
3.2. Adsorptionsisothermen von Krypton und Xenon an Aktivkohle	17
3.3. Verteilungsverhältnis $q$	18
3.4. Höhenäquivalent $H$ eines theoretischen Bodens	18
3.5. Säulenlänge und Druckgefälle	21
3.6. Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima	23
3.7. Trennfaktor und Zeitpunkt der Abtrennung	26
3.7.1. Trennfaktor $D_1$	32
3.7.2. Trennfaktor $D_2$	32
4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	37

5. Experimentelle Durchführung	37
5.1. Radioaktive Markierung	37
5.2. Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Krypton und Xenon an Aktivkohle	37
5.3. Bestimmung weiterer Kohleparameter	42
5.4. Bestimmung der Durchgangszeiten von Krypton und Xenon	43
5.5. Bestimmung der Höhe $H$ eines theoretischen Bodens	47
6. Bestimmung einiger Zerfallsdaten von Krypton - 90	48
6.1. Herstellung von Krypton - 90	48
6.2. Energiebestimmung der bei dem Zerfall von Krypton - 90 emittierten $\gamma$ - Quanten	50
7. Experimentelle Durchführung der Krypton - 90 Untersuchung	56
7.1. Bestrahlungen im Reaktor	56
7.2. Trennung von Spaltgasen	60
7.3. Aufnahme der $\gamma$ - Spektren	60
8. Zusammenfassung	61
Anhang	62
Literaturverzeichnis	64

## 1. Einleitung

Durch den Beschuß von Atomkernen mit energiereichen Projektilen, wie Neutronen oder Protonen können Kernumwandlungen ausgelöst werden. Im allgemeinen entsteht dabei ein hochangeregter Zwischenkern, aus dem einzelne Nukleonen,  $\alpha$  - Teilchen sowie  $\gamma$  - Quanten emittiert werden. Bei schweren Zwischenkernen ( z. B. U-236) kommt als weiterer Reaktionsmechanismus die Kernspaltung hinzu, wobei der Zwischenkern in zwei fast gleichschwere Atomkerne zerplatzt.

Als Spaltprodukte werden Isotope von ca. 30 Elementen gebildet. Sie haben einen Neutronenüberschuß, der durch eine Reihe von nacheinander erfolgenden  $\beta$  -Zerfällen beseitigt wird. Wie in Bild 1 gezeigt ist, häufen sich die Ausbeuten der so entstehenden Isobarenreihen um die Nukleonenzahlen 95 und 135. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen bezeichnen den Nukleonenzahlenbereich, in welchem die entstehenden Isotope der Edelgase Krypton und Xenon liegen. Die Halbwertszeiten dieser Isotope reichen von Jahren bis herab zu weniger als eine Sekunde.

Wie immer man die Bestrahlungsdaten auch auswählt, stets werden Spaltkrypton und Spaltxenon in etwa gleichen Ausbeuten nebeneinander gebildet werden. Bei einer Untersuchung der Isotope des einen oder anderen Edelgases muß deshalb auf die Trennung der flüchtigen von allen nichtflüchtigen Spaltprodukten eine Trennung des Kryptons vom Xenon folgen.

Die Edelgase können aus bestrahlten Uransalzlösungen durch einen kräftigen Gasstrom ( Wasserstoff, Stickstoff, Luft) von den nichtflüchtigen Spaltprodukten getrennt werden. Bei der Bestrahlung fester Materialien bedient man sich der Emaniermethode von O. Hahn <sup>1)</sup>. Für die Trennung des Kryptons und Xenons untereinander ist die Gaschromatographie geeignet.

Bei den gaschromatographischen Trennverfahren werden die zu trennenden Gase mit einem Trägergas ( bewegte Phase ) zusammen auf eine Trennsäule gegeben, welche mit einem Adsorbens gefüllt ist. Jede der zu trennenden Komponenten erfährt gemäß des ihr eigenen Verteilungsgleichgewichtes eine Verzögerung gegenüber dem Trägergas. Dies bewirkt verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten und somit eine Auftrennung des Gemisches.

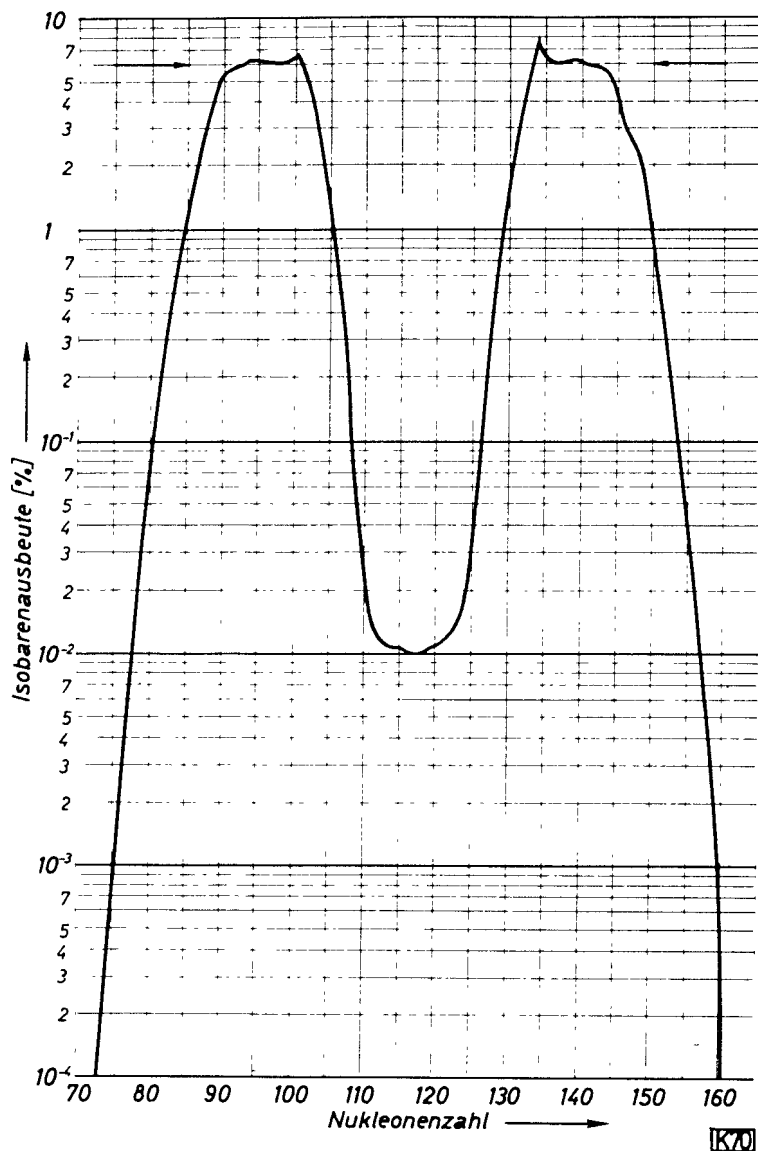


Bild 1: Massenverteilung für die Spaltung von U-235 mit thermischen Neutronen

In den bisher veröffentlichten gaschromatographischen Verfahren zur Trennung der Edelgase untereinander und von anderen Gasen wurden als stationäre Phase Molekularsieve <sup>2, 4)</sup>, das System n-Heptan auf Sterchamol<sup>3)</sup>, Silicagel<sup>4)</sup> und besonders häufig Aktivkohle verwendet<sup>4-16)</sup>. Über den Zeitbedarf der Trennung von Krypton und Xenon sowie über das jeweils verwendete Trägergas gibt die Tabelle 1 einen Überblick.

Die in Tabelle 1 gezeigten Erscheinungszeiten für Krypton und Xenon wurden unter verschiedenen Bedingungen erreicht. Bei der Entwicklung dieser Verfahren wurden von den genannten Autoren keine systematischen Untersuchungen



Tabelle 1: Zusammenstellung einiger Daten aus veröffentlichten Verfahren zur Trennung von Xenon und Krypton

Autor	Zitat	Jahr	Adsorbens	Trägergas	Erscheinungszeit		Temperatur
					Kr	Xe	
O. Hahn							
F. Strassmann	5)	1946	Aktivkohle	H <sub>2</sub>	3 min <sup>+</sup>	3 min <sup>+</sup>	- 21° C Xe - 72° C Kr
W. Seelmann-Eggebert							
R. C. Koch	11)	1960	Aktivkohle	He	2 min	18 min	21° C
G. L. Grandy							
R. C. Koch	12)	1961	Aktivkohle	He	0.78 min	26.4 min	23° C
G. L. Grandy							
R. Aubeaux			Silicagel	He	1 min	1.5 min	50° C
L. Champaix	10)	1961	Aktivkohle	He	1.5 min	6 min	150° C
J. Reiss			Molekularsieb	He	2.5 min	7.5 min	100° C
M. A. Wahlgren	13)	1961	Aktivkohle	Luft	30 sec <sup>+</sup>	-	Raumtemp.
M. A. Wahlgren							
W. W. Meinke	15)	1962	Aktivkohle	Luft	15 sec <sup>+</sup>	-	Raumtemp.
D. W. Ockenden							
R. H. Tomlinson	16)	1962	Aktivkohle	He	3.5 sec	23 sec	21° C

+ Der angegebene Wert stellt das Zeitintervall zwischen Bestrahlungsende und Messbeginn dar.

durchgeführt, sodaß der Einfluß bestimmter Parameter auf die Erscheinungszeit des Kryptons und Xenons sowie erreichbare Trennfaktoren aus den aufgeführten Daten nicht ableitbar sind. Aus diesen Gründen war es bisher notwendig, bei neuen Aufgabenstellungen die Versuchsbedingungen durch eine Serie von Experimenten zu ermitteln. In den seltensten Fällen werden jedoch diese Experimentserien tatsächlich zu den optimalen Versuchsbedingungen führen. Mit der Anwendung der Theorie der Gaschromatographie sollte es bei Kenntnis weniger Parameter möglich sein, die optimalen Versuchsbedingungen für die verschiedensten Trennprobleme zu berechnen. Es erschien deshalb zweckmäßig die gaschromatographische Trennung von Xenon und Krypton systematisch zu untersuchen.

Eine Untersuchung der Zerfallsdaten kurzlebiger Spaltgase stellt an ein Trennverfahren hohe Anforderungen bezüglich Schnelligkeit und Trennfaktor. Große Schnelligkeit und hoher Trennfaktor sind entgegengerichtete Forderungen. Eine optimale Trennung (kleiner Zeitbedarf bei großem Trennfaktor) besteht aus einem Kompromiß in den Arbeitsbedingungen. Die aus der systematischen Untersuchung der Xenon - Krypton -Trennung erhaltenen Ergebnisse sollten zur Ermittlung der optimalen Trennbedingungen in Bezug auf die Untersuchung des 33 sec Krypton 90 angewendet werden.

## 2. Grundlagen der gaschromatographischen Trennung

Theorie und Praxis der Gaschromatographie sind in einschlägigen Lehrbüchern 17, 18, 19) ausführlich beschrieben. Die im Abschnitt 2.1. zusammengefaßten theoretischen Vorstellungen ( nach G. Schay <sup>17</sup> ) zeigen den Einfluß aller Parameter<sup>+)</sup>  auf die Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima der einzelnen Komponenten. Die mathematische Definition des Trennfaktors  $D$  ist in Abschnitt 2.2. gegeben. Bei der Ableitung der Theorie der Gaschromatographie wurden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Das Trägergas wird an der Säulenfüllung bei den gewählten Versuchsbedingungen vernachlässigbar wenig adsorbiert und gehorcht beim Durchströmen der Säule formal dem Poiseuille'schen Gesetz für laminare Strömungen.
2. Die als Zeit - Austrittskonzentrations- Diagramm erhaltene Elutionswelle einer bestimmten Komponente kann mathematisch durch eine Gauss-Verteilung beschrieben werden.
3. Die Probenaufgabe erfolgt zur Zeit  $t = 0$ .
4. Die Zeit der Probenaufgabe  $\Delta t'$  ist klein gegen die Erscheinungszeit  $t_m$  des Konzentrationsmaximums.

Die Erscheinungszeit  $t_m$  des Konzentrationsmaximums einer Komponente hängt von folgenden Parametern ab :

1. Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases
2. Eigenschaften des Trägergases
3. Druckgefälle zwischen Anfang und Ende der Säule
4. Länge der Säule
5. Temperatur der Säule
6. Permeabilität der Säule
7. Verteilungsverhältnis zwischen fester und bewegter Phase

---

+) Sämtliche in den Gleichungen auftretenden Größen sind im Anhang definiert. Es empfiehlt sich, diesen zum besseren Verständnis der folgenden Ausführungen heranzuziehen.

Der Trennfaktor  $D$  als Maß für die Güte der Trennung zweier Komponenten wird von folgenden Parametern bestimmt :

1. Erscheinungszeiten  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$  der Konzentrationsmaxima der beiden Komponenten.
2. Form der Konzentrationsverteilungen um  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$ .
3. Verhältnis der Konzentrationen im Maximum<sup>1</sup> der Verteilungen.
4. Zeitpunkt der Abtrennung .

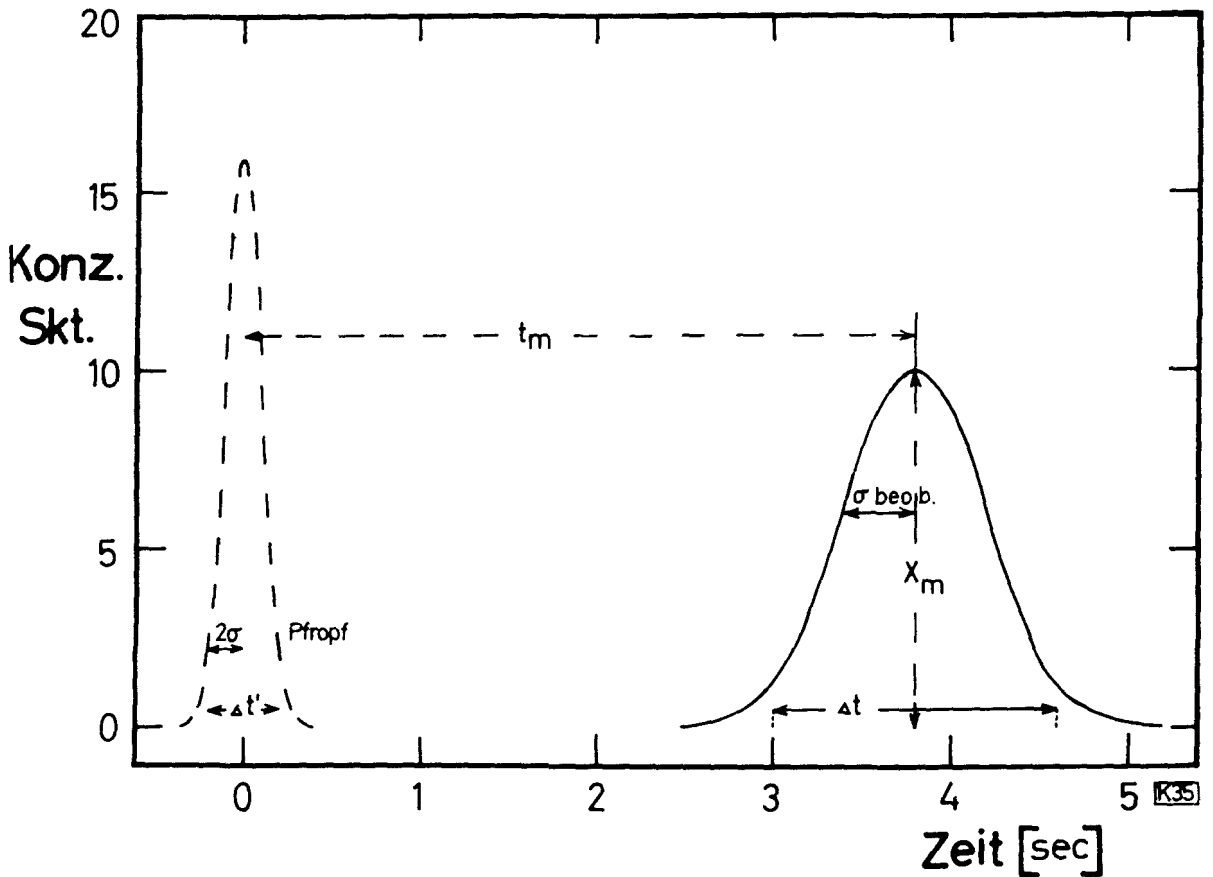


Bild 2: Konzentrationsverteilung im Aufgabepfropf ( - - - - - ) und in der Elutionswelle ( ————— )

2.1. Mathematische Behandlung der Erscheinungszeit des Konzentrationsmaximums

Die Zeit  $t_m$  für den Austritt des Konzentrationsmaximums aus der Säule mit der Länge  $L$  ist eine Funktion des Druckgefälles zwischen Anfang und Ende der Säule, des Verteilungsverhältnisses  $q$  und der linearen Wanderungsgeschwindigkeit  $c$  der Trägergasfront :

$$t_m = \frac{2 L (P_o^3 - P_L^3) (1 + q)}{3 c P_L (P_o^2 - P_L^2)} \quad \text{sec} \quad (1)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit  $c$  ist eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases und des freien Querschnitts  $s$  der Säule. James und Martin<sup>20,21)</sup> stellen sich eine mit Füllkörpern beschickte chromatographische Säule als ein Bündel feinsten Kapillaren vor. Sie wenden auf den Durchgang eines Gases durch eine chromatographische Säule formal das Poiseuille'sche Gesetz für laminare Strömungen an. Demnach gilt für ein Gas mit der dynamischen Viskosität  $\eta$  :

$$c = \frac{w}{s} = \frac{K (P_o^2 - P_L^2)}{2 \eta L P_L} \quad \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (2)$$

Für die Permeabilität einer Röhre, welche mit trockenen Füllkörpern ( Teilchendurchmesser  $d_p$  ) beschickt ist, gilt für strömende Gase nach Carman<sup>22)</sup> folgende Funktion :

$$K = \frac{d_p^2 \epsilon^3}{36 k (1 - \epsilon)^2} \quad \text{cm}^2 \quad (3)$$

Die Porosität  $\epsilon$  ist stets kleiner als eins ( $\epsilon \leq 1$  ). Für unendlich enge Poren wird sie Null, somit wird  $K = 0$ . Für  $\epsilon = 1$ , d. h. für ein leeres Rohr ist  $K$  unbestimmt und  $c$  errechnet sich nach dem Poiseuille'schen Gesetz mit dem Faktor  $\frac{1}{8} \pi r_s^4$  an Stelle von  $K$ .

Für die Adsorptionstemperatur  $T_{ads}$  ergibt sich die Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses  $q$  vom Partialdruck  $p_x$  des betrachteten Gases aus der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme<sup>23,24)</sup> :

$$n_K = n_m \frac{B p_x}{1 + B p_x} \quad \frac{\text{Mol}}{\text{Gramm}} \quad (4)$$

Sind pro Längeneinheit der Säule  $m$  Gramm Adsorbens vorhanden und steht der freie Querschnitt  $s$  für den Gasdurchgang zur Verfügung, dann wird das Verteilungsverhältnis  $q$  durch folgende Gleichung beschrieben :

$$q = \frac{m}{s} R T_{ads} n_m \frac{B}{1 + B p_x} \quad (5)$$

Für kleine Partialdrucke  $p_x$  ist das Produkt  $B p_x$  klein gegen eins und kann vernachlässigt werden. Die Adsorptionsisotherme ist linear. Das Konzentrationsmaximum wandert mit der Geschwindigkeit  $u$  durch die Säule:

$$u = \frac{w}{s(1+q)} = \frac{c}{1+q} \quad \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (6)$$

Die lineare Wanderungsgeschwindigkeit  $c$  der Trägergasfront im Innern der Säule ist eine Funktion des Druckgefälles und nicht konstant. Somit ist auch  $u$  nicht konstant. Als einen Näherungswert für  $u$  kann man die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{u}$  verwenden :

$$u \quad \bar{u} = \frac{L}{t_m} \quad \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (7)$$

Die Säulenwirksamkeit wird durch die Höhe  $H$  eines theoretischen Bodens bestimmt. Van Deemter <sup>25,26)</sup> gibt für  $H$  folgende Gleichung an :

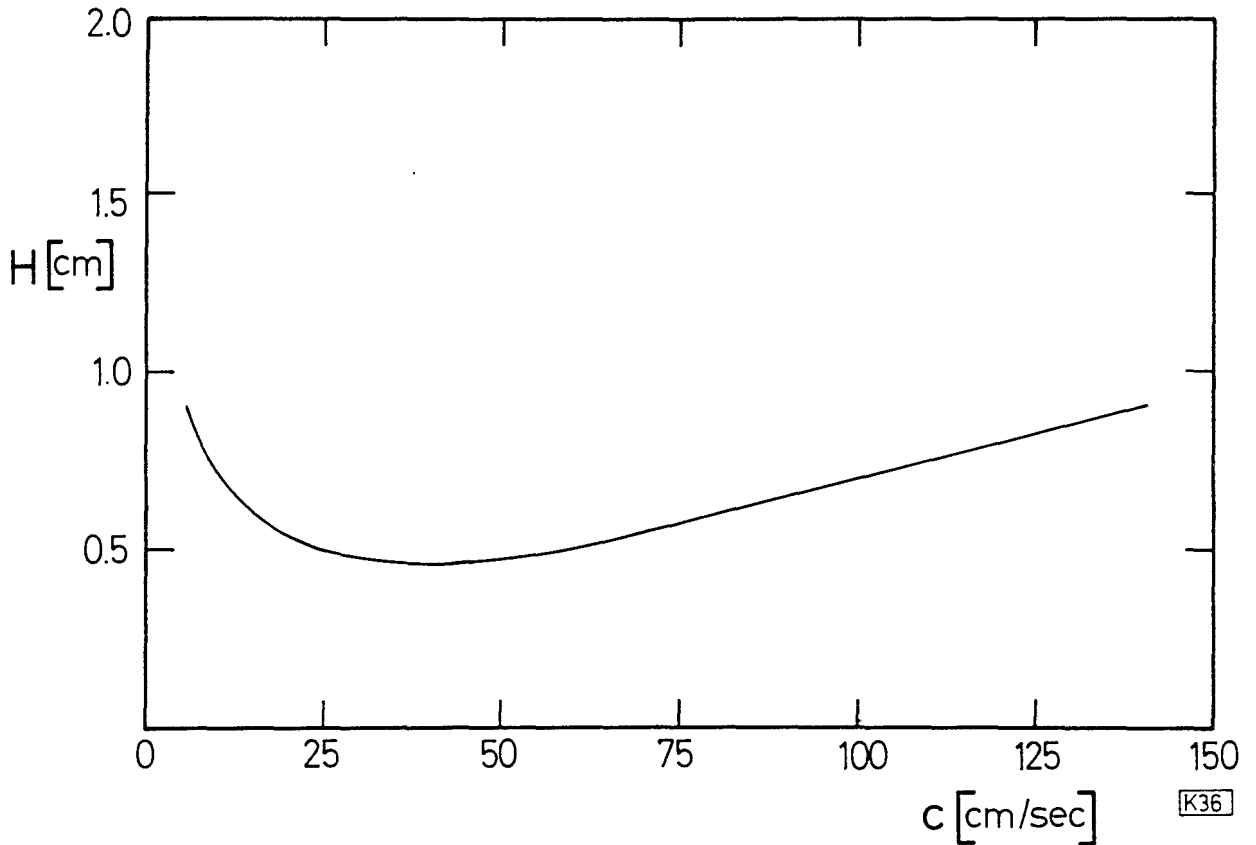
$$H = \frac{2 D_{eff}}{c} = \gamma D_g + \beta d_p c + \frac{4 q c^2}{\bar{u}^2 (1+q)^2} \quad (8)$$

Dies ist die Gleichung einer Hyperbel. Bild 3 zeigt einen typischen Kurvenverlauf.

Die Kurve durchläuft mit steigendem  $c$  nach einem steilen Abfall ein flaches Minimum. Es gibt demzufolge einen weiten Bereich von  $c$ , in dem  $H$  klein ist und sich nur wenig ändert. In diesem Bereich ist die Trennwirksamkeit einer Säule gegebener Länge groß. Da Gleichung 8 einige experimentell schwierig zu bestimmende Parameter enthält, ermittelt man  $H$  zweckmäßig nach Gleichung 12.

Für den zeitlichen Verlauf der Austrittskonzentration am Ende einer Säule gilt Gleichung 9 und für  $\sigma^2$  Gleichung 10 :

$$x_t = x_{t_m} e^{-\frac{(t_m - t)^2}{2 \sigma^2}} \quad (9)$$



**Bild 3:** Charakteristischer Verlauf einer Van - Deemter - Kurve

$$\sigma^2 = \frac{2 L D_{\text{eff}}}{u^3 (1 + q)} \quad \text{sec}^2 \quad (10)$$

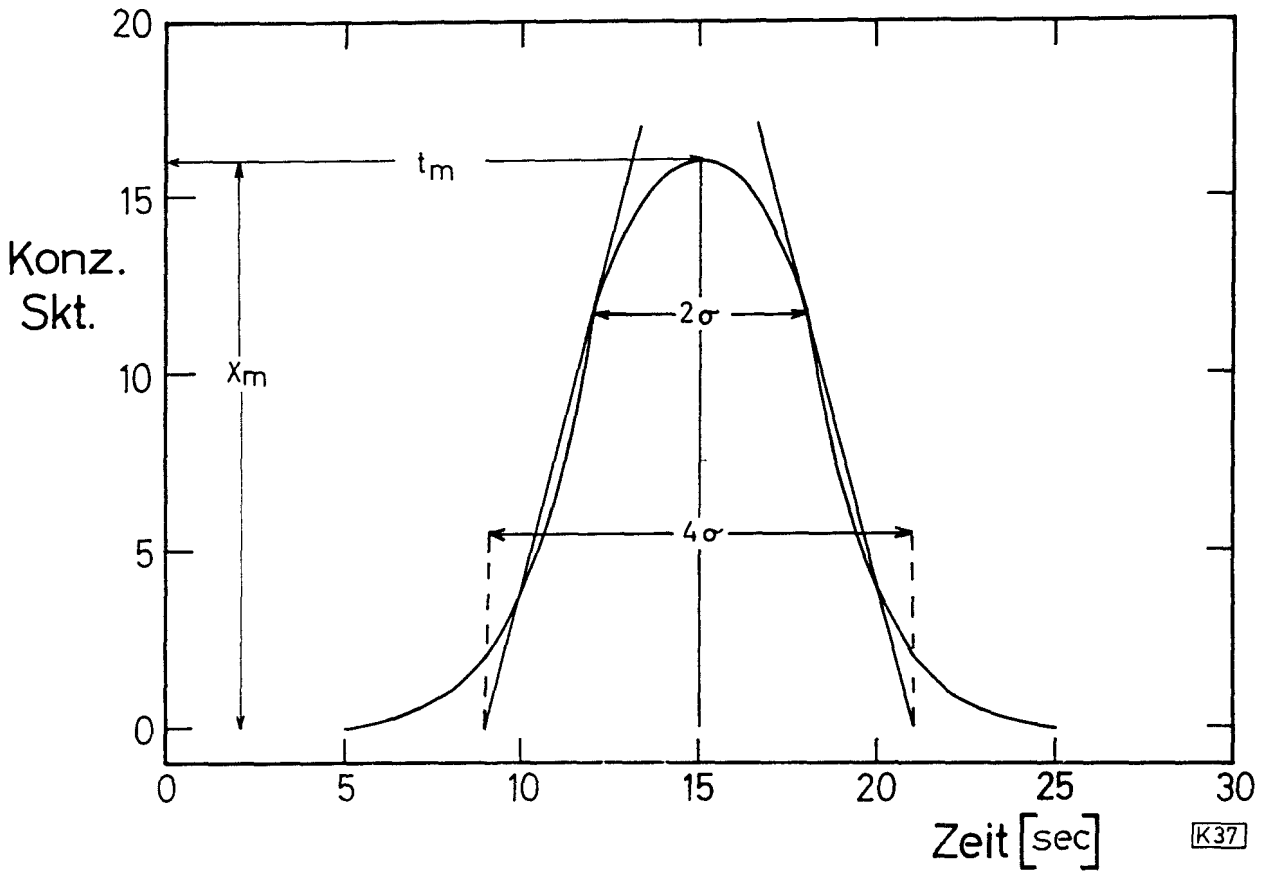
Verwendet man als Maß für die Breite der Kurve die Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Abszisse, so ist dieser Abstand  $4 \sigma$ . Bezeichnet man diesen Abstand mit  $\Delta t$ , so ergibt sich nach Gleichung 10 :

$$\Delta t^2 = 16 \sigma^2 = \frac{2 D_{\text{eff}} L 16}{u^3 (1 + q)} \quad \text{sec}^2 \quad (11)$$

Setzt man die Gleichungen 6 , 7 , und 8 in die Gleichung 11 ein, so führt dies für H zu folgendem Ausdruck :

$$H = \left( \frac{\Delta t}{4 t_m} \right)^2 L \quad \text{cm} \quad (12)$$

$$H = \left( \frac{\sigma}{t_m} \right)^2 L \quad \text{cm} \quad (13)$$



**Bild 4 :** Die Standardabweichung  $\sigma$  einer Gauss-Verteilung als Breitenmaß der Elutionskurve

Das sich aus Gleichung 11 ergebende  $\Delta t^2$  wird in der Praxis nicht erreicht werden, da die Probenaufgabe nie in unendlich kurzer Zeit durchgeführt werden kann. (Vergl. Bild 1). Beschreibt man die Konzentrationsverteilung bei der Probenaufgabe mit einer Gauss - Verteilung mit der Breite  $\Delta t'$  ( $= 4 \sigma_{\text{Pfropf}}$ ), dann ergibt sich die beobachtete Breite der Elutionswelle  $\Delta t_{\text{beob.}}$  ( $= 4 \sigma_{\text{beob.}}$ ) wie folgt :

$$\sigma_{\text{beob.}}^2 = \sigma_{\text{Pfropf}}^2 + \sigma^2 \quad (14)$$



2.2. Mathematische Behandlung des Trennfaktors

Die Elutionskurven zweier gleichzeitig aufgegebenen Komponenten werden sich mehr oder weniger überlappen. Demzufolge ist ein Trennfaktor  $D_1$  für die Abtrennung der Komponente 1 von der Komponente 2 und ein Trennfaktor  $D_2$  für die Abtrennung der Komponente 2 von der Komponente 1 zu definieren.

2.2.1. Trennfaktor  $D_1$

Als Maß für die Überlappung zum Zeitpunkt  $t_3$  (vergl. Bild 5) kann man das Verhältnis der beiden Flächen  $F_1$  und  $F_2$  verwenden. Definiert man als Trennfaktor  $D_1$  dieses Verhältnis, so hat man ein Maß für die Güte der Abtrennung zum Zeitpunkt  $t_3$ . Demnach gilt :

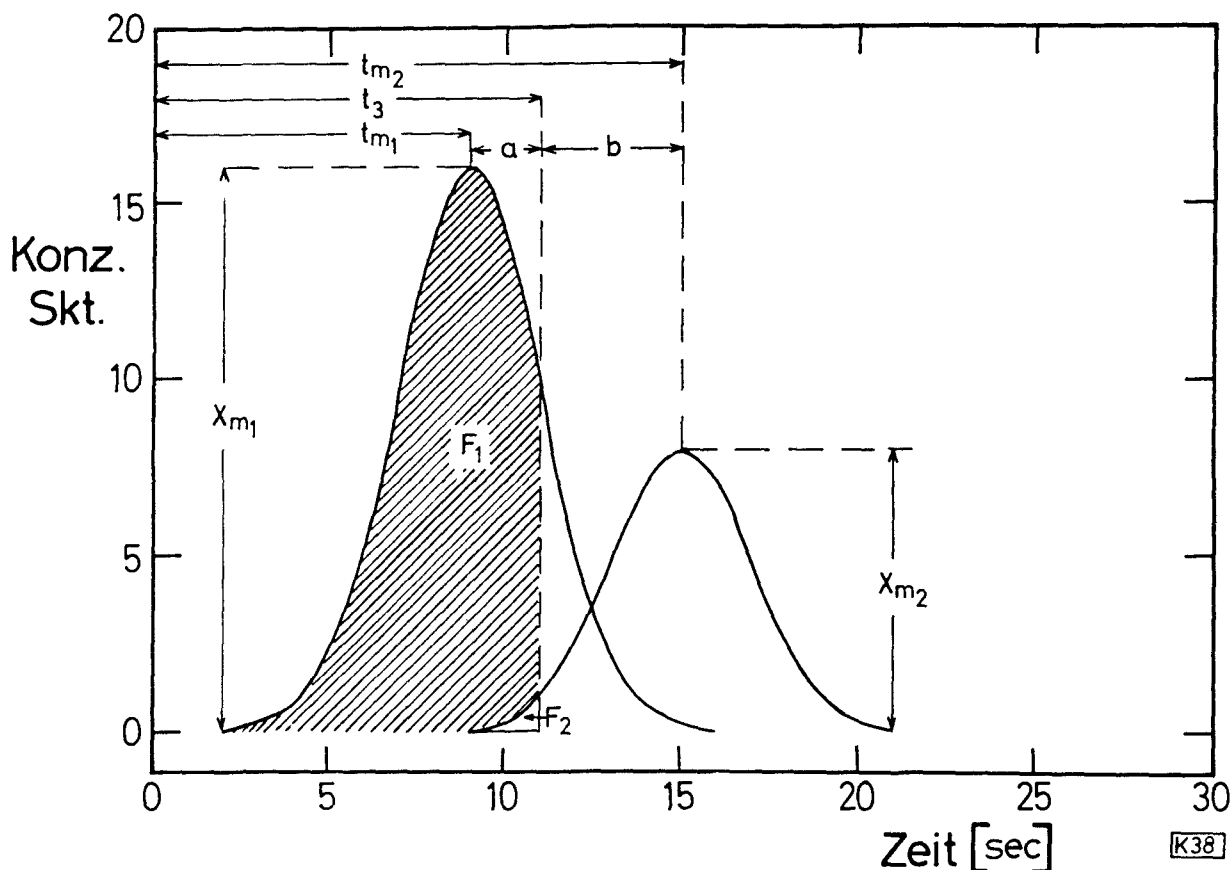
$$D_1 = \frac{F_1}{F_2} = \frac{\frac{i_1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_3} e^{-\frac{(t_{m_1} - t)^2}{2\sigma_1^2}} dt}{\frac{i_2}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t_3} e^{-\frac{(t_{m_2} - t)^2}{2\sigma_2^2}} dt} = \frac{i_1 Y_1}{i_2 Y_2} \quad (15)$$

Die Verknüpfung des Trennfaktors  $D_1$  mit den in Abschnitt 2.1. eingeführten Größen ergibt sich aus folgenden Gleichungen :

$$t_3 = t_{m_1} + a = t_{m_2} + b \quad (16) \quad a = Z_2 \sigma_2 \quad (18)$$

$$a = Z_1 \sigma_1 \quad (17) \quad a + b = t_{m_2} - t_{m_1} \quad (19)$$

Die Vorzeichen von a und b in Gleichung 16 werden durch die Lage von  $t_3$  zu  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$  bestimmt.



**Bild 5:** Überlappung zweier Elutionswellen ; Abtrennung der Komponente 1

Die Ausbeute  $Y_1$  bzw.  $Y_2$  kann als Funktion von  $t_{m_1} + a = t_{m_1} + \sigma_1 Z_1$  dargestellt werden. Sind die Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$  durch die Versuchsbedingungen vorgegeben und wird eine Ausbeute  $Y_1$  gefordert, so liegt durch die Normalverteilung  $Z_1$  fest und  $t_3$  kann nach Gleichung 17 und 16 bestimmt werden.  $Z_2$  wird wie folgt bestimmt :

$$Z_2 = \frac{b}{\sigma_2} = \frac{t_{m_2} - t_{m_1} - a}{\sigma_2} = \frac{t_{m_2} - t_{m_1}}{\sigma_2} - Z_1 \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \quad (20)$$

Für eine Temperatur  $T_{ads}$  und eine Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases liegen  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$  nach Gleichung 1 und  $\sigma_2$  und  $\sigma_1$  nach Gleichung 14 bzw. 13 fest. Gleichung 20 läßt sich somit auch in folgende Form bringen:

$$Z_2 = \sqrt{\frac{L}{H_2}} \left( 1 - \frac{1+q_1}{1+q_2} \right) - Z_1 \frac{1+q_1}{1+q_2} \sqrt{\frac{H_1}{H_2}} = \sqrt{L} k_1 - k_2 \quad (21)$$

$k_1$  und  $k_2$  sind für die gegebenen Versuchsbedingungen konstante Größen. Aus  $Z_2$  erhält man mit der Normalverteilung den Wert für  $Y_2$ . Damit kann  $D_1$  nach Gleichung 15 für ein gegebenes Verhältnis  $i_1/i_2$  berechnet werden.

### 2.2.2. Trennfaktor $D_2$

Nimmt man die Komponente 2 während des Zeitintervalls  $t_3$  bis  $t_4$  von der Säule ab, so kann der Trennfaktor  $D_2$  als das Verhältnis der Flächen  $F_2$  zu  $F_1$  definiert werden (vergl. Bild 6).

Daraus ergibt sich folgender Ansatz :

$$D_2 = \frac{F_2}{F_1} = \frac{\frac{i_2}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{t_3}^{t_4} e^{-\frac{(t_{m_2} - t)^2}{2\sigma_2^2}} dt}{\frac{i_1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_{t_3}^{t_4} e^{-\frac{(t_{m_1} - t)^2}{2\sigma_1^2}} dt} = \frac{i_2 (Y_2(t_4) - Y_2(t_3))}{i_1 (Y_1(t_3) - Y_2(t_4))} \quad (22)$$

Die weitere Ableitung für den Trennfaktor  $D_2$  erfolgt unter der Voraussetzung:

$$t_4 - t_3 = 2b \quad (23)$$

Für eine Temperatur  $T_{ads}$  und eine Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases ergeben sich  $t_{m_1}$  und  $t_{m_2}$  nach Gleichung 1 und  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  nach Gleichung 13 bzw. 14.

Die Berechnung der Größen  $b$ ,  $t_3$  und  $t_4$  erfolgt nach den Gleichungen 18, 16 und 23.  $Z_1(t_3)$  und  $Z_1(t_4)$  werden wie folgt ermittelt :

$$Z_1(t_{4,3}) = \frac{(t_2 - t) \pm b}{\sigma_1} = \frac{(t_2 - t_1) \pm Z_2 \sigma_2}{\sigma_1} \quad (24)$$

$$Z_1(t_{4,3}) = \sqrt{\frac{L}{H_1}} \left( \frac{1+q_2}{1+q_1} - 1 \right) \pm Z_2 \frac{1+q_2}{1+q_1} \sqrt{\frac{H_2}{H_1}} = L k_3 \pm k_4 \quad (25)$$

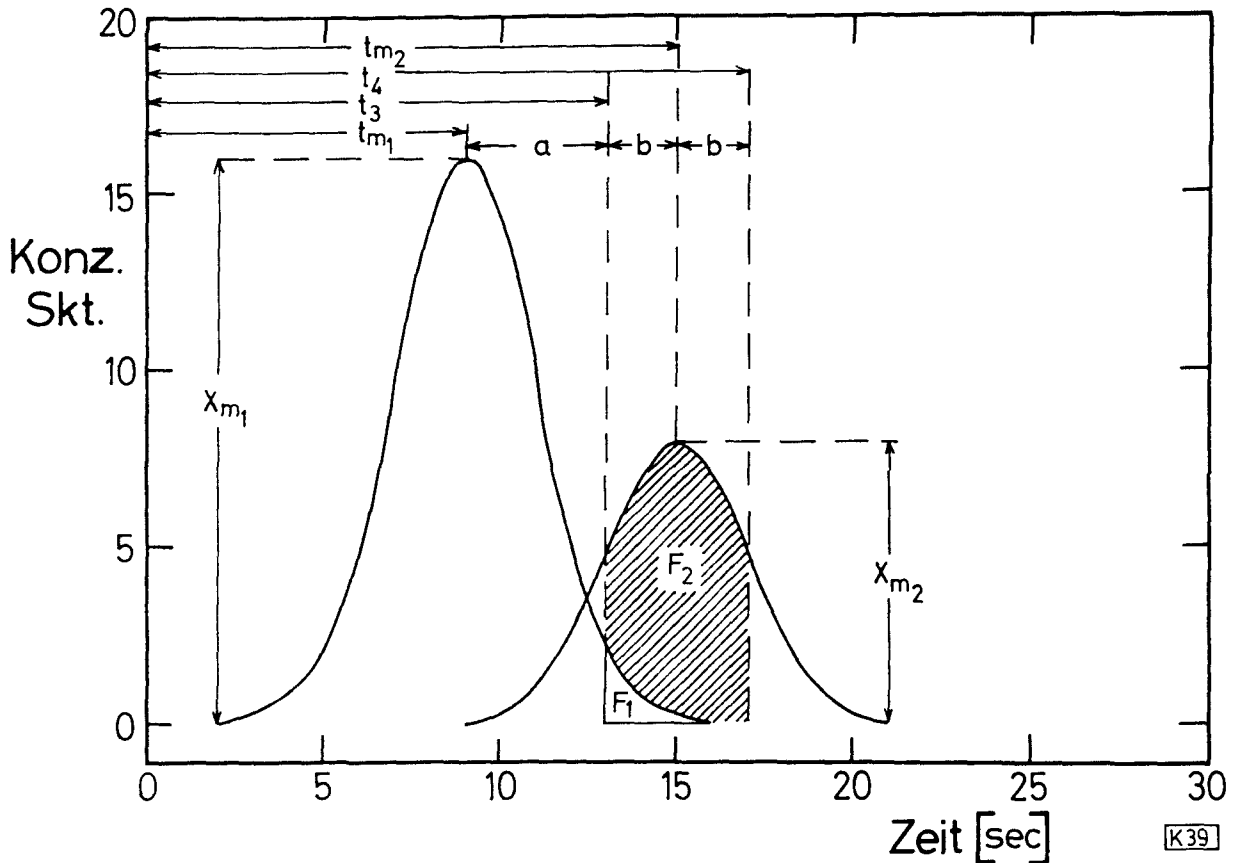


Bild 6: Überlappung zweier Elutionswellen; Abtrennung der Komponente 2

Aus der Normalverteilung ergeben sich daraus die Werte für  $Y_1(t_3)$  und  $Y_1(t_4)$ , mit denen  $D_2$  für ein bestimmtes Verhältnis  $i_2/i_1$  nach Gleichung 22 berechnet werden kann.

### 2.3. Folgerungen aus dem Gleichungssystem

Zur Untersuchung kurzlebiger Krypton- und Xenonisotope sollte  $t_3$  möglichst klein und  $D_1$  bzw.  $D_2$  möglichst groß werden. Der Zeitpunkt des Abtrennens  $t_3$  wird klein, wenn  $t_{m1}$  und  $t_{m2}$  klein werden. Dies ist bei kurzen Säulen und hoher Strömungsgeschwindigkeit der Fall. Der Trennfaktor  $D_1$  bzw.  $D_2$  wird umso besser, je größer der Quotient  $Y_1/Y_2$  bzw.  $Y_2/Y_1$  ist. Dies ist bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten und langen Säulen der Fall. Kurze Trennzeit  $t_3$  und großer Trennfaktor  $D_1$  bzw.  $D_2$  werden gleichzeitig nur auf Kosten der Ausbeute  $Y_1$  bzw.  $Y_2$  erreicht.

### 3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse

#### 3.1. Adsorbens und Säulenparameter

Die Trennung von Krypton und Xenon wurde mit Stickstoff als Trägergas und Aktivkohle der Körnung 0.400 bis 0.315 mm an einer Trennsäule von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge untersucht. Der verwendete Aktivkohlefüllung der Trennsäule hatte ein Schüttgewicht von  $\rho_F = 0.42 \text{ g/cm}^3$ . Pro Gramm aufgeschüttetes Füllmaterial betrug das Porenvolumen  $V_F = 1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Der freie Querschnitt der Säule betrug  $s = 0.35 \text{ cm}^2$ . Für die Porosität wurde der Wert  $\epsilon = 0.45$  ermittelt. Pro cm Säulenlänge waren  $m = 0.3534 \text{ g/cm}$  Adsorbens gelagert. Für die Permeabilität der Säule ergab sich der Wert  $K = 2.113 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ . Der Geometriefaktor  $k$  wurde von Carman<sup>22)</sup> mit 5.0 in Gleichung 3 übernommen.

#### 3.2. Adsorptionsisothermen von Krypton und Xenon an Aktivkohle

In Tabelle 2 sind die Adsorptionsparameter von Krypton und Xenon für die in Abschnitt 3.1. beschriebene Aktivkohle aufgeführt. Diese Werte sind das Ergebnis einer Ausgleichsrechnung, die mit den experimentellen Daten nach der Langmuir'schen Gleichung 4 mit Hilfe eines Rechenprogramms<sup>27)</sup> durch eine IBM 7070 Rechenmaschine durchgeführt wurde. Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den von anderen Autoren<sup>28,29,30,31,32,</sup>) veröffentlichten Ergebnissen, so kann man die verwendete Aktivkohle etwa der handelsüblichen Sorte Norit gleichsetzen.

Tabelle 2: Adsorptionskoeffizienten B von Krypton und Xenon an Aktivkohle

$$n_m \text{ Krypton} = 2.58 \times 10^{-3} \text{ Mol/g}$$

$$n_m \text{ Xenon} = 4.78 \times 10^{-3} \text{ Mol/g}$$

Temperatur °C	$B_{\text{Kr}}$	$B_{\text{Xe}}$
20	$1.225 \times 10^{-6}$	$6.410 \times 10^{-6}$
10	$1.803 \times 10^{-6}$	$8.305 \times 10^{-6}$
0	$2.231 \times 10^{-6}$	$9.590 \times 10^{-6}$
- 10	$3.006 \times 10^{-6}$	$12.265 \times 10^{-6}$
- 20	$3.397 \times 10^{-6}$	$15.986 \times 10^{-6}$

### 3.3. Verteilungsverhältnis q

Die Werte für das Verteilungsverhältnis  $q_{Kr}$  und  $q_{Xe}$  in Tabelle 3 wurden nach Gleichung 5 mit Hilfe der Daten aus Tabelle 2 und den Werten für s und m aus Abschnitt 3.1. errechnet. Die ebenfalls in Tabelle 3 enthaltenen Werte für die dynamische Viskosität  $\eta$  des als Trägergas verwendeten Stickstoffs sind einem Tabellenwerk <sup>33)</sup> entnommen.

Tabelle 3: Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses q von der Temperatur

Temperatur °C	$q_{Kr}$	$q_{Xe}$	$\eta_{N_2}$	$\mu$ -Poise
20	72	699		178.7
10	102	875		170.5
0	122	975		166.0
- 10	158	1201		161.3
- 20	172	1506		156.7

### 3.4. Höhenäquivalent H eines theoretischen Bodens

Die in den Bildern 7 und 8 wiedergegebenen Van-Deemter - Kurven wurden aus der Breite der Elutionswellen und den Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima  $t_{m_{Kr}}$  und  $t_{m_{Xe}}$  nach Gleichung 12 ermittelt.

Aus Gründen der Anschaulichkeit ist hier an Stelle von c cm/sec , die lineare Wanderungsgeschwindigkeit der Trägergasfront, die Strömungsgeschwindigkeit w cm<sup>3</sup>/sec auf der Abszisse aufgetragen.

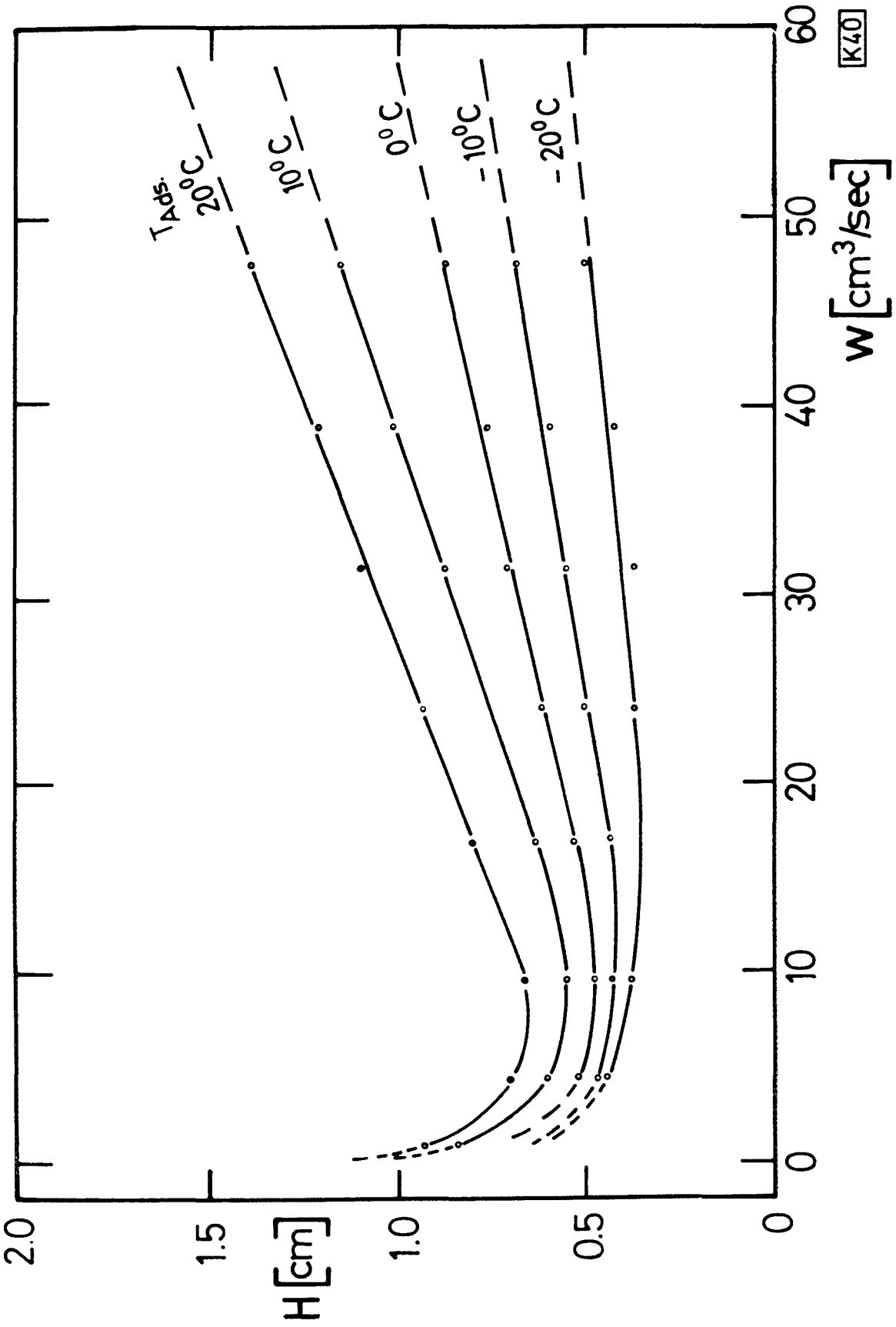


Bild 7 : Das Höhenäquivalent  $H$  eines theoretischen Bodens als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases für Krypton

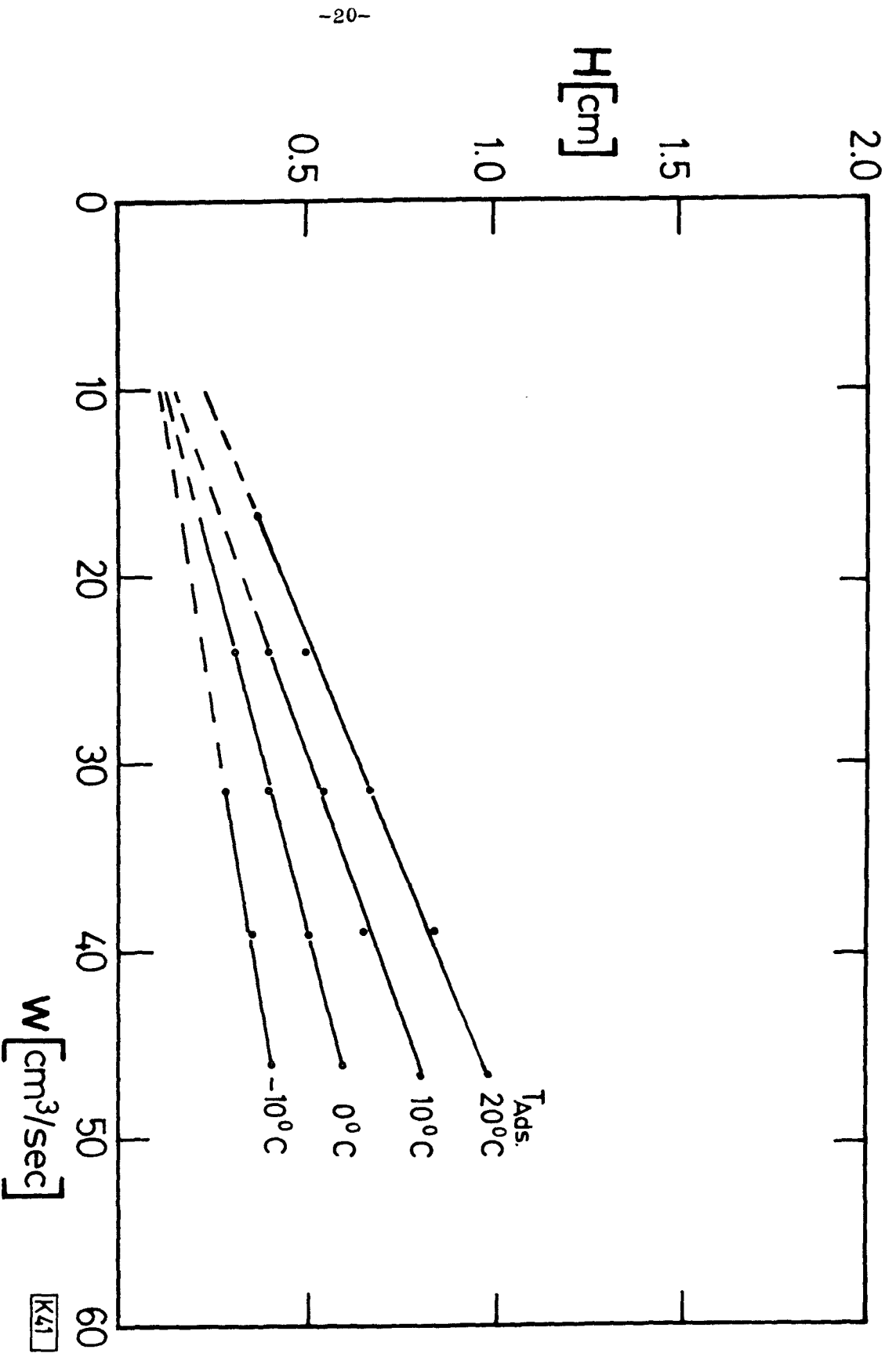


Bild 8: Das Höhenäquivalent  $H$  eines theoretischen Bodens als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases für Xenon

[K41]



### 3.5. Säulenlänge und Druckgefälle

Die Gleichung 2 beschreibt für konstante Strömungsgeschwindigkeit  $w$   $\text{cm}^3/\text{sec}$  das Druckgefälle zwischen Anfang und Ende der Säule als Funktion der Säulenlänge. Arbeitet man gegen Atmosphärendruck ( $P_L = 1.01325 \times 10^3 \text{ Dyn/cm}^2$ ), so ergibt sich für kleine Säulenlängen eine lineare Beziehung zwischen  $L$  und  $P_0$ . Mit den in Abschnitt 3.1. aufgeführten Parametern für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten wurde  $P_0$  für verschiedene Säulenlängen nach Gleichung 2 berechnet. Die Resultate sind in Bild 9 zusammengefaßt und gelten für  $20^\circ\text{C}$ . In Tabelle 4 sind einige nach Gleichung 2 berechnete Werte mit experimentellen Daten verglichen.

Tabelle 4: Vergleich von gemessenen und berechneten Drucken  $P_0$  am Anfang einer Säule für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

$w$ $\text{cm}^3/\text{sec}$	$P_0$ berechnet $\text{Dyn/cm}^2 \times 10^3$	$P_0$ gemessen $\text{Dyn/cm}^2 \times 10^3$
46.5	1120	1127
38.9	1103	1107
31.4	1086	1087
24.0	1080	1067
16.7	1052	1047
9.6	1036	1031
4.3	1023	1021

Die Werte gelten für  $20^\circ\text{C}$  und eine 10 cm lange Säule mit einem Querschnitt von  $s = 0.35 \text{ cm}^2$ .

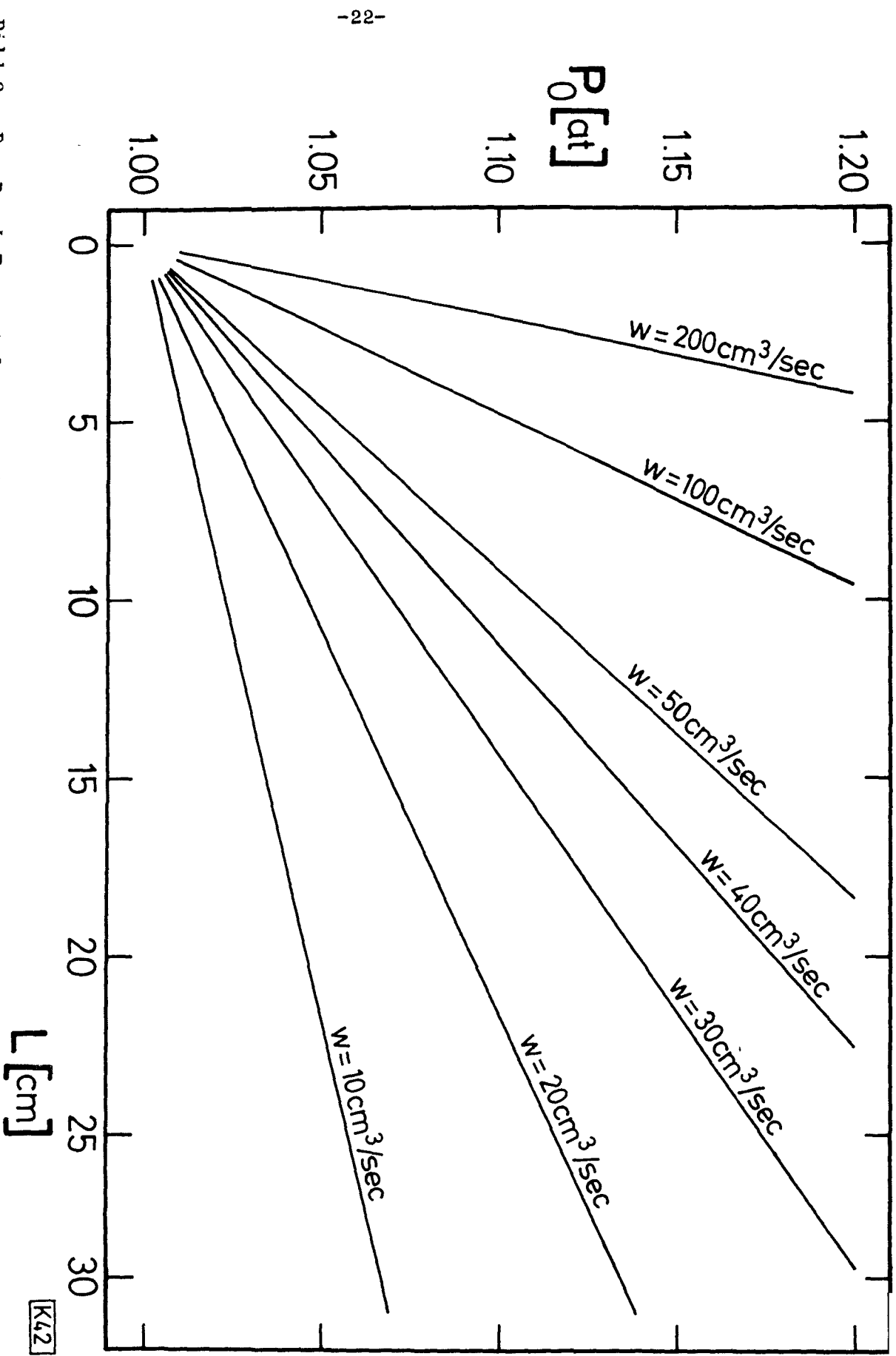


Bild 9: Der Druck  $P_0$  am Anfang der Säule als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$

[K42]

3.6. Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima

Für verschiedene Versuchsbedingungen wurden die Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima  $t_{m_{Kr}}$  und  $t_{m_{Xe}}$  an der in Abschnitt 3.1. beschriebenen Säule gemessen. Für die gleichen Versuchsbedingungen wurden  $t_{m_{Kr}}$  und  $t_{m_{Xe}}$  nach Gleichung 1 berechnet. Einige Werte sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Vergleich von gemessenen und berechneten Erscheinungszeiten  $t_m$  der Konzentrationsmaxima von Kr und Xe für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  und verschiedene Adsorptionstemperaturen  $T_{ads}$

w	20 °C		10 °C		0 °C	
	$t_{Kr}$ sec	$t_{Xe}$ sec	$t_{Kr}$ sec	$t_{Xe}$ sec	$t_{Kr}$ sec	$t_{Xe}$ sec
cm <sup>3</sup> /sec	exp. ber.	exp. ber.	exp. ber.	exp. ber.	exp. ber.	exp. ber.
46.5	7.5 6.4	63.5 63.7	9.0 8.5	70.5 71.7	10.5 10.3	97.0 98.3
24.0	13.5 13.4	124.5 128.8	18.0 18.5	174.0 178.9	21.0 21.9	225.0 174.4
9.6	40.5 41.2	- -	48.0 52.1	- -	- -	- -

Die experimentellen Daten wurden mit einer Säulenlänge von 10 cm ermittelt.

Die Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima  $t_{m_{Kr}}$  und  $t_{m_{Xe}}$  als Funktion der Säulenlänge für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases sind in Bild 10 und 11 dargestellt. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 1. Für  $P_0$  wurden die entsprechenden Werte aus Bild 9 eingesetzt. Die Berechnung gilt für 20°C.

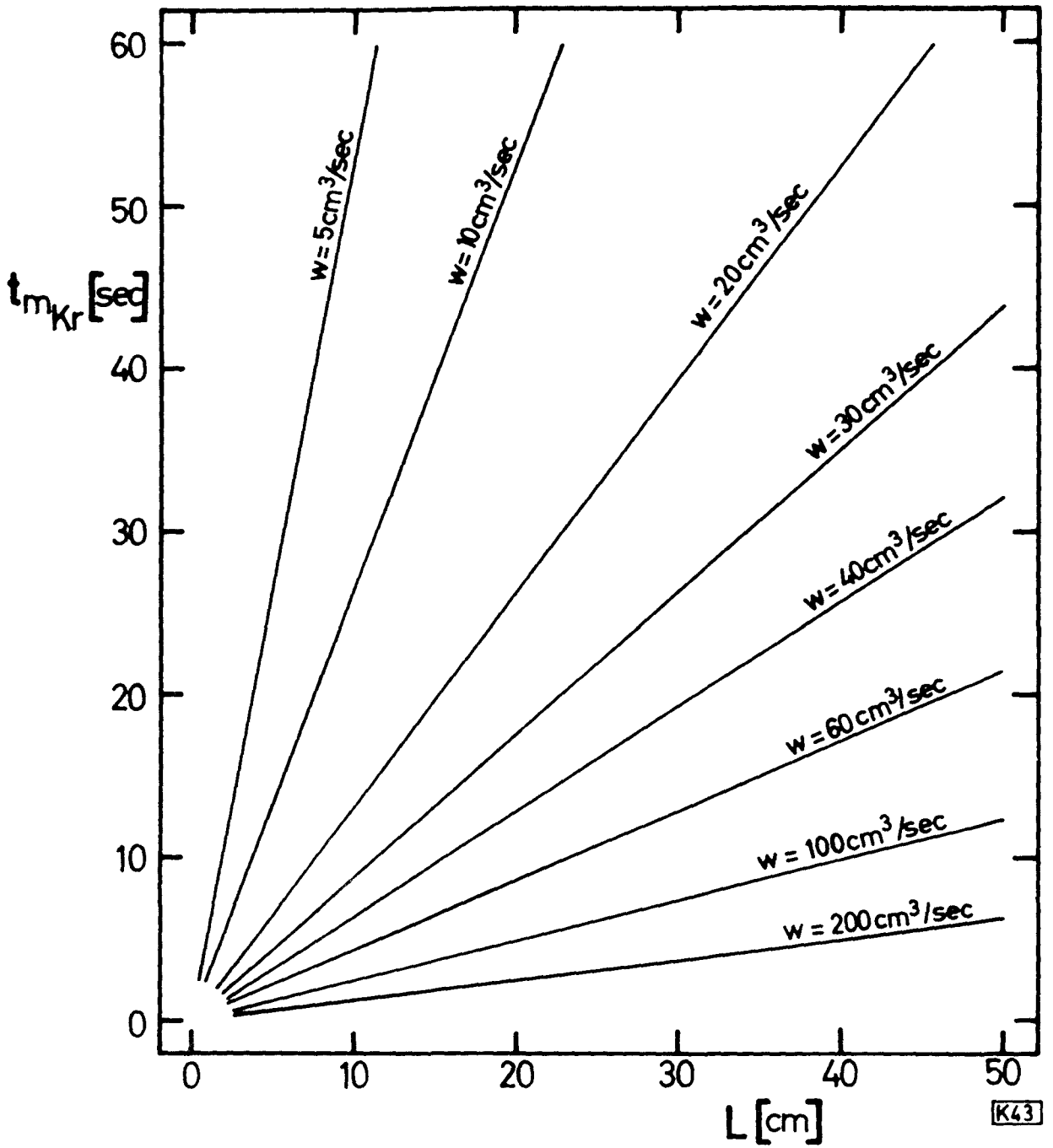


Bild 10 : Die Erscheinungszeit  $t_{m_{Kr}}$  des Konzentrationsmaximums des Kryptons als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$

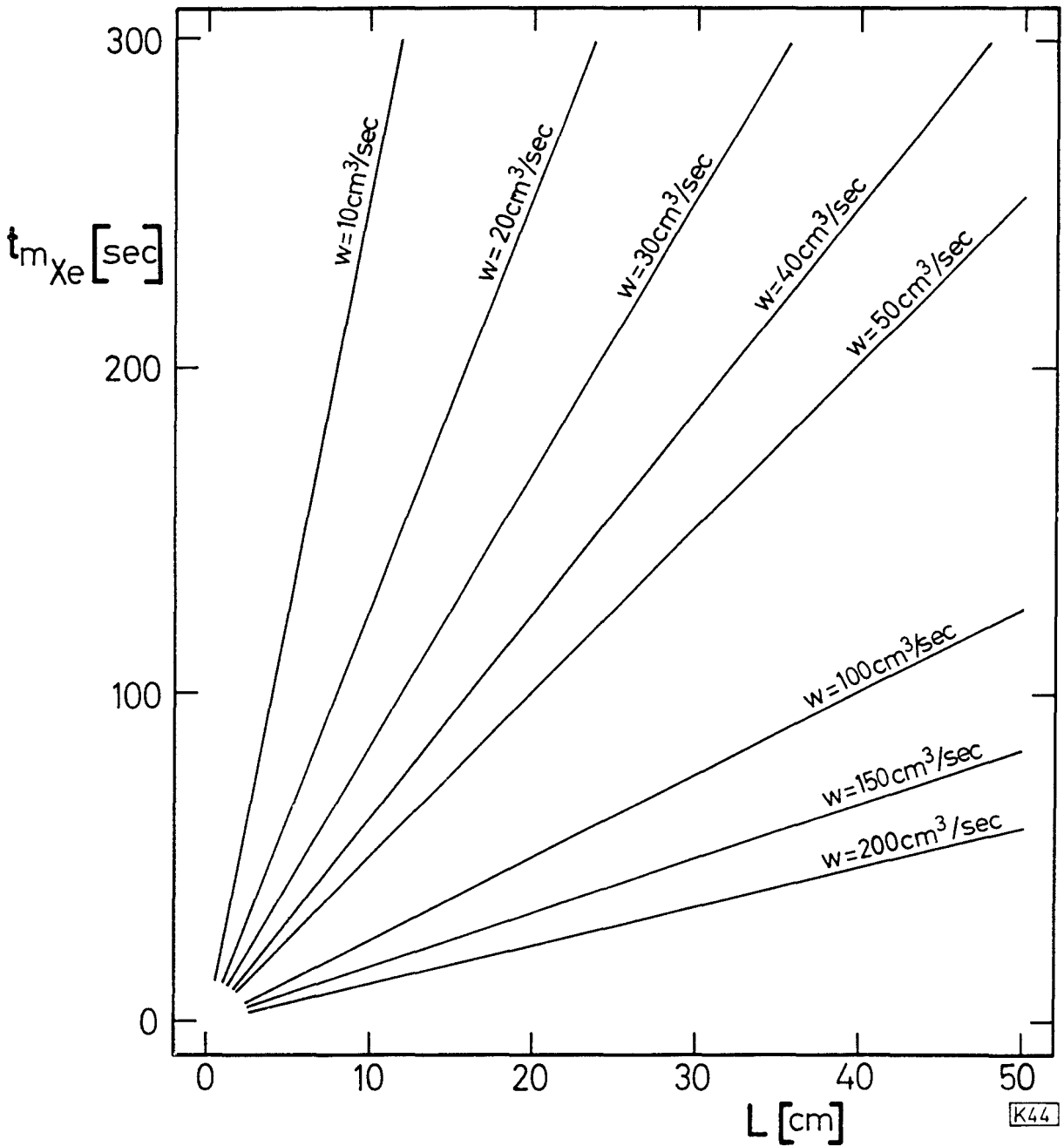


Bild 11: Die Erscheinungszeit  $t_{m_{Xe}}$  des Konzentrationsmaximums des Xenons als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$

3.7. Trennfaktor und Zeitpunkt der Abtrennung

Die gemessenen und experimentell bestimmten Werte für die Erscheinungszeiten  $t_m$  der Konzentrationsmaxima stimmen gut überein. Die Elutionswellen folgen aber nur bis zum Zeitpunkt  $1\sigma$  nach Überschreiten des Konzentrationsmaximums  $x_m$  der mathematischen Form einer Gauss-Verteilung. Der zeitliche Verlauf der Austrittskonzentration artet in einen Elutionsschwanz aus (vergl. Bild 12).

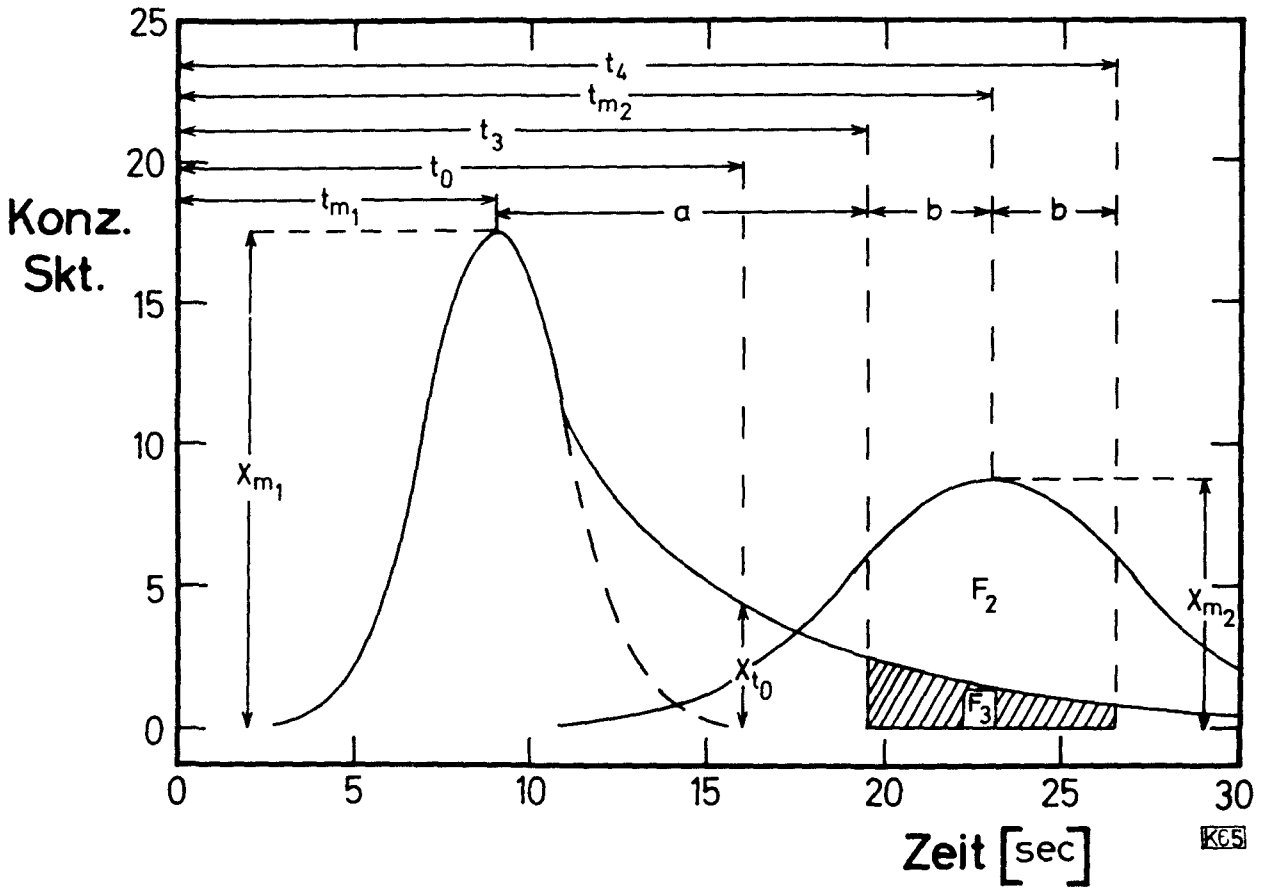


Bild 12: Überlappung der in einen Elutionsschwanz entarteten Elutionswelle mit einer Gauss-Verteilung; Abtrennung der Komponente 2

Zur Zeit  $t_o = t_m + 3.5\sigma$  ist stets noch eine Restkonzentration  $x_{t_o}$  vorhanden, für deren Abhängigkeit von der Maximalkonzentration  $x_m$  empirisch folgender Zusammenhang gefunden wurde:

$$x_{t_o} = \frac{x_m}{20} \sqrt{2\pi} \quad (2)$$

Die Restkonzentration  $x_t$  nimmt exponentiell mit der Zeit ab. Der Verlauf des Elutionsschwanzes läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$x_t = \frac{x_m \sqrt{2\pi}}{20} e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} \quad (27)$$

Weiterhin ergab sich, daß die Halbwertszeit dieses Abfalls der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases umgekehrt proportional ist. Bild 13 zeigt  $T_{1/2}$  als Funktion von  $w$  für eine Temperatur von  $20^\circ \text{ C}$ .

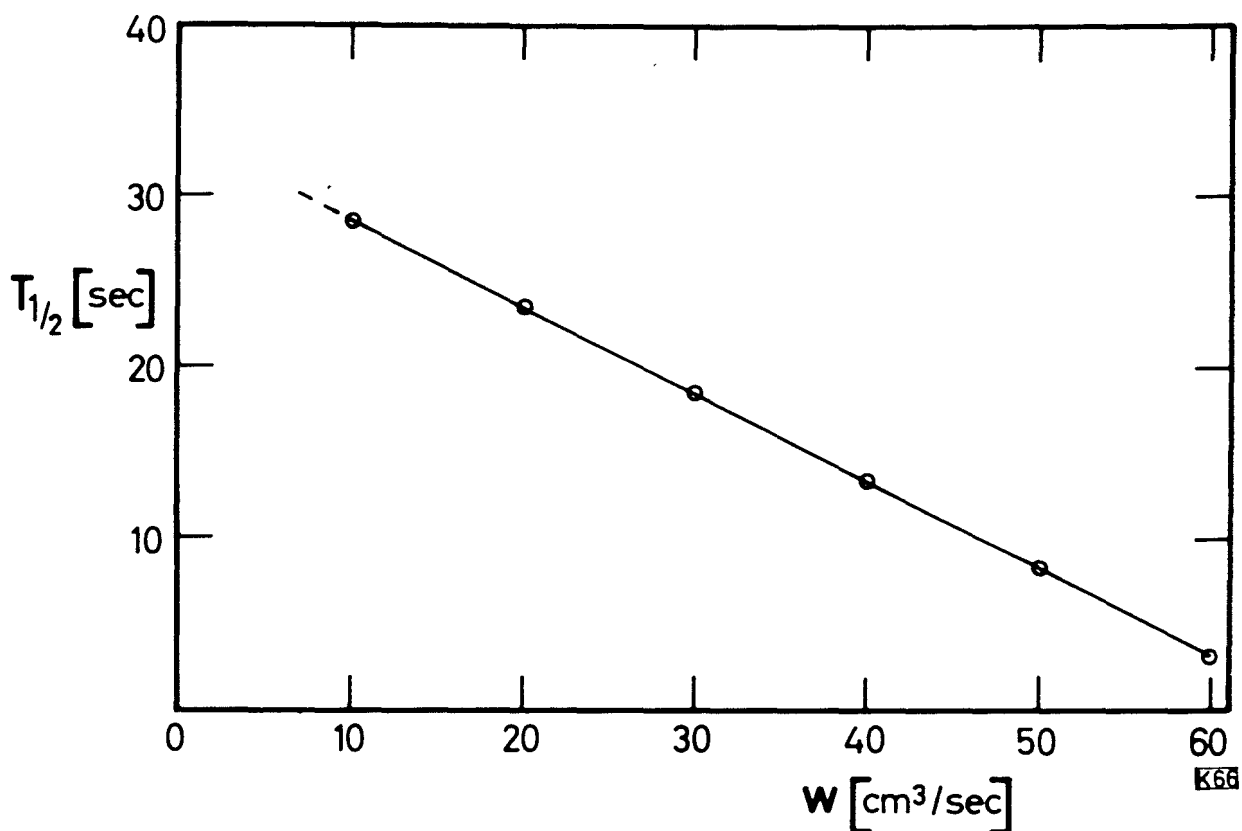


Bild 13: Halbwertszeit  $T_{1/2}$  des exponentiellen Abfalls der Austrittskonzentration bei Bildung eines Elutionsschwanzes als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  des Trägergases

In Abschnitt 2.2. sind die Trennfaktoren  $D_1$  und  $D_2$  als das Verhältnis der durch die umhüllenden Gausskurven und den Zeitpunkt  $t_3$  bzw. das Zeitintervall  $t_3$  bis  $t_4$  begrenzten Flächen definiert (vergl. Bild 5 und 6). Berücksichtigt man den Elutionsschwanz (vergl. Bild 12), so wird der Trennfaktor durch das Flächenstück  $F_3$  unter der Exponentialfunktion vernachlässigbar wenig beeinflusst.

Dies gilt unter der Voraussetzung, daß  $t_0 = t_3$  ist und die im Elutionsschwanz enthaltene Gasmenge klein gegen die gesamte Gasmenge ist.

Dagegen wird der Trennfaktor  $D_2$  durch den Elutionsschwanz wesentlich beeinflußt. In den Grenzen  $t_3$  bis  $t_4$  ist das Flächenstück  $F_3$  groß gegen das bei einer Gauss - Verteilung erwartete Flächenstück  $F_1$ . Der nach Gleichung 22 zu erwartende Trennfaktor  $D_2$  ist deshalb für das Flächenstück  $F_3$  zu korrigieren. Für den korrigierten Trennfaktor  $D_{2\text{korr.}}$  wurde folgende Gleichung abgeleitet:

$$\begin{aligned}
 D_{2\text{korr.}} &= \frac{F_2}{F_1 + F_3} = \frac{\frac{i_2}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} \int_{t_3}^{t_4} e^{-\frac{(t_m - t)^2}{2\sigma_2^2}} dt}{\frac{i_1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} \int_{t_3}^{t_4} e^{-\frac{(t_m - t)^2}{2\sigma_1^2}} dt + \frac{x_m \sigma_1 \sqrt{2\pi}}{20} \int_{t_3}^{t_4} e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} dt} \\
 &= \frac{i_2 (Y_2(t_4) - Y_2(t_3))}{i_1 (Y_1(t_3) - Y_1(t_4)) + \frac{i_1 T_{1/2}}{20 \ln 2} (Y_3(t_3) - Y_3(t_4))} \quad (28)
 \end{aligned}$$



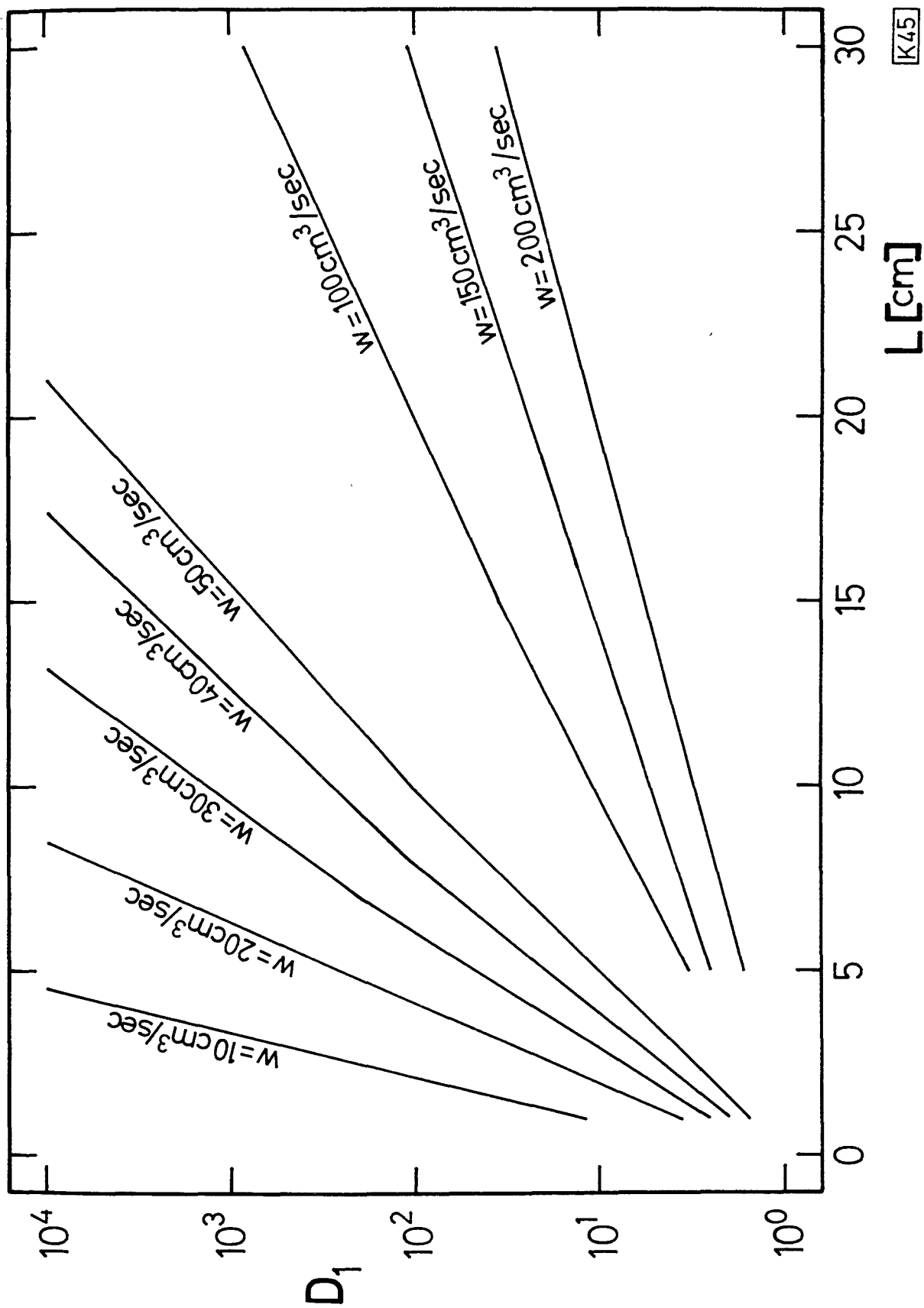


Bild 14: Trennfaktoren  $D_1$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ \text{C}$ . Ausbeute  $Y_{\text{Kr}} = 25\%$  [K45]

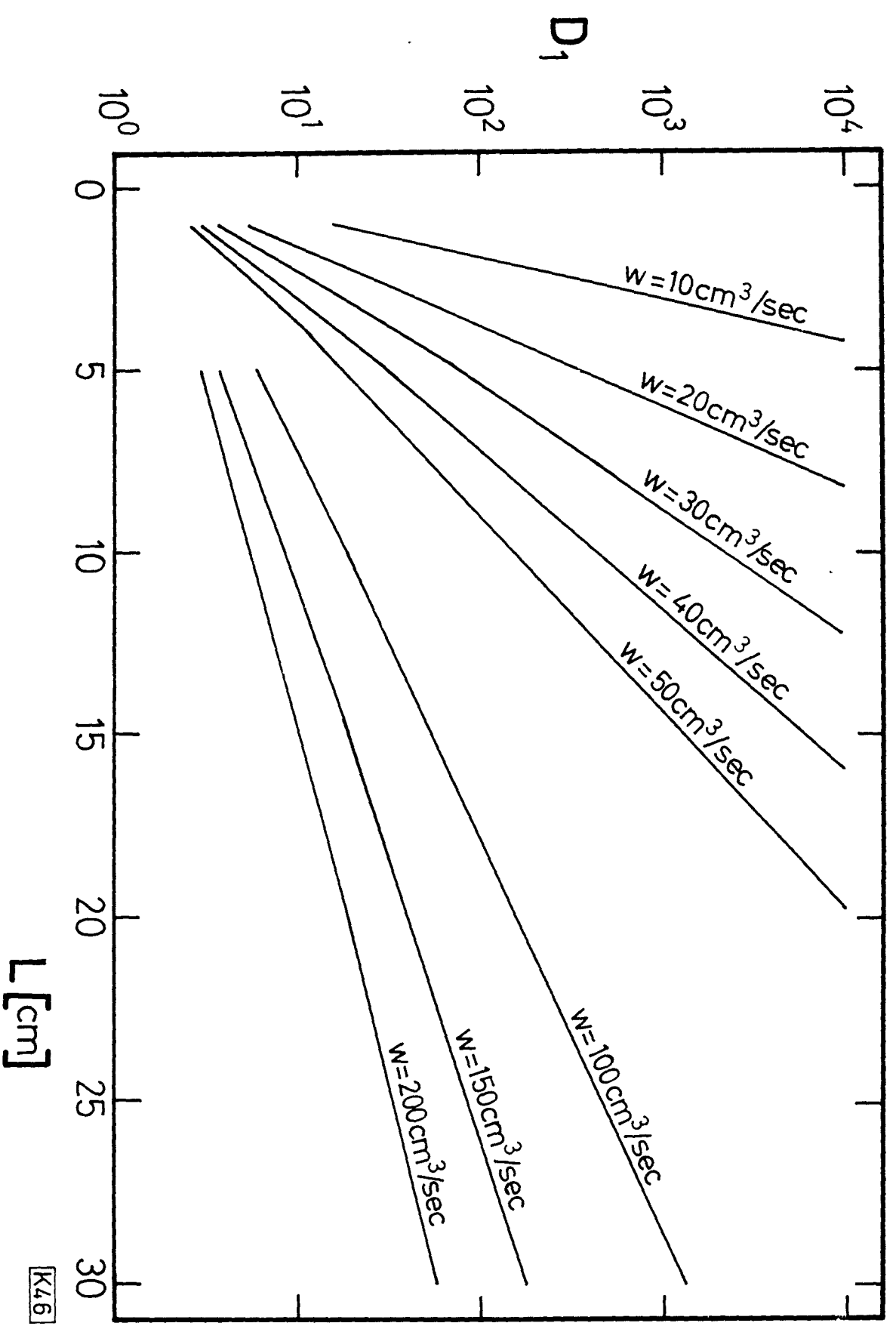
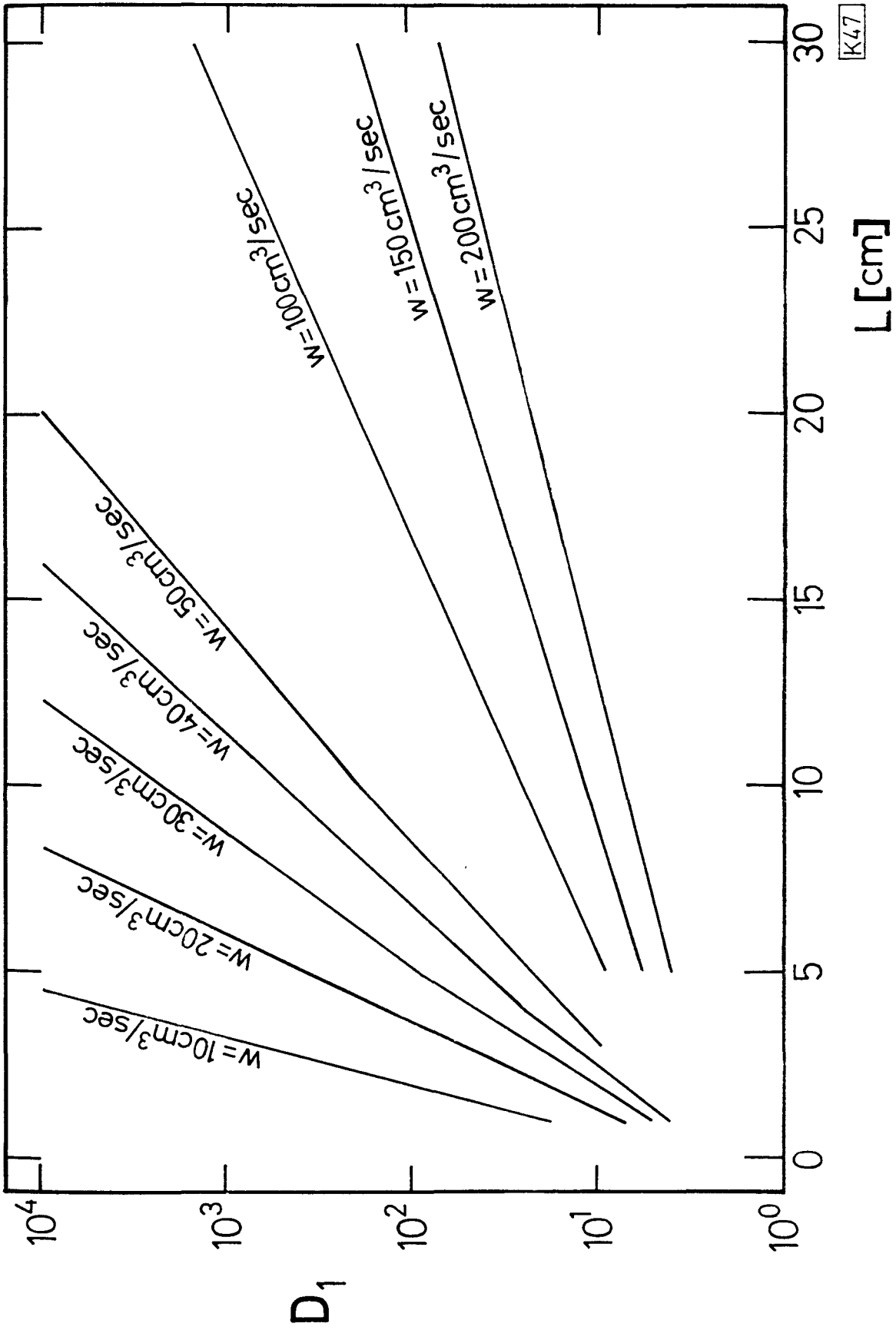


Bild 15: Trennfaktoren  $D_1$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei 20 °C. Ausbeute  $Y_{Kr} = 50 \%$

[K46]



K47

Bild 16: Trennfaktoren  $D_1$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$ . Ausbeute  $Y_{\text{Kr}} = 75\%$

### 3.7.1. Trennfaktor $D_1$

Die Trennfaktoren  $D_1$  wurden für verschiedene Ausbeuten  $Y_{Kr}$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases nach Gleichung 15 und 21 berechnet. Die Werte für  $H_{Kr}$  wurden aus den in Bild 7 gezeigten Kurven ( Van Deemter Kurven) abgelesen.

Bild 14 zeigt die Trennfaktoren  $D_1$  für eine Ausbeute  $Y_{Kr} = 25\%$ , Bild 15 für eine Ausbeute  $Y_{Kr} = 50\%$  und Bild 16 für eine Ausbeute  $Y_{Kr} = 75\%$ . Der Zeitpunkt  $t_3$  der Abtrennung (vergl. Bild 5) fällt für  $Y_{Kr} = 50\%$  mit  $t_{m_{Kr}}$  zusammen. Für  $Y_{Kr} = 25\%$  liegt  $t_3$  um das Zeitintervall  $a$  (gegeben durch Gleichung 17) vor dem Konzentrationsmaximum, für  $Y_{Kr} = 75\%$  um das Zeitintervall  $a$  nach dem Konzentrationsmaximum. Die Größe  $a$  ist als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  in Bild 17 dargestellt. Alle Diagramme in diesem Abschnitt gelten für  $20^\circ C$  und ein Verhältnis  $i_{Kr}/i_{Xe} = 1$ .

### 3.7.2. Trennfaktor $D_2$

In Bild 18 sind die Trennfaktoren  $D_2$  als eine Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  dargestellt. Diese Werte wurden nach Gleichung 22 und 25 für eine Ausbeute  $Y_{Xe} = 50\%$  berechnet. Die erforderlichen Werte für  $H_{Xe}$  sind aus Bild 8 entnommen. Die Trennfaktoren  $D_2$  gelten dann, wenn durch geeignete experimentelle Maßnahmen (tailing reducer) die Bildung des Elutionsschwanzes verhindert werden kann.

Berücksichtigt man den Elutionsschwanz, so ergeben sich die in Bild 19 gezeigten Werte für die korrigierten Trennfaktoren  $D_2^{kor}$ . Die Berechnung erfolgte nach Gleichung 28 für eine Ausbeute  $Y_{Xe} = 50\%^{kor}$  mit Hilfe der Halbwertszeiten  $T_{1/2}$  des Abfalls der Austrittskonzentration.

Das Zeitintervall  $t_3$  bis  $t_4$  (vergl. Bild 6) wird durch die Größe  $b$  (gegeben nach Gleichung 18) bestimmt. In Bild 20 ist die Größe  $b$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  dargestellt. Alle Diagramme in diesem Abschnitt gelten für  $20^\circ C$  und ein Verhältnis  $i_{Xe}/i_{Kr} = 1$ .

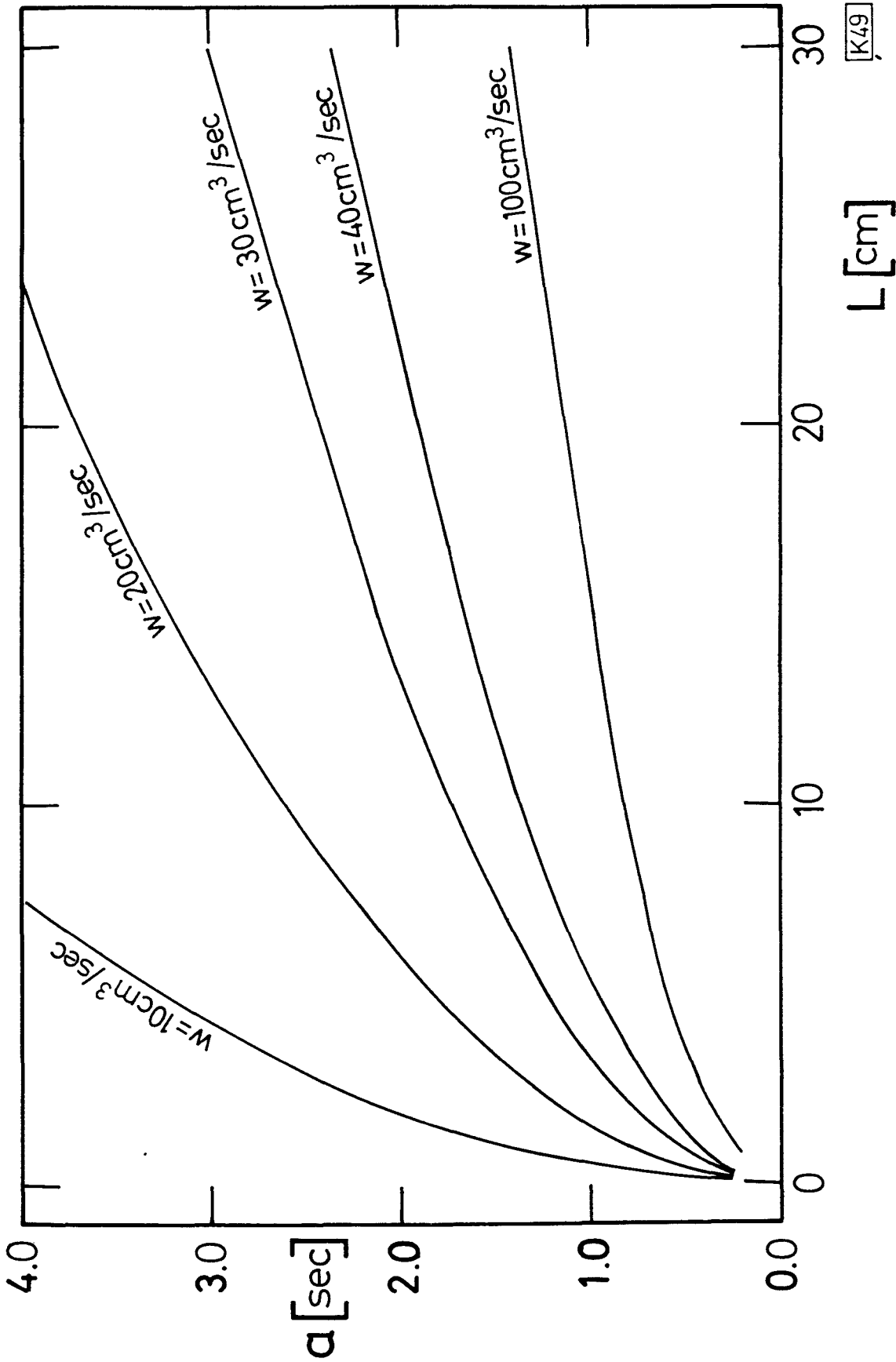


Bild 17: Zeitintervall  $a$  vor oder nach dem Konzentrationsmaximum  $t_{m\text{Kr}}$  des Kryptons für  $Y_{\text{Kr}} = 25\%$  bzw.  $Y_{\text{Kr}} = 75\%$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$

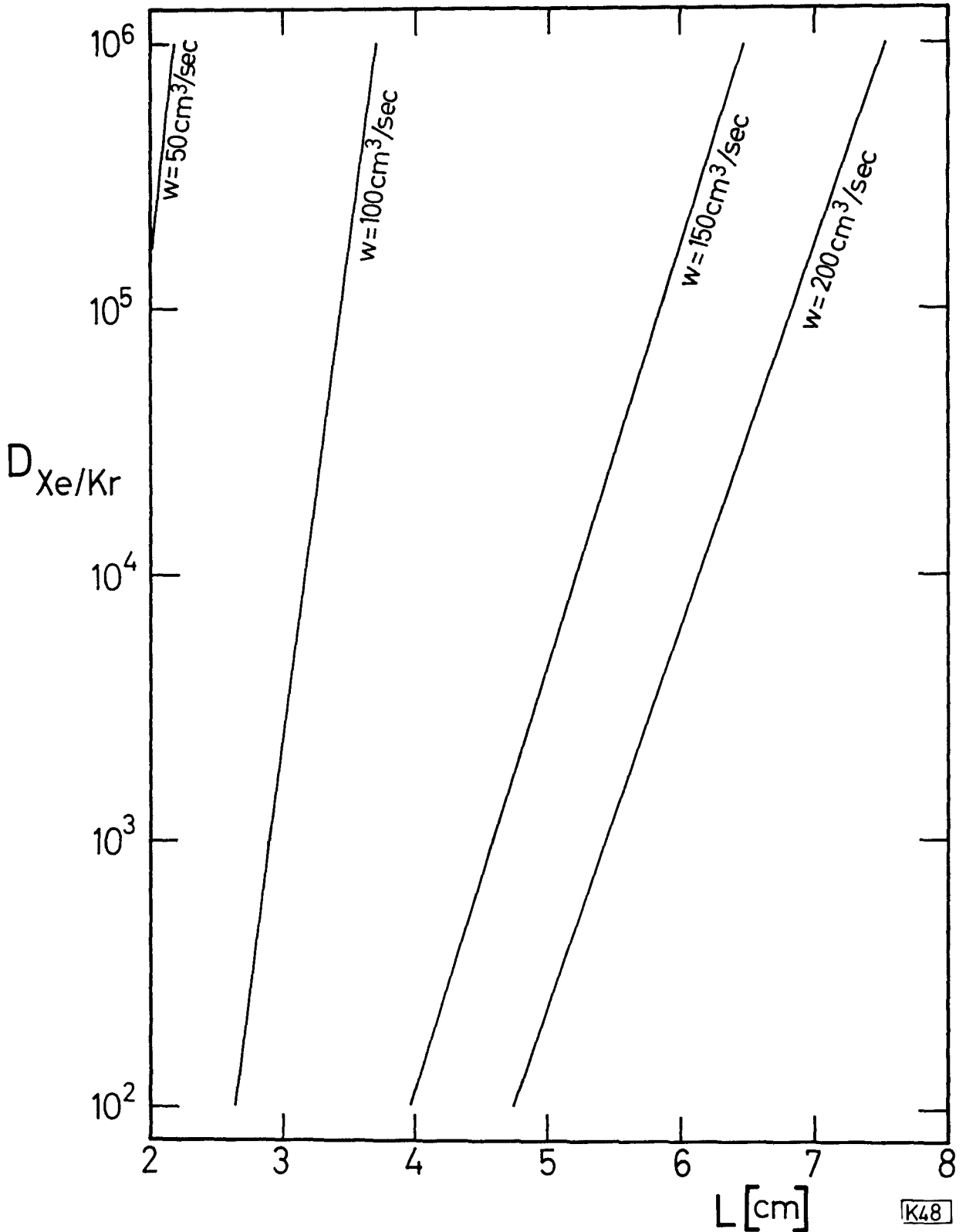


Bild 18: Trennfaktoren  $D_2$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ C$ .

Ausbeute  $Y_{Xe} = 50 \%$

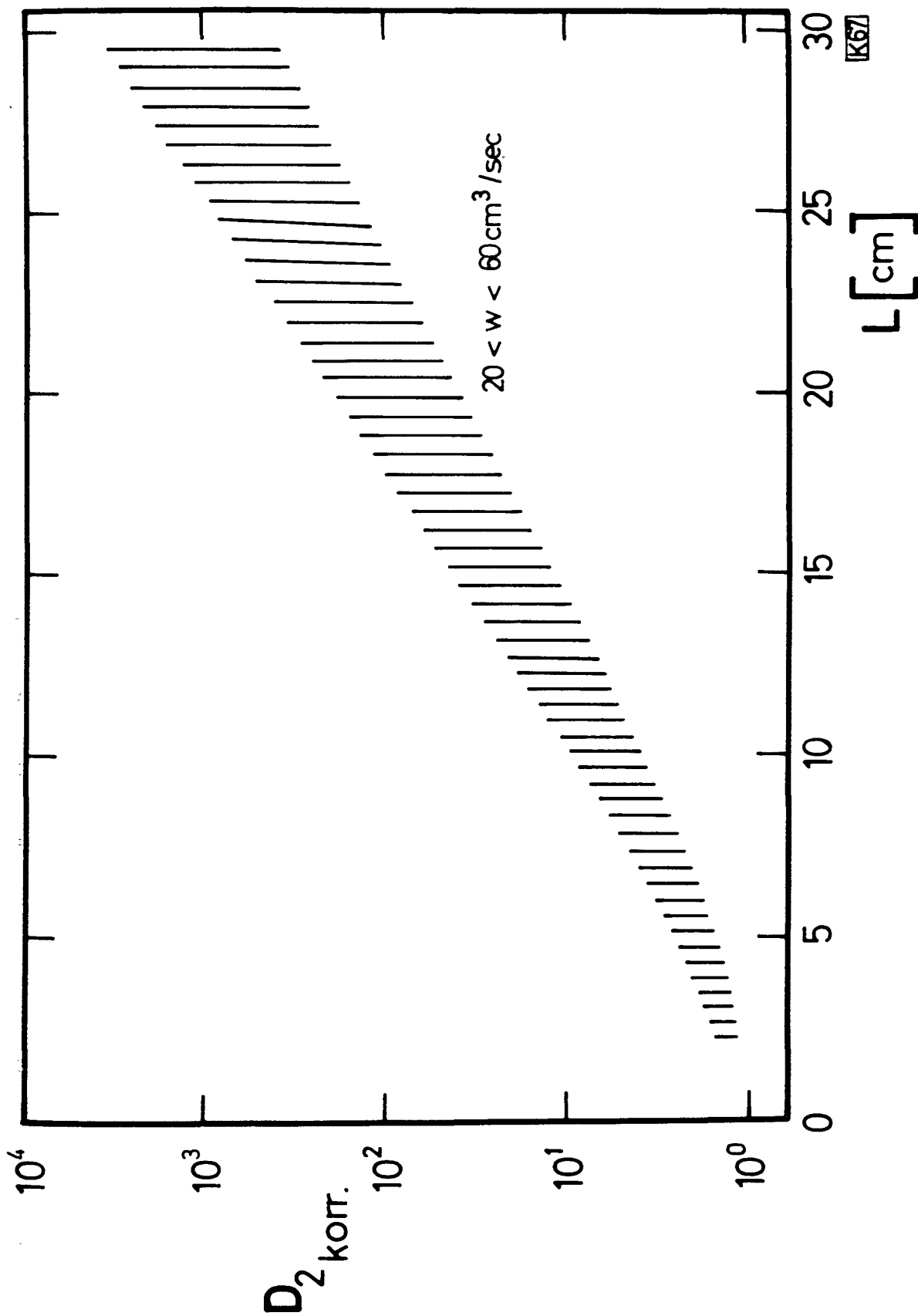


Bild 19: Korrigierte Trennfaktoren  $D_{2 \text{ korr.}}$  als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ \text{C}$ . Ausbeute  $Y_{\text{Xe}} = 50 \%$

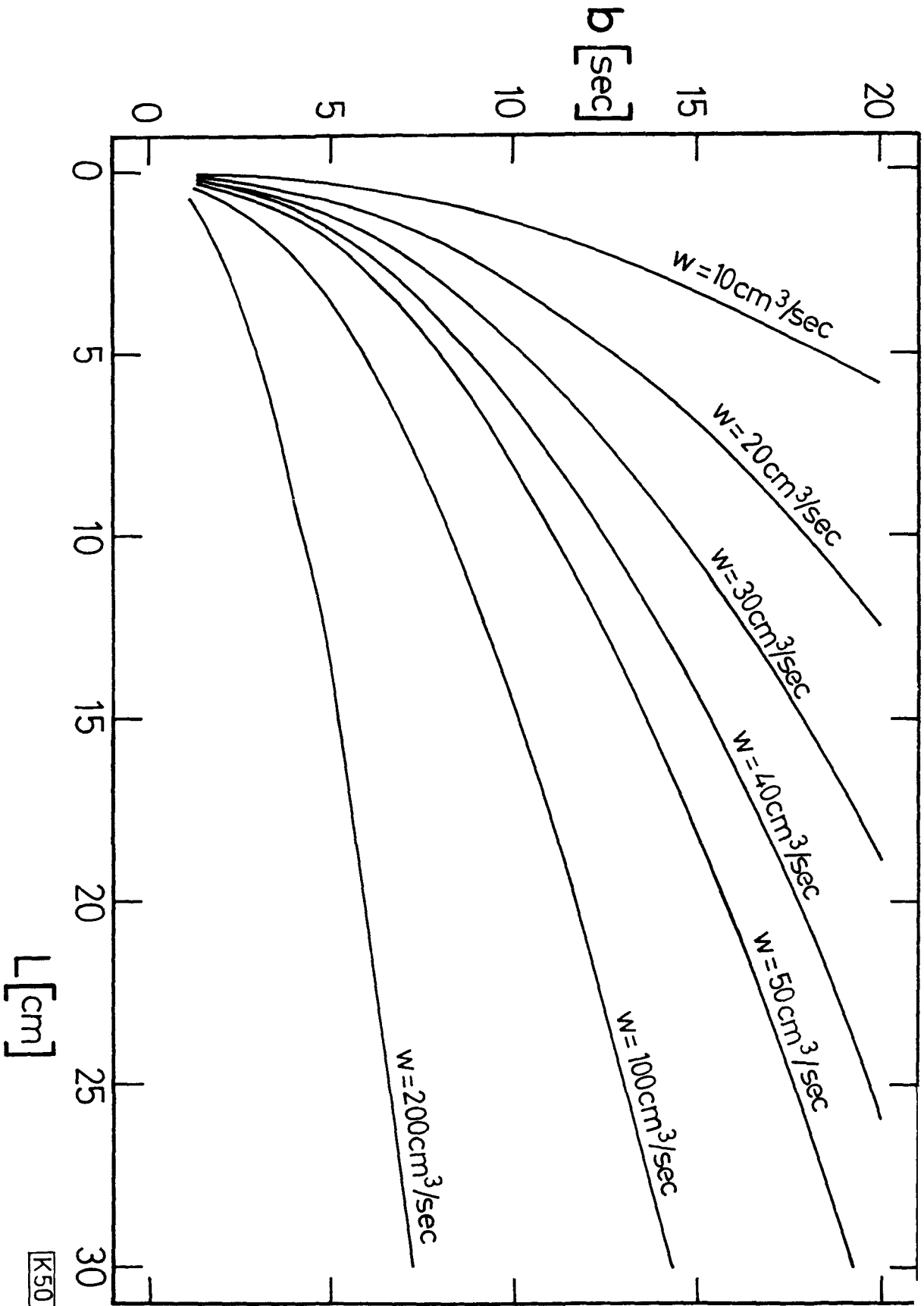


Bild 20: Zeitintervall  $b$  vor und nach dem Konzentrationsmaximum  $t_{mX_e}$  des Xenons für  $Y_{X_e} = 50$  % als Funktion der Säulenlänge  $L$  für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten  $w$  des Trägergases bei  $20^\circ\text{C}$

[K50]



#### 4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die in Abschnitt 3 aufgeführten Ergebnisse geben die Versuchsbedingungen für einen weiten Bereich der Xenon-Krypton-Trennung wieder. Schnelle Trennungen können bis in den Bereich von wenigen Sekunden mit hohem Trennfaktor durchgeführt werden. Die optimalen Versuchsbedingungen sind aus den gegebenen Diagrammen für jedes spezielle Trennproblem ablesbar. Gemessene und berechnete Werte stimmen gut überein. Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß das in Abschnitt 2.1. aufgeführte Gleichungssystem voll anwendbar ist. Man kann nunmehr die Parameter durch wenige gezielte Messungen bestimmen und die Versuchsbedingungen für eine bestimmte Aufgabenstellung berechnen.

#### 5. Experimentelle Durchführung

##### 5.1. Radioaktive Markierung

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit radioaktiven Edelgasen durchgeführt. Das verwendete Krypton war mit Kr - 85 ( $T_{1/2} = 10.3 \text{ a}$ ), das Xenon mit Xe-133 ( $T_{1/2} = 5.27 \text{ d}$ ) markiert. Zur Korrektur der Aktivitätsmessung diente ein Präparat von Tl-204 ( $T_{1/2} = 3.56 \text{ a}$ ) als Standard. Die Messanordnung bestand aus einem Plastik - Szintillator und einem handelsüblichen Zählgerät.

##### 5.2. Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Kr und Xe an Aktivkohle

Zur Ermittlung der Konstanten  $n_m$  und B in der Langmuir'schen Adsorptionsisotherme nach Gleichung 4 muß die pro Gramm Adsorbens adsorbierte Gasmenge  $n_K$  Mol/g und der über dem Adsorbens sich bei der Adsorptionstemperatur  $T_{ads}$  einstellende Gleichgewichtsdruck  $p_x$  Dyn/cm<sup>2</sup> bestimmt werden. Die zur Durchführung dieser Untersuchungen verwendete Versuchsanordnung ist in den Bildern 21 und 22 dargestellt. Der in Bild 21 gezeigte Teil der Apparatur diente zum Markieren, Dosieren, Aufbewahren und Einschleußen der Gase. In Bild 22 ist die eigentliche Meßanordnung dargestellt. Der Szintillationszähler (Nr. 22) dient zur Ermittlung der Impulsrate  $A_g$ , der in Raum 16 (Volumen  $v_s$ ) enthaltenen Gasmenge. Die Impulsrate  $A_g$  Imp./min ist dem Gleichgewichtsdruck  $p_x$  proportional. Somit gilt:

$$p_x = A_g \frac{R T_{ads}}{p_o v_s} \text{ Dyn/cm}^2 \quad (29)$$

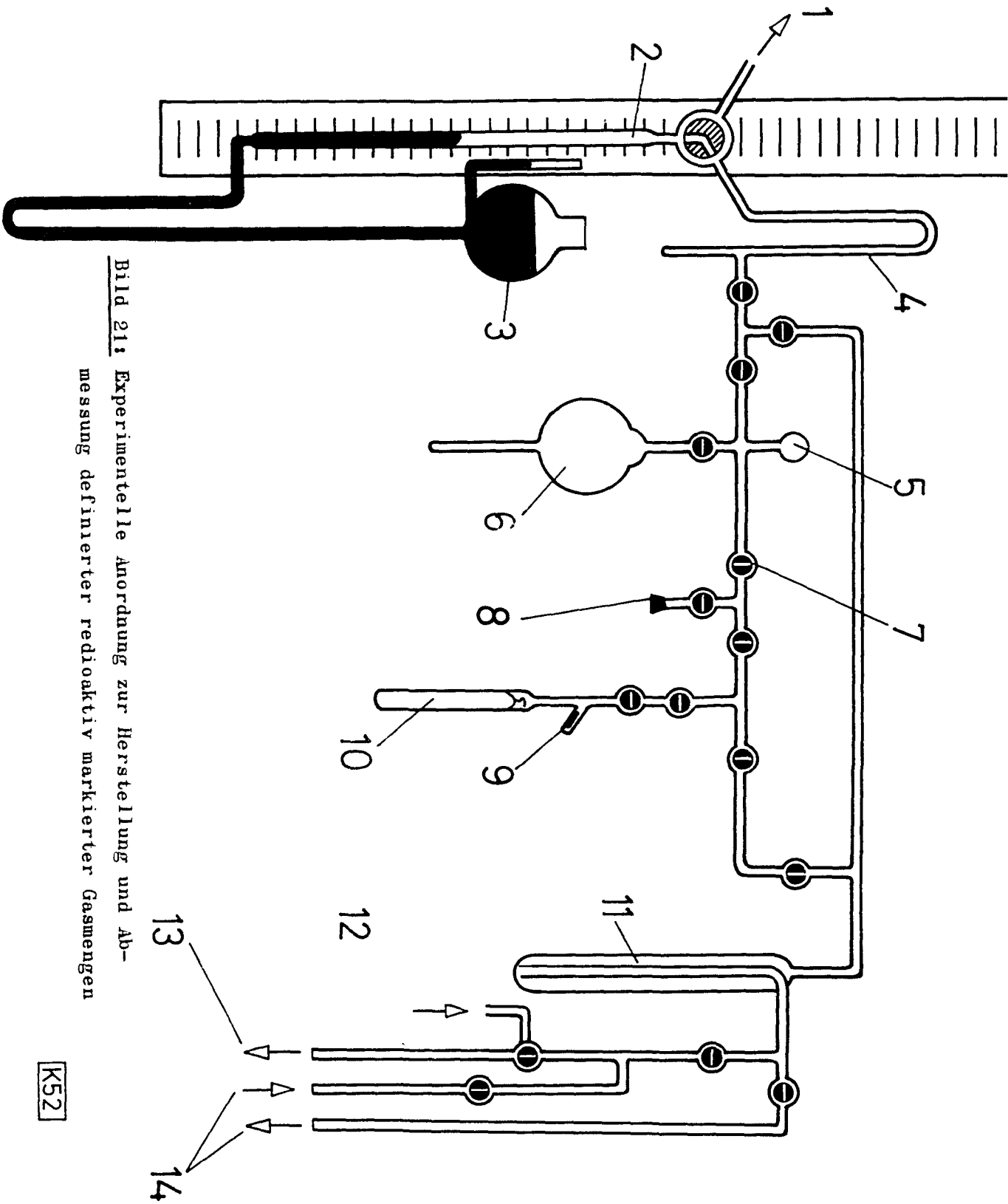
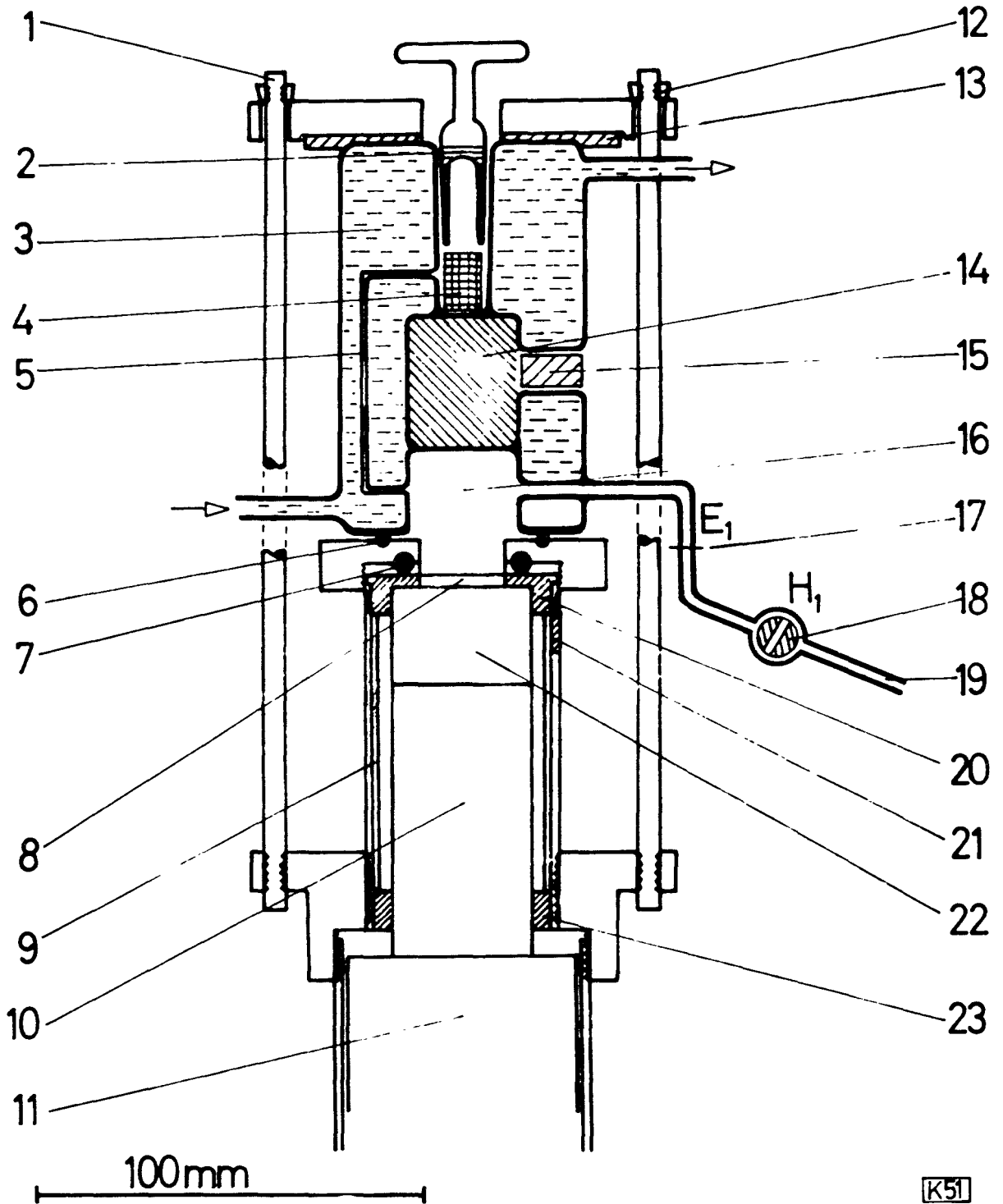


Bild 21: Experimentelle Anordnung zur Herstellung und Abmessung definerter radioaktiv markierter Gas Mengen

K52

Zeichenerklärung für Bild 21:

- 1 Zuleitung in die Messanordnung
- 2 Gasbürette
- 3 Quecksilberniveaugefäß
- 4 Steigrohr
- 5 NS 14.5 für Manometer
- 6 Gasvorrat
- 7 Hochvakuum - Saughähne 1.5 mm
- 8 NS 10.5 - Hülse für Anschlüsse
- 9 Fallgewicht aus Eisen
- 10 Markierungsanlage ( radioaktiv )
- 11 Kühlfalle
- 12 Belüftung
- 13 Anschluß der Vorpumpe
- 14 Anschluß der Quecksilberdiffusionspumpe



**Bild 22:** Experimentelle Anordnung zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen mit Hilfe radioaktiv markierter Gase

Zeichenerklärung für Bild 22:

- 1 Gewindestange
- 2 NS 14.5
- 3 Kühlmittel
- 4 Adsorbens
- 5 Verbindungskapillare
- 6 Dichtring
- 7 Dichtring
- 8 Aluminiumfolie 0.1 mm
- 9 Aluminiumreflektor
- 10 Lichtleiter aus Plexoglas
- 11 Photomultiplier
- 12 Schraubmutter
- 13 Schaumgummipolster
- 14 Bleigranalien
- 15 Gummiverschluß
- 16 Gasmesskammer
- 17 Eichmarke  $E_1$
- 18 Hochvakuumsaughahn 1.5 mm  $H_1$
- 19 Zuleitung
- 20 Lager für den Plastik - Szintillator aus Kunststoff
- 21 Schlitz zum Einsetzen des Standards
- 22 Plastik - Szintillator
- 23 Halterung des Lichtleiters aus Kunststoff

Es bedeuten  $J'_0$  die in der verwendeten Versuchsanordnung gemessene spezifische Impulsrate Imp./min x Mol des markierten Versuchsgases. Die an a Gramm Adsorbens adsorbierte Gasmenge  $n_K'$  ergibt sich aus der Differenz von eingeschleufter Gasmenge  $n_0$  und der im Gasraum vorhandenen Gasmenge  $n_g$ . Die Gasmenge  $n_g$  ist der gemessenen Impulsrate  $A_g$  proportional. Es gilt :

$$n_K' = \frac{n_K'}{a} = \frac{n_0 - n_g}{a} = \frac{n_0}{a} - \frac{A_g}{a} \quad \text{Mol/g} \quad (30)$$

Die in der Gasbürette abgemessene Gasmenge  $n_0$  wurde mit Quecksilber durch Heben eines Niveaugefäßes quantitativ in die Meßanordnung (Bild 22) überführt. Der Quecksilbermeniskus war nach Schließen des Hahnes  $H_1$  auf die Eichmarke  $E_1$  fixiert. Die Konstanz der Adsorptionstemperatur  $T_{ads}$  war durch einen Thermostaten mit  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  gewährleistet. Alle Volumina der Apparatur wurden mit Luft ausgemessen oder vor Einbau bestimmter Teile durch Außgießen mit Quecksilber und anschließender Wägung bestimmt.

### 5.3. Bestimmung weiterer Kohleparameter

Die verwendete Aktivkohle wurde mit einem Siebsatz DIN 4188 klassifiziert und die Fraktion mit den Teilchendurchmessern von 0.400 bis 0.315 mm zur Untersuchung verwendet.

Zur Bestimmung des Porenvolumens  $V_F$  pro g Adsorbens wurde das Volumen  $v_1$  von g Gramm Aktivkohle mittels der Heliummethode ausgemessen. Unter der Annahme, daß bei diesem Verfahren alle Poren mit He ausgefüllt werden, ergibt sich  $V_F$  zu :

$$V_F = \frac{1}{\rho_F} - \frac{v_1}{g} \quad \text{cm}^3/\text{g} \quad (31)$$

Die Größen weiterer Kohleparameter wurden nach folgenden Gleichungen berechnet :

$$\mathcal{E} = \frac{\text{Inneres Vol. d. Füllg.}}{\text{Vol. d. leeren Säule}} = \frac{V_F r_s^2 \bar{\Pi} L \rho_F}{r_s^2 \bar{\Pi} L \rho_F} \quad (32)$$

Das freie Volumen pro cm Säulenlänge = freier Querschnitt  $s$  der Säule:

$$s = \frac{V_F m}{L} = \frac{V_F r_s^2 \bar{\eta} \rho_F L}{L} = \epsilon \bar{\eta} r_s^2 \text{ cm}^2 \quad (33)$$

Die Menge Adsorbens  $m$  pro cm Säulenlänge:

$$m = r_s^2 \bar{\eta} \rho_F \quad \text{g/cm} \quad (34)$$

#### 5.4. Bestimmung der Durchgangszeiten von Krypton und Xenon

Zur Bestimmung der Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima von Krypton und Xenon am Ende einer chromatographischen Säule wurde die in Bild 23 gezeigte Apparatur benutzt. Als Säule diente ein mit einem Wärmemantel umgebenes Glasrohr von 1.0cm Durchmesser. Die Länge der Füllung betrug 10 cm. Als Füllmaterial wurde die in Abschnitt 3.1. beschriebene Aktivkohle verwendet. Der Stickstoff (Trägergas) wurde in einer 25 m langen Kupferspirale im Thermostaten auf die Temperatur der Säule gebracht. Die Strömungsgeschwindigkeit  $w$  wurde mit einem Schwebegelströmungsmesser bestimmt. Vor und hinter der Säule befand sich je ein Manometer zur Messung des Druckgefälles. Zur Probenaufgabe wurde die unmittelbar vor der Säulenfüllung gelagerte Glasampulle mit einem Fallgewicht zertrümmert. Als Registriergerät für die Austrittskonzentration der radioaktiv markierten Gase diente eine Zählordnung, bestehend aus Plastiksintillator, Photomultiplier und Ratemeter. Die Anzeige des Ratemeters wurde auf einen Oszillographenschirm übertragen und der zeitliche Verlauf der Elutionswelle am Ende der Säule mit einer Polaroidkamera photographiert. Der Trigger des Oszillographen und die Auslösevorrichtung für das Fallgewicht waren miteinander gekoppelt, sodaß der Start des Bildpunktes auf dem Oszillographenschirm zur Zeit der Probenaufgabe erfolgte. Die Bilder 24 und 25 zeigen typische Elutionswellen für Krypton und Xenon.

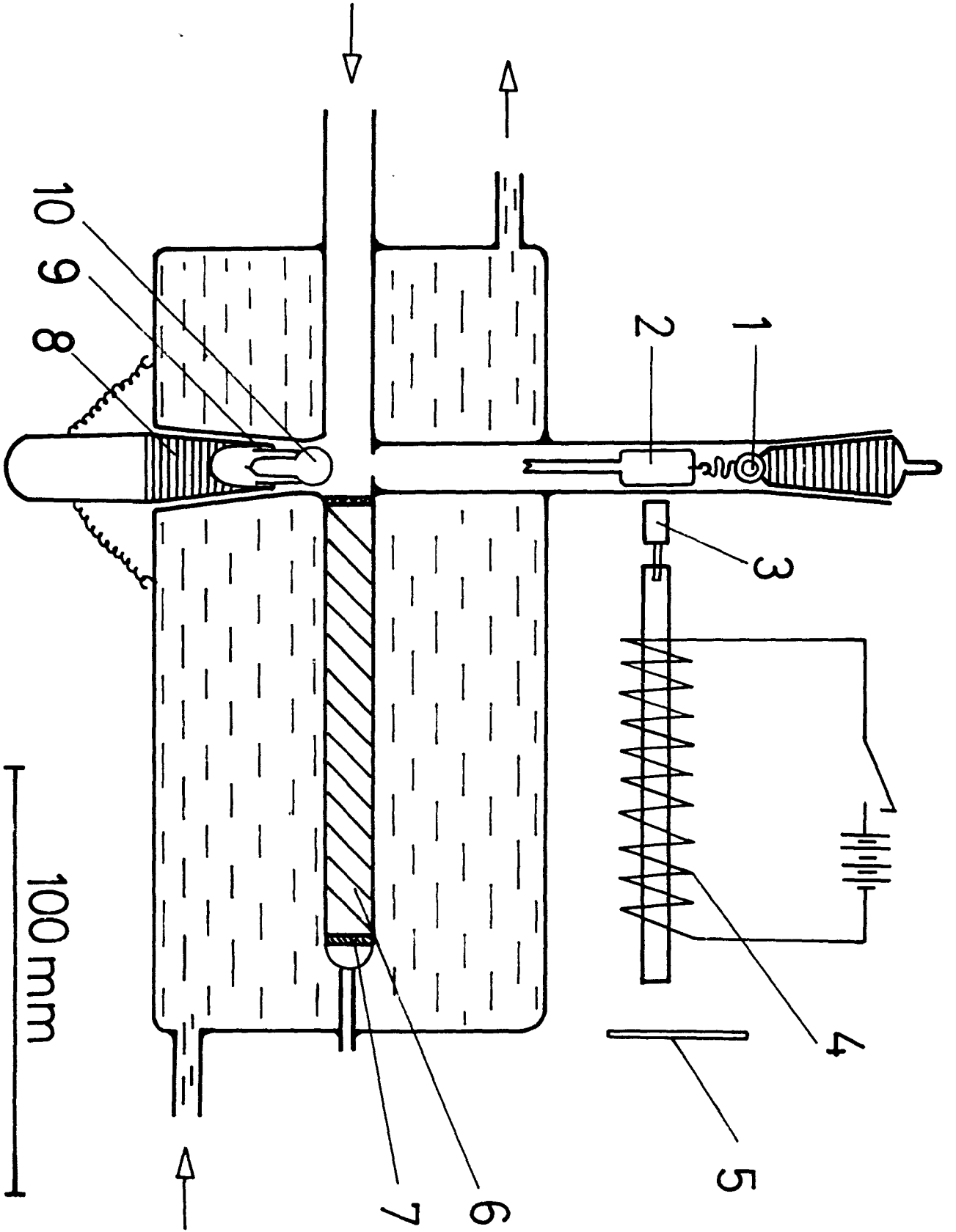


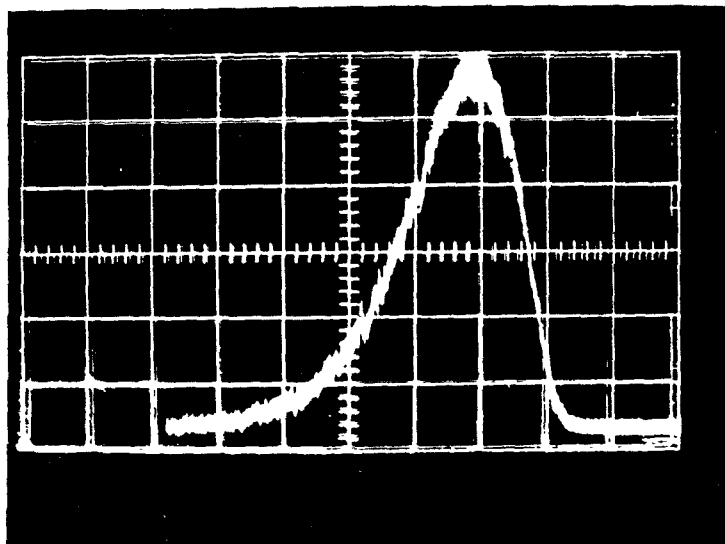
Bild 23: Experimentelle Anordnung zur Bestimmung der Durchgangszeiten von Krypton und Xenon durch eine chromatographische Säule

K53



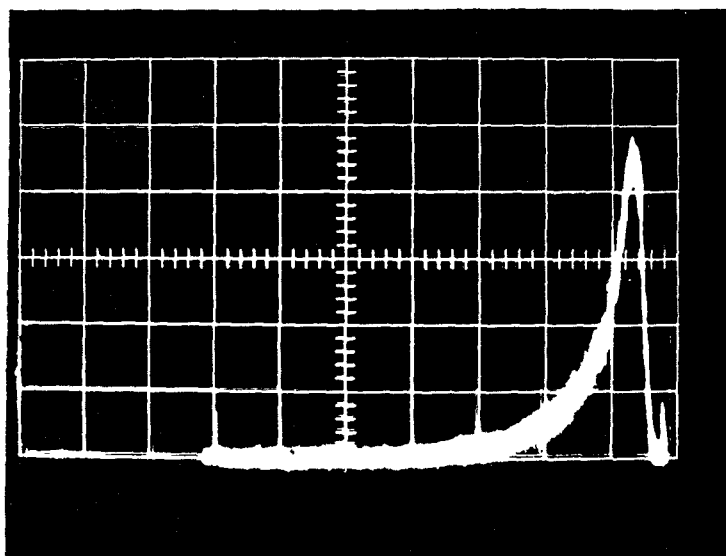
Zeichenerklärung zu Bild 23:

- 1 NS 14.5 mit Befestigung für das Fallgewicht
- 2 Fallgewicht aus Eisen mit Bleikern
- 3 Stabmagnet zum Halten des Fallgewichtes
- 4 Elektromagnet zum Auslösen des Fallgewichtes
- 5 Kontakt aus Kupferblech zur Auslösung des Bildpunktes auf dem Oszillographenbildschirm
- 6 Aktivkohlefüllung
- 7 Quarzwolle
- 8 NS 14.5
- 9 Metallschneide
- 10 Ampulle mit markiertem Versuchsgas



K69

Bild 24: Elutionswelle von Xenon ; Säulenlänge 10 cm ;  $w = 46.5 \text{ cm}^3/\text{sec}$   
 $T_{\text{ads}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t_{m_{\text{Xe}}} = 61.0 \text{ sec}$  ; 1 Skt. = 20 sec



K68

Bild 25: Elutionswelle von Krypton ; Säulenlänge 10 cm ;  $w = 46.5 \text{ cm}^3/\text{sec}$   
 $T_{\text{ads}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $t_{m_{\text{Kr}}} = 7.5 \text{ sec}$  ; 1 Skt. = 10 sec

### 5.5. Bestimmung der Höhe H eines theoretischen Bodens

Die Auswertung der photographierten Elutionswellen ergab die Abhängigkeit

- a) der Erscheinungszeiten der Peakmaxima,
- b) die Halbwertsbreiten (  $= 2.35 \sigma$  ) der Verteilungen von der Strömungsgeschwindigkeit  $w$ .

Aus den Halbwertsbreiten wurden nach Gleichung 12 und 13 die Van Deemter Kurven ermittelt.

## 6. Bestimmung einiger Zerfallsdaten von Krypton-90

Die bis jetzt bekannten Energien der beim Zerfall des Kr -90 emittierten  $\gamma$ -Quanten und deren relative Intensitäten sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die ausführliche Arbeit von R. H. Goodman, J. E. Kitching und M.W. Johns<sup>34)</sup> wurde während der Durchführung dieser Arbeit veröffentlicht.

### 6.1. Herstellung von Krypton - 90

Krypton - 90 entsteht, wie in der Einleitung bereits erwähnt, neben anderen Spaltprodukten bei der Bestrahlung von U - 235 mit thermischen Neutronen. Die Bestrahlungsdaten müssen so gewählt werden, daß

- a) hauptsächlich kurzlebige Spaltgase entstehen und
- b) die Intensität für spektroskopische Untersuchungen ausreicht.

Bild 26 zeigt in zwei Ausschnitten der Nuklidkarte<sup>35)</sup> die bei der Kernspaltung gebildeten Isotope der Edelgase. Bei der Bestrahlung von U-235 mit thermischen Neutronen bilden sich alle Kryptonisotope mit  $A \geq 85$ . Durch kurze Bestrahlungszeiten wird der auf die Kryptonisotope mit  $A \leq 89$  zurückzuführende Untergrund und durch eine Wartezeit nach der Bestrahlung der auf die Kryptonisotope mit  $A \geq 91$  entstehende Untergrund klein gehalten. In Bild 27 ist der Aktivitätsanstieg während der Bestrahlung sowie der Aktivitätsabfall während der Wartezeit für einige Kryptonisotope unter Berücksichtigung der Bildungswahrscheinlichkeiten aufgetragen. Aus dem Verlauf dieser Kurven ergab sich eine optimale Bestrahlzeit von 20 Sekunden und eine günstige Wartezeit von 8 Sekunden. Um eine für die spektroskopischen Untersuchungen ausreichende Aktivität zu erhalten, war der Einsatz von  $\leq 20$  mg Uranylнитrat erforderlich.

Bei den Bestrahlungen wurde das Uranylнитrat in einer evakuierten Kapsel mit einer pneumatischen Anlage zum Bestrahlungsort im Zentrum des Reaktors transportiert und nach einer vorgegebenen Bestrahlungszeit in eine Entladestation geschossen. In der Kapsel erfolgte bereits während der Bestrahlung und des Transportes die Trennung in feste und gasförmige Spaltprodukte, indem diese in einen dafür vorgesehenen evakuierten Raum emanieren. Dieser Raum wurde in der Entladestation geöffnet und die Spaltgase zur weiteren Trennung in Krypton und Xenon auf eine chromatographische Säule gegeben. Die eigentliche Messung des Kryptons mußte wegen der starken Strahlung der hochaktiven Rohrpостkapsel und der darin enthaltenen Spaltprodukte so weit als möglich von der Entladestation getrennt werden. Zusätzlich wurde der  $\gamma$ -Untergrund durch eine Abschirmung aus Blei und Beton reduziert.

Cs 138 32 m $\beta^-$ 3,40 $\gamma$ 1,43; 1,01, 0,46, 2,21.	Cs 139 9,5 m $\beta^-$ 4,3, :	Cs 140 66 s $\beta^-$ $\gamma$ 0,59	Cs 141 kurz $\beta^-$	Cs 142 ~ 1 m $\beta^-$	Cs 143 kurz $\beta^-$
Xe 137 3,9 m $\beta^-$ 3,5 $\gamma$ 0,27, 0,45	Xe 138 17 m $\beta^-$ 2,4 $\gamma$ 0,42, 0,51, 1,78, 2,0	Xe 139 41 s $\beta^-$ $\gamma$ 0,90-0,52	Xe 140 16 s $\beta^-$	Xe 141 1,7 s $\beta^-$	Xe 142 ~ 1,5 s $\beta^-$
J 136 83 s $\beta^-$ 4,2, 7,0, 5,6, 2,7 $\gamma$ 1,32, 0,40 0,27.	J 137 24 s $\beta^-$ n	J 138 6 s $\beta^-$ n	J 139 2,7 s $\beta^-$ n		

5,9

5,8      6,4      6,4      5,8

Sr 90 28 a $\beta^-$ 0,54, nicht zu $\gamma$ 90 m kein $\gamma$ $\alpha$ 1,0	Sr 91 9,7 h $\beta^-$ 1,09, 1,36, 2,67, $\gamma$ 1,02, 0,75.	Sr 92 2,7 h $\beta^-$ 0,54, 1,5 $\gamma$ 1,37.	Sr 93 7,5 m $\beta^-$ $\gamma$ 0,15 - 0,9	Sr 94 1,3 m $\beta^-$	Sr 95 0,8 m $\beta^-$
Rb 89 15 m $\beta^-$ 3,9, 2,8, $\gamma$ 1,05, 1,26.	Rb 90 2,9 m $\beta^-$ 1,2 - 6,59 $\gamma$ 0,53 - 5,23	Rb 91 1,7 m   14 m $\beta^-$ 4,6, $\gamma$ 0,10 $\beta^-$ 3,0, $\gamma$	Rb 92 5,3 s $\beta^-$	Rb 93 5,6 s $\beta^-$	Rb 94 2,9 s $\beta^-$
Kr 88 2,8 h $\beta^-$ 0,52, 2,7, $\gamma$ 0,19, 2,40, 0,85, .	Kr 89 3,2 m $\beta^-$ 3,9, 2,0, $\gamma$ 0,21, 0,45, 0,60.	Kr 90 33 s $\beta^-$ 3,2, $\gamma$ 0,24, 0,55, 1,13, 1,53	Kr 91 10 s $\beta^-$ 3,6	Kr 92 3 s $\beta^-$	Kr 93 2,0 s $\beta^-$
Br 87 54,5 s $\beta^-$ 2,6, 8,0 $\gamma$ 5,4, n	Br 88 16 s $\beta^-$ n	Br 89 4,5 s $\beta^-$ n	Br 90 1,6 s $\beta^-$ n		

6,0      6,4

5,8

**K59**

Bild 26: Anordnung der Xenonisotope mit  $A \geq 137$  und Kryptonisotope mit  $A \geq 88$  nebst ihrer Nachbarnuklide in der Nuklidkarte

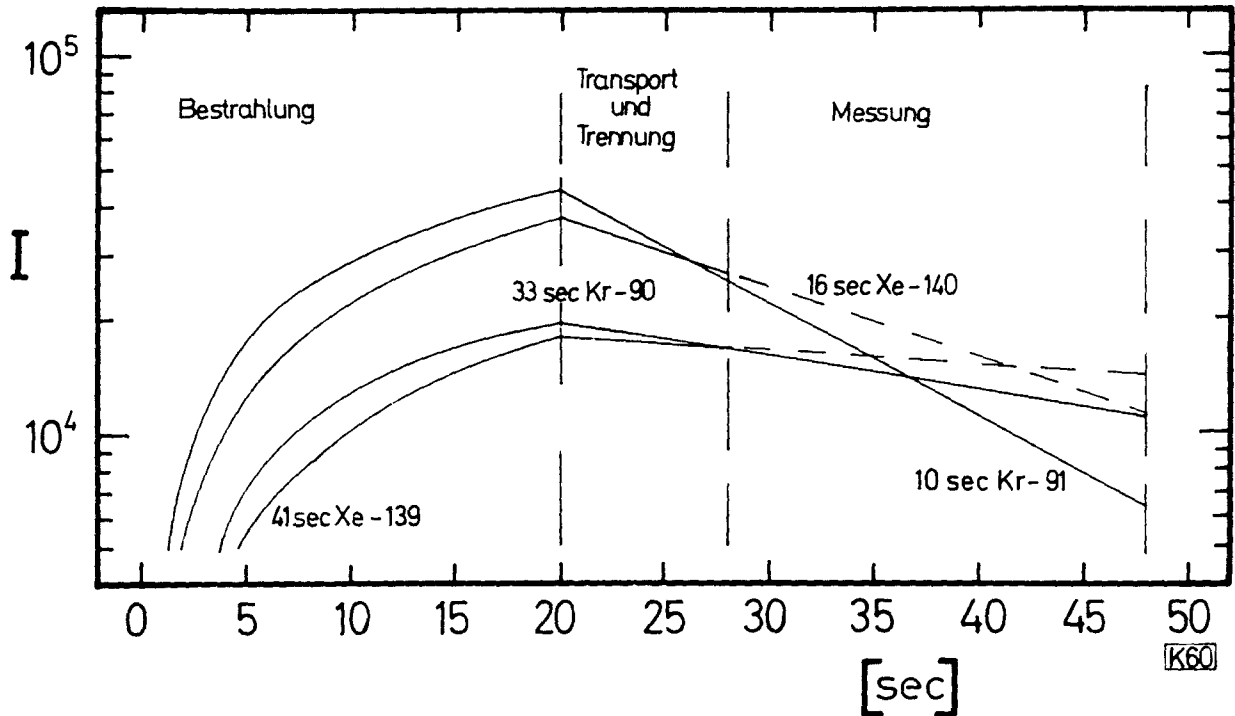


Bild 27: Anwachsen der Aktivitäten des Xe-139, Xe-140, Kr-90 und Kr-91 während der Bestrahlung von U-235 mit thermischen Neutronen und Abfall der gebildeten Aktivitäten nach Bestrahlungsende

## 6.2. Energiebestimmung der bei dem Zerfall von Kr-90 emittierten $\gamma$ -Quanten

Für die Auswertung des  $\gamma$ -Spektrums von Kr-90 wurde das Subtraktionsverfahren<sup>36,37)</sup> angewandt. Die Bestimmung der Energie und Intensität einer  $\gamma$ -Linie erfolgte nach der Methode der logarithmischen Differentiation<sup>38)</sup>. Zur Konstruktion der zugehörigen Comptonverteilung wurde die Interpolationsmethode von Maeder<sup>39)</sup> herangezogen. Die Intensität der  $\gamma$ -Energien ergab sich aus der Peakfläche und dem Photowirkungsgrad der Meßanordnung nach R.L. Heath<sup>40)</sup>. Das Bremsstrahlkontinuum wurde nach einem von E. Gantner<sup>41)</sup> beschriebenen Verfahren auf einer IBM 7070 Rechenmaschine unter Verwendung eines von H.Münzel<sup>42)</sup> zusammengestellten Programms ermittelt.

Die gefundenen Energien der beim Zerfall von Kr - 90 emittierten  $\gamma$ -Quanten und ihre relativen Intensitäten sind in Tabelle 6 mit den bisher bekannten Resultaten verglichen. Die Genauigkeit der Energiebestimmung beträgt  $\pm 1 \%$ , während der Fehler der Intensitätsbestimmung nach den bei der  $\gamma$ -Analyse im Institut für Radiochemie gemachten Erfahrungen weniger als  $\pm 20 \%$  betragen sollte.

Es wurden 4  $\gamma$ -Spektren des Kr-90 im Abstand von 25 Sekunden nacheinander aufgenommen. Der Beginn der Messung des ersten Spektrums war 8 Sekunden nach Bestrahlungsende. Die Meßzeit betrug jeweils 20 Sekunden, zwischen den Messungen wurde eine Pause von 5 Sekunden zur Manipulation des Multikanalspektrometers benötigt.

In Bild 28 sieht man deutlich das Anwachsen der 0.84 MeV  $\gamma$ -Linie des 2.9 min Rb-90 in den Spektren 2, 3 und 4, während Spektrum 1 noch nahezu rubidiumfrei ist. Das zur  $\gamma$ -Analyse verwendete Spektrum 1 dieser Serie ist in Bild 29 gezeigt. Die Nummerierung der Peaks in den Bildern entspricht der Nummerierung der  $\gamma$ -Energie in Tabelle 6.

Die gefundenen  $\gamma$ -Energien stimmen mit den umfassenden, von Goodman<sup>34)</sup> et al. erhaltenen gut überein. Wesentliche Abweichungen in den ermittelten relativen Intensitäten ergeben sich nur für die  $\gamma$  - Linien bei 0.125 MeV und 0.61 MeV, während die Abweichungen aller übrigen Werte innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 20\%$  liegen. Die von Goodman<sup>34)</sup> et al. gefundene Linie bei 0.105 MeV wurde nicht beobachtet. Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Linie nicht nur teilweise, sondern völlig dem 10 sec Kr - 91 zuzuschreiben ist. Höhere  $\gamma$ -Energien als 1.8 MeV konnten aus den experimentellen Spektren nicht analysiert werden, da in diesem Bereich die Intensitäten der Spektren zu klein waren.

Tabelle 6

lfd. Nr.	Goodman, Kitching, Johns 34)		Wahlgren, Meinke 15)		Tomlinson, Ockenden 16)		eigene Messung	
	Energie MeV	relative Intens. %	Energie MeV	relative Intens. %	Energie MeV	relative Intens. %	Energie MeV	relative Intens. %
1	0.105 ± 0.005	31						
2	0.120 ± 0.002	135	0.125	100	0.125	100	0.125	68
3	0.17	10						
4	0.236	33	0.240	10	0.240	34	0.235	46
5	0.27	6						
6	0.31	6						
7	0.40	6						
8	0.44	8						
9	0.495	25					0.50	22
10	0.536	100	0.540	100	0.55	100	0.55	88
11	0.64	14					0.61	22
12	0.67	8						
13	0.72	8						
14	0.77	6					0.74	9
15	0.89	4						
16	0.97	8						
17	1.112	100					1.13	100



Tabelle 6 (Fortsetzung)

18	1.23	6				
19	1.34	8		1.28	10	
20	1.40	10				1.43
21	1.542	35	1.54	1.54	45	1.535
22	1.63	8				33
23	1.70	10				
24	1.790	23	1.78	1.77	22	
25	1.94	4				
26	2.03	2		2.05	2.5	
27	2.12	4				
28	2.29	2				
29	2.40	2				
30	2.48	8				
31	2.58	4				
32	2.70	4				
33	2.94	6				
34	3.08	4				
35	3.17	2				
36	3.60	2				

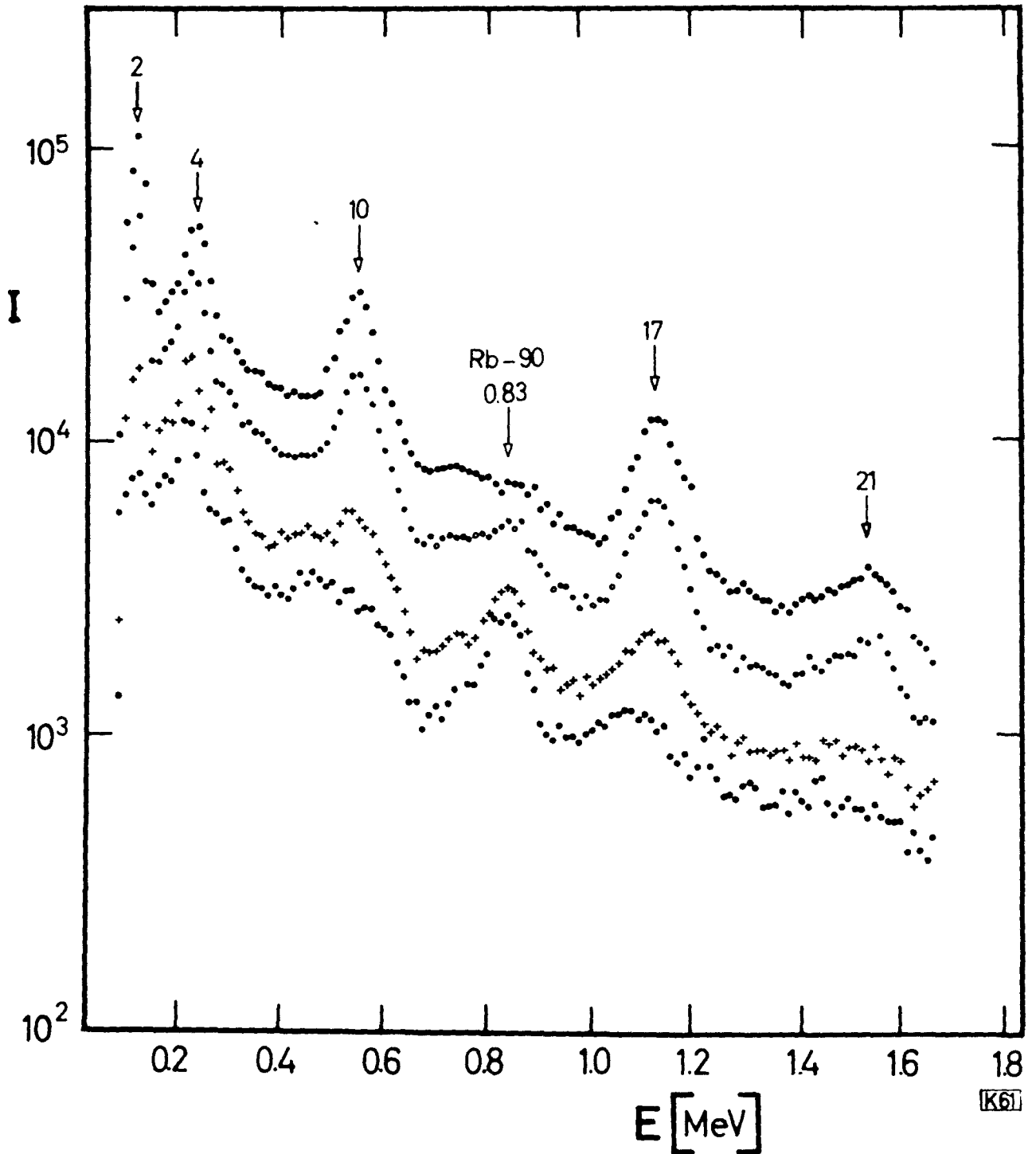


Bild 28: Im Abstand von je 25 sec nacheinander aufgenommene  $\gamma$ -Spektren des 33 sec Kr-90 und des nachgebildeten 2.9 min Rb-90

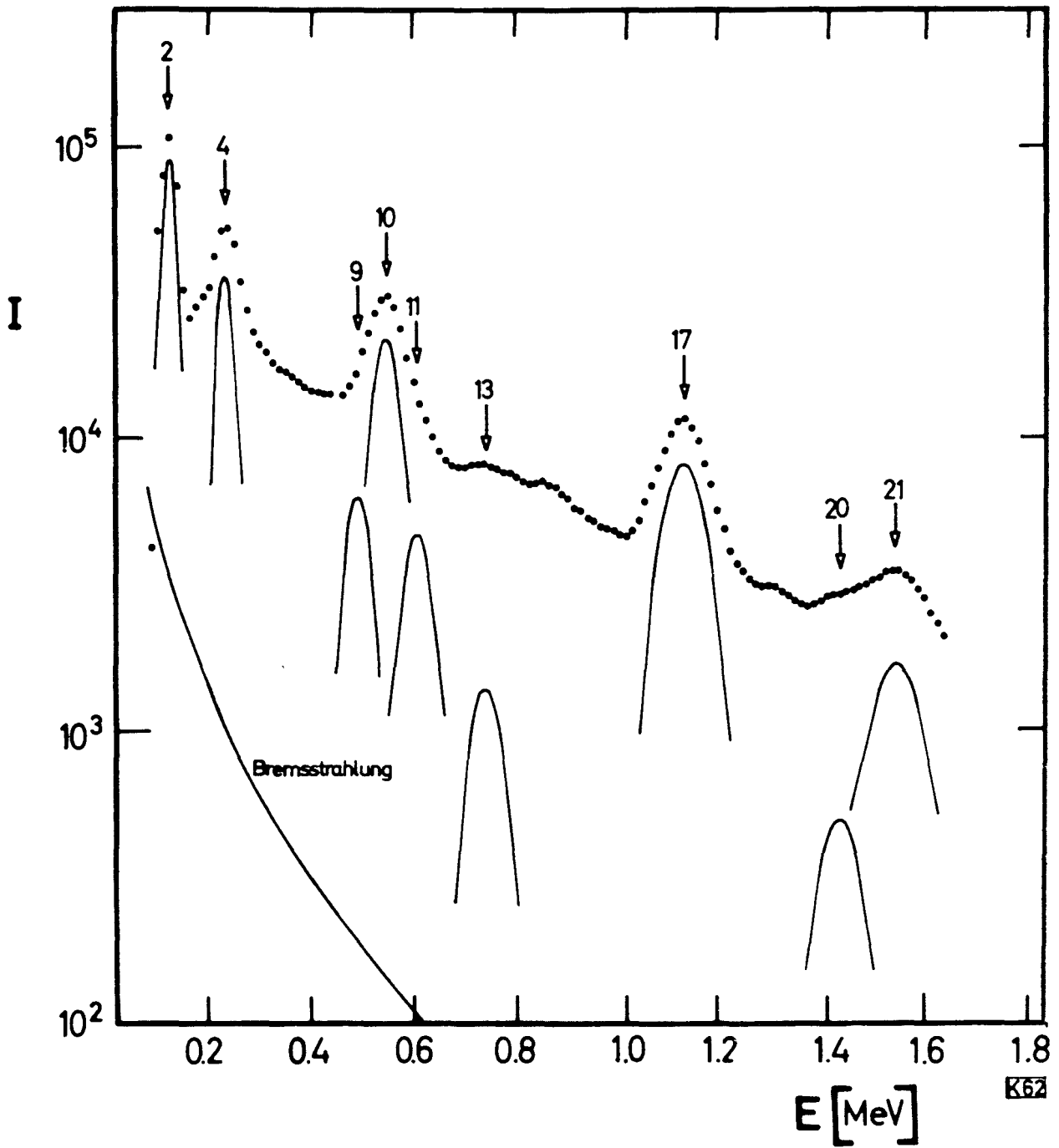


Bild 29:  $\gamma$ -Spektrum des 33 sec Kr-90 und die Impulshöhenverteilung der bei der  $\gamma$ -Analyse gefundenen  $\gamma$ -Energien sowie der Verlauf der berechneten Bremsstrahlverteilung

## 7. Experimentelle Durchführung der Kr-90 Untersuchung

Eine schematische Darstellung des gesamten Versuchsaufbaus ist in Bild 30 gezeigt.

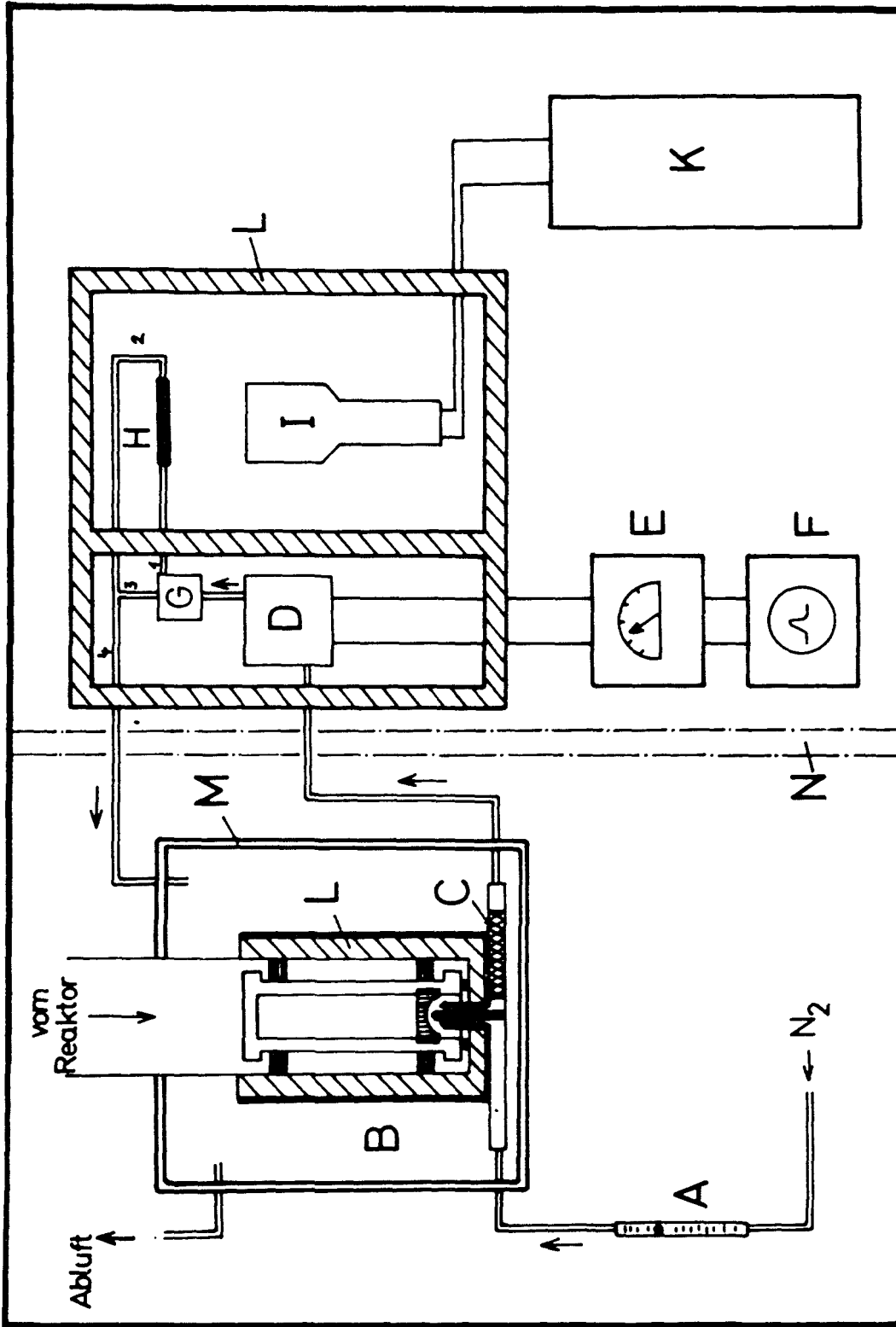
Die Kapsel (vergl. Bild 31), welche das bestrahlte Material enthält, wird durch das pneumatische Transport - System in die Entladestation (B) geschossen. Hier trifft sie auf eine scharfe Schneide, die den Aluminiumverschluß durchstößt. Die Kapsel wird auf den am Grund der Entladestation eingelassenen O-Ring gepreßt (Anpreßmechanik in Bild 30 nicht gezeigt) und die Gase durch eine Düse mit dem über den Schwebegelströmungsmesser (A) eingestellten Trägergasstrom auf die chromatographische Säule (C) gedrückt. Das von der Säule kommende Gas durchströmt den Detektor (D) und wird durch das Ventil (G) den Weg 1-2-4 über einen 10 cm langen, 1 cm dicken Aktivkohlefänger (H) geleitet. Sobald der Detektor (D) über das Ratemeter (E) und den Oszillographen (F) das Aktivitätsmaximum der Kryptonisotope anzeigt, wird der Gasstrom mit den nachfolgenden Xenonaktivitäten den Weg 1-3-4 in die Abluft geleitet. Unmittelbar nach Schließen des Ventils G beginnt die Messung des auf dem Aktivkohlefänger (A) adsorbierten Kryptons durch den Detektor (J), der an einem Impulshöhenanalysator angeschlossen ist. Die Entfernung zwischen der Trennsäule (C) und dem Detektor (D) wird durch einen Plastikschlauch von 11.5 m Länge und 0.2 cm Innendurchmesser überbrückt. Der Gastransport über diese Entfernung nimmt bei der eingestellten Strömungsgeschwindigkeit nur 0.7 sec in Anspruch. Zwischen der Box (M) und der in einer 5 cm dicken Bleiabschirmung (L) untergebrachten Meßanordnung befindet sich eine 1 m dicke Betonmauer (N).

### 7.1. Bestrahlungen im Reaktor

Zur Erzeugung der zu untersuchenden Kr-90 Aktivität wurden Proben zu je 20 mg von kristallinem Uranyl nitrat  $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  20 Sekunden bei einem Neutronenfluß von  $3 \times 10^{13}$  Neutronen/sec  $\times$   $cm^2$  im FR-2 Reaktor Karlsruhe bestrahlt.

Die Auswahl der Uranylverbindung  $(UO_2)(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  stützt sich auf Daten von A.C. Wahl<sup>43)</sup>. Danach ist das Emaniervermögen des Uranyl nitrates besser als das Emaniervermögen von Uranylstearat.

Die Bestrahlungen erfolgten in einer dem unmittelbar anschließenden chromatographischen Trennverfahren angepaßten Rohrpostkapsel, die in Bild 31 gezeigt ist.



K64

Bild 30: Versuchsanordnung (schematisch) zur Erzeugung, Trennung und spektroskopischen Untersuchung kurzlebiger Spaltgase

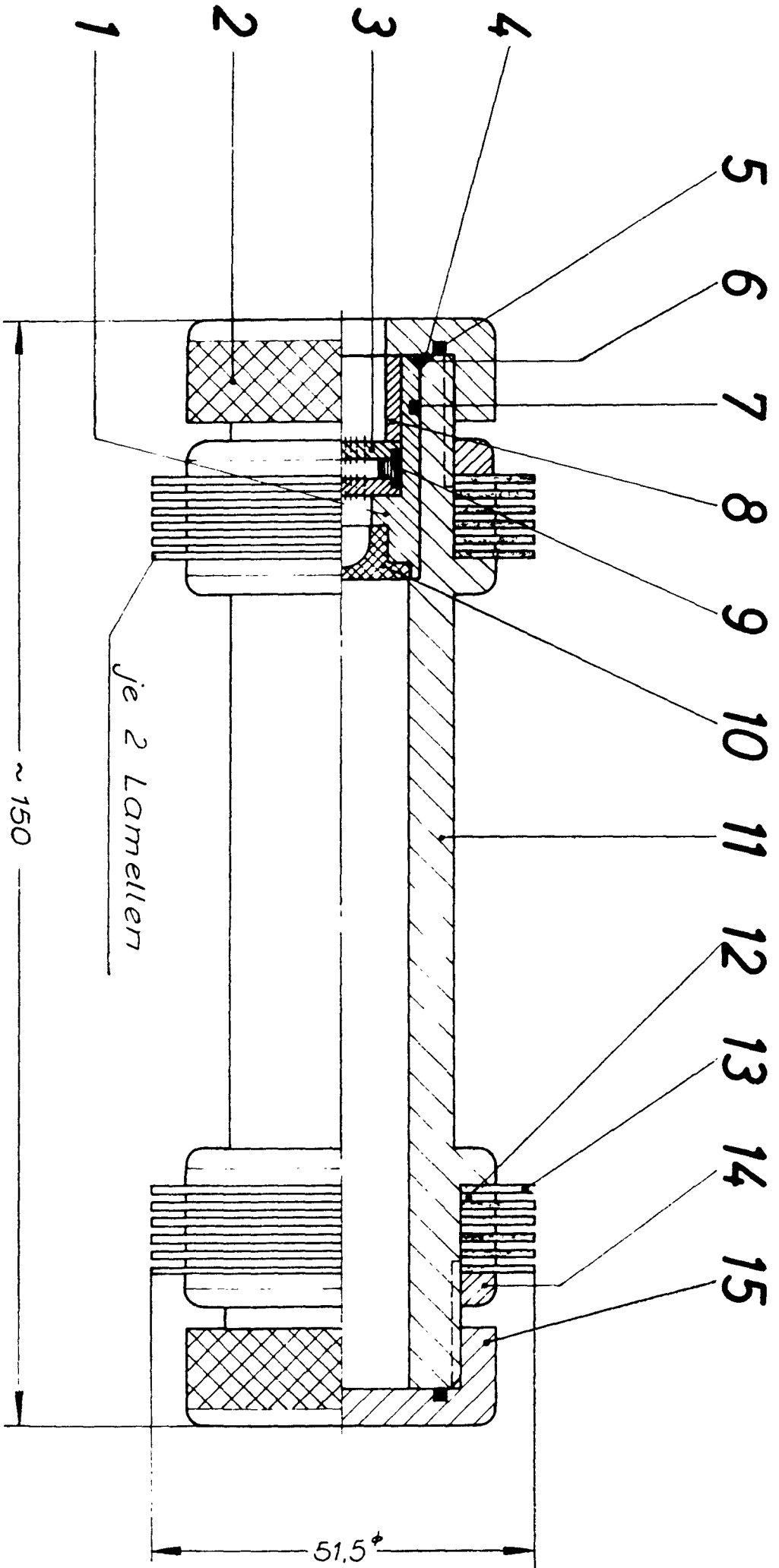


Bild 31 Evakuierbare Kapsel zum Transport des Bestrahlungsgutes in einem pneumatischen System

Zeichenerklärung zu Bild 31:

- 1 Träger
- 2 Deckel
- 3 Lochdeckel
- 4 Abdeckfolie
- 5 Rundschnurring
- 6 O - Ring
- 7 Rundschnurring
- 8 Distanzbuchse
- 9 Buchse
- 10 Serumverschluß
- 11 Kapsel
- 12 Distanzring
- 13 Lamelle
- 14 Gewinding
- 15 Deckel

Das zu bestrahlende Material befindet sich zwischen den Lochdeckeln (3) in Filterpapier. Der Raum zwischen der Aluminiumfolie (4) und dem Serumverschluß (10) wird mit einer Injektionsnadel bestmöglich evakuiert und nimmt während der Bestrahlung die entstehenden gasförmigen Spaltprodukte auf. Der Transport der Rohrpostkapsel vom Bestrahlort zum Entladesystem dauert 3.5 sec.

### 7.2. Trennung von Spaltgasen

Die Trennung des Spaltkryptons vom Spaltxenon wurde unter folgenden Versuchsbedingungen gaschromatographisch durchgeführt:

Länge der Trennsäule	5 cm
Durchmesser der Trennsäule	1 cm
Füllung	Aktivkohle wie in Abschn. 3.1. beschr.
Trägergas	Stickstoff 50 cm <sup>3</sup> /sec
Erscheinungszeit des Kryptonmaximums	2.6 sec
Erscheinungszeit des Xenonmaximums	25.3 sec
Trennfaktor	115
Temperatur	20 °C

### 7.3. Aufnahme der $\gamma$ -Spektren

Als Detektor diente eine 3x3" NaJ(Tl)-Integral-Line-Anordnung, als Spektrometer eine 1024 Kanalspektrometer der Firma TMC. Das Gerät wurde in der Form von 4 unabhängigen 256-Kanalspektrometern benutzt.

Der Abstand Detektor zu Präparat (Aktivkohlefänger) betrug 10 cm. Die Eichgerade wurde mit Hilfe von Cr-51, Be-7, Cs-137, Mn-54, Zn-65, Co-60, Na-22 und Y-88 ermittelt. Für die Energieauflösung ergab sich, gemessen an der 0.662 MeV Linie des Cs-137, der Wert 11.9%. Die zur Bestimmung der  $\gamma$ -Intensitäten benötigten Werte für den Photowirkungsgrad  $\tau$  sind der Datensammlung von Heath<sup>40)</sup> entnommen. Das Peak-to-total-Verhältnis für den verwendeten Kristall wurde experimentell bestimmt.



## 8. Zusammenfassung

1. Die Werte für die Konstanten in den Langmuir'schen Adsorptionsisothermen für Krypton und Xenon an Aktivkohle wurden mit Hilfe radioaktiver Leit - isotope bestimmt.
2. Die Durchgangszeiten von Krypton und Xenon durch eine chromatographische Säule mit einer Aktivkohlefüllung wurden bestimmt und die Breiten der sich ergebenden Elutionswellen gemessen. Daraus ergaben sich die Van-Deemter-Kurven.
3. Es konnte gezeigt werden, daß die experimentell bestimmten Werte für die Erscheinungszeiten der Konzentrationsmaxima von Krypton und Xenon gut mit den nach der Theorie zu erwartenden übereinstimmten.
4. Aus der Theorie der Gaschromatographie wurde die Definition für einen Trennfaktor abgeleitet.
5. Eine Versuchsanordnung zur Erzeugung, Abtrennung und Untersuchung eines kurzlebigen Spaltgases wurde entwickelt.
6. Einige Zerfallsdaten des 33 sec Kr-90 wurden bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den von Goodman<sup>37)</sup> et al. veröffentlichten Daten überein.

Anhang

- $t_m$  = Erscheinungszeit des Konzentrationsmaximums    sec  
 $L$  = Länge der Säule    cm  
 $c$  = lineare Wanderungsgeschwindigkeit der Trägergasfront im Innern  
 der chromatographischen Säule    cm/sec  
 $P_o$  = Druck am Anfang der Säule    Dyn/cm<sup>2</sup>  
 $P_L$  = Druck am Ende der Säule    Dyn/cm<sup>2</sup>  
 $q$  = Verteilungsverhältnis  
 =  $\frac{\text{adsorbiertes Gasvolumen pro Längeneinheit der Säule}}{\text{Gasvolumen im freien Kanalraum pro Längeneinheit d. Säule}}$   
 $w$  = Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases    cm<sup>3</sup>/sec  
 $K$  = Permeabilität der Säule    cm<sup>2</sup>  
 $\eta$  = dynamische Viskosität des Trägergases für die Betriebstemperatur  
 $T_{ads}$  der Säule    Poise = g x cm<sup>-1</sup> x sec<sup>-1</sup>  
 $s$  = freier Querschnitt der Säule    cm  
 $\mathcal{E}$  = Porosität der Säulenfüllung  
 =  $\frac{\text{Inneres Volumen der Füllung}}{\text{Volumen der leeren Säule}}$   
 $d_p$  = mittlerer Teilchendurchmesser der Säulenfüllung    cm  
 $k$  = Geometriefaktor der Säulenfüllung  
 $r_s$  = Radius der Säule    cm  
 $m$  = Menge Adsorbens pro Längeneinheit der Säulenfüllung    g/cm  
 $R$  = universelle Gaskonstante Arbeit/ Grad x Mol  
 $n_m$  = Gasmenge, die pro Gramm Adsorbens unter dem Gleichgewichtsdruck  $p_x$   
 bei der Temperatur  $T_{ads}$  adsorbiert würde, wenn die Oberfläche des  
 Adsorbens völlig mit einer unimolekularen Schicht des adsorbierten  
 Gases bedeckt wäre    Mol/g  
 $B$  = Adsorptionskoeffizient  
 $n_K$  = Gasmenge, die unter dem Gleichgewichtsdruck  $p_x$  bei der Temperatur  
 $T_{ads}$  adsorbiert wird    Mol/g  
 $p_x$  = Partialdruck der Komponente X über dem Adsorbens  
 = Gleichgewichtsdruck  
 $T_{ads}$  = Betriebstemperatur der Säule    °K

- $u$  = Geschwindigkeit des Wellenmaximums in der Säule cm/sec
- $H$  = HETP = Höhe eines theoretischen Bodens cm
- $D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient  $\text{cm}^2/\text{sec}$
- $D_g$  = Diffusionskoeffizient für den freien Kanalraum  $\text{cm}^2/\text{sec}$
- $\gamma$  = Korrekturfaktor für die Kanalwindungen
- $\beta$  = Korrekturfaktor für die Unregelmäßigkeit der Packung der Säule
- $x_t$  = Konzentration der Komponente im Trägergas zur Zeit  $t$
- $x_m$  = Konzentration der Komponente im Trägergas zur Zeit  $t_m$
- = Standardabweichung der Gauss - Verteilung
- $D_1$  = Trennfaktor für die Abtrennung der Komponente 1 von der Komponente 2
- $D_2$  = Trennfaktor für die Abtrennung der Komponente 2 von der Komponente 1
- $t_3$  = Zeitpunkt der Abtrennung sec
- $\rho_F$  = Schüttdichte des Füllmaterials g/cm
- $V_F$  = freies Volumen pro Mengeneinheit des Adsorbens
- $\mathcal{J}_o$  = spezifische Impulsrate des Versuchsgases Imp./Mol x min
- $A_g$  = gemessene Impulsrate Imp./min
- $n_o$  = Menge an Versuchsgas Mol
- $V_s$  = Volumen des freien Gasraumes  $\text{cm}^3$
- $T_{1/2}$  = Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls Zeit

Literaturverzeichnis:

- 1) O. Hahn, O. Müller: Z. Elektrochem. 29 , 189 (1923)
- 2) R.M. Barrer, A.B. Robins : Trans. Far. Soc. 49 , 807 (1953)
- 3) R.S. Porter, J.F. Johnson: Anal. Chem. 33 , 1152 - 55 (1961)
- 4) K. Peters, K. Weil: Z. Phys. Chem. 148 A , 1 -26 (1930)
- 5) O. Hahn, F. Strassmann, W. Seelmann-Eggebert: Z.f. Naturforschung I 10 ,543 (1946)
- 6) W. Seelmann-Eggebert : Naturwissenschaften 28, 451 - 455 (1940)
- 7) O.Hahn, F. Strassmann: Naturwissenschaften 28, 455 - 458 (1940)
- 8) M. Krejčí, K. Tesářík , J. Janák : Gaschromatogr. Scd. Int. Symp, (1959)
- 9) S. Prakash : Z. Elektrochemie 64 , 1037 (1960)
- 10) R. Aubeau, L. Champaix, J. Reiss: Journal of Chromatography 6 209 - 19 (1961)
- 11) R.C. Koch, G.L. Grandy: Anal. Chem. 33 , 43 - 8 (1961)
- 12) R.C. Koch, G.L. Grandy: Nucleonics 18 , Nr. 7, 76 -8 (1960)
- 13) M.A. Wahlgren : Report TID - 11 807 (1961)
- 14) W.E. Browning , L.L. Bolta : Report ORNL - 2116 (1958)
- 15) M.A. Wahlgren, W.W. Meinke : J. Inorg. Nucl.Chem. 24 , 1527 -38 (1962)
- 16) D.W. Ockenden, R.H. Tomlinson : Canad. J. Chem. 40 , 1594 - 1604 (1962)
- 17) G. Schay: Gaschromatographie Berlin (1961) VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- 18) A.I.M Keulemans : Gaschromatographie Weinheim (1959)
- 19) R. Kaiser: Gaschromatographie Leipzig (1959)
- 20) A.J. James, A.J.P. Martin : Biochem. J. 50 , 679 (1951)
- 21) A.J. James, A.J.P. Martin : Biochem. J. 52 , 238 (1952)
- 22) P.C. Carman: Flpw of Gases through Porous Media Butterworth London (1956)

- 23) J. Langmuir : J. American Chem. Soc. 40 , 1361 (1918)
- 24) S. Brunauer : The Adsorption of Gases and Vapors  
Princeton University Press, Princeton N.J. (1943)
- 25) J. Van Deemter, F.J. Zuiderweg, A. Klinkenberg: Chem. Eng. Sci.  
5 , 271 (1956)
- 26) A.I.M. Keulemans, A. Kwantes, C.W. Rijnders: Anal. Chim. Acta  
13 , 357 (1955)
- 27) H. Münzel: unveröffentlicht, im Druck
- 28) C.B. Amphlett, B. F. Greenfield: Report AERE - C/R 2632 (1958)
- 29) M.H. Lloyd, R.A. Mc Nees: Report ORNL - 3228 (1962)
- 30) R.A. Ladd, T.F. Young: NNES Div. IV The Fission Products Vol 9 Book 3  
Paper 317, Page 1833 Mc Graw - Hill New York (1951)
- 31) D.F. Sangster : Report ARE - C/M -280 (1956)
- 32) G. Constabaris, J. H. Singleton, D.G. Halsey jr.: J. Phys. Chem.  
63 , 1345 (1959)
- 33) Handbook of Physics and Chemistry, 43rd Edition page 2221
- 34) R. H. Goodman, J. E. Kitching, W.M. Johns: Nucl. Phys. 54, 1-16 (1964)
- 35) W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig , H. Münzel, G. Zundel;  
Nuklidkarte 2. Auflage (1961), herausgegeben vom Bundesminister für  
Atomkernenergie, Bad Godesberg
- 36) Th. Schneider, H. Münzel: Atompraxis 7 , Heft 11, S.1 (1961)
- 37) N. R. Lazar: IRE Transactions on Nuclear Science, NS-5 138 (1958)
- 38) L.G. Preuss, J.P. Escarfail: Nucl. Instr. and Meth. 9 , 212 (1960)
- 39) D. Maeder, A.H. Wapstra, G. J. Nigh, L.Th. M. Ornstein:  
Physica 20 , 521 (1954)
- 40) R.L. Heath: U.S. Atomic Energy Commission Report IDO - 16 408 (1958)
- 41) E. Gantner: Dissertation T. H. Karlsruhe (1964)
- 42) H. Münzel: unveröffentlicht, im Druck
- 43) A.C. Wahl: J. Inorg. and Nucl. Chem. 6 , 263 (1953)