

PITHA 93/34

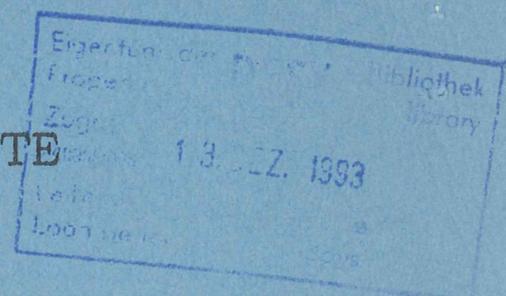
Juni 1993

Verhalten von Kammergasen
in geschlossenen Gaskreisläufen
mit Reinigern und Alkoholbeimischungsanlage

Roland Etienne

III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Aachen
D-52056 Aachen, Germany

PHYSIKALISCHE INSTITUTE
RWTH AACHEN
Sommerfeldstr.
52056 AACHEN, GERMANY



Verhalten von Kammergasen in geschlossenen Gaskreisläufen
mit Reinigern und Alkoholbeimischungsanlage

von
Roland Etienne ✓

Diplomarbeit in Physik
vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen

im Juni 1993

angefertigt im
III. Physikalischen Institut B (Prof. Dr. G. Flügge)

ABSTRACT

The Track Detector in the H1 experiment at the HERA electron proton collider contains a number of wire chambers for track reconstruction and particle identification. At the high particle flow rates in the detector, problems may arise with ageing effects in these chambers. Additives such as alcohols and water are added to the chamber gases to minimize ageing.

An installation able to add alcohols and water continuously and in an exact proportion to the chamber gases has been developed and is described herein.

Furthermore the addition of isopropanol (recommended for Stablohm wires) in closed loop gas circuits poses another problem. These circuits contain purifiers for oxygen removal which may chemically react with isopropanol. Several catalysts and techniques have been studied in order to enable the use of isopropanol as an additive in closed loop gas circuits.

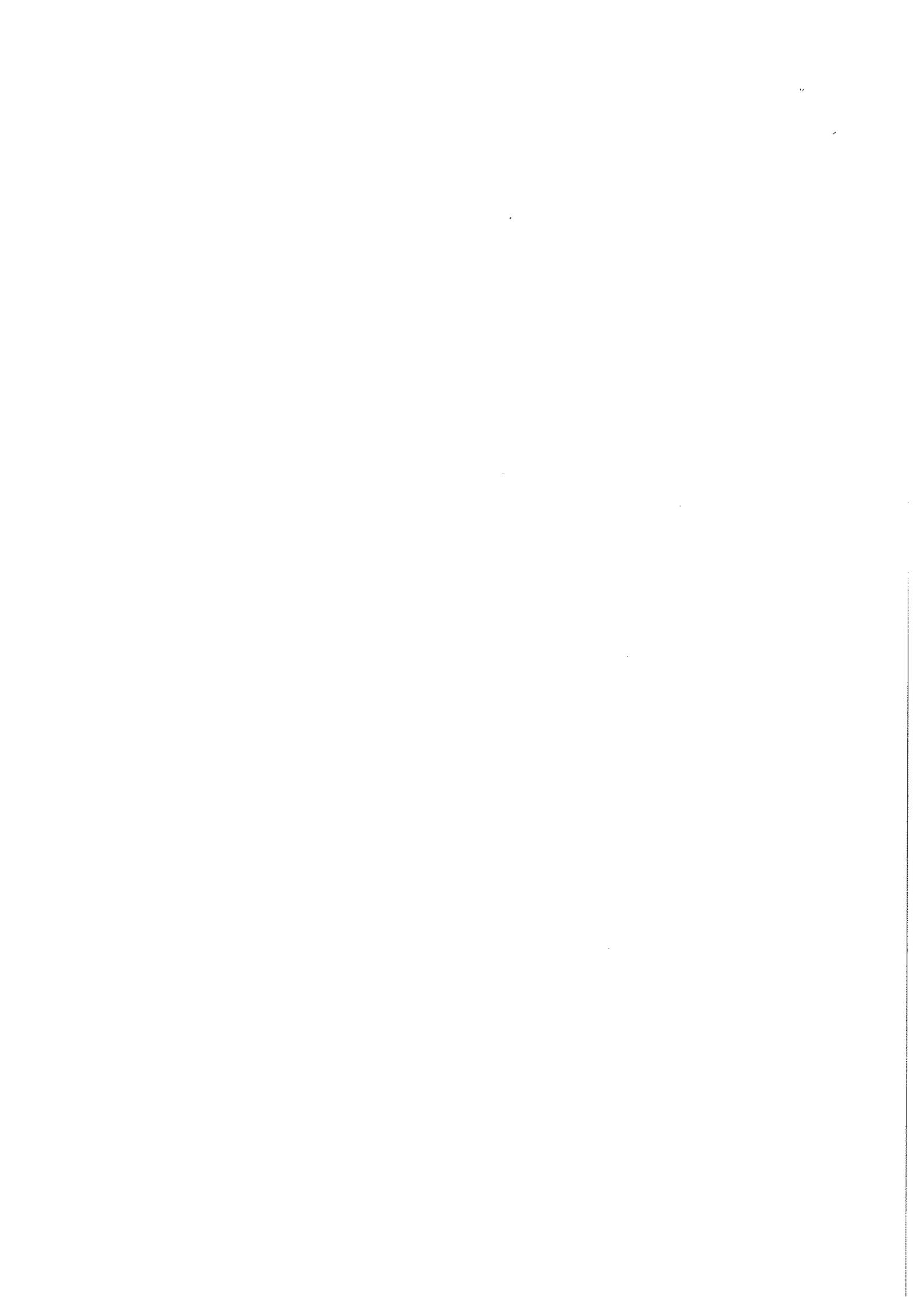
Als das Universum aus dem Nichts erschaffen wurde, fiel es sogleich wegen mangelndem Zusammenhalts auseinander. Wie Tausende kleiner Mosaiksteine, die keinen offenkundigen Sinn oder Zweck haben, sind alle Stücke in Form und Größe identisch, obwohl sie sich in Farbe und Muster unterscheiden mögen, und wir haben von dem Mosaik kein Bild, das uns leiten könnte. Niemand weiß mit Sicherheit, wie es aussehen wird, bis das letzte Steinchen an der richtigen Stelle eingepaßt ist...

*Aus den Lehren Micons von Ahtarrath,
aufgezeichnet von Rajasta dem Magier*

Marion Zimmer Bradley:
Das Licht von Atlantis

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	2
2. Der H1–Detektor	4
2.1 Aufbau des Detektors	4
2.2 Spurdetektoren	6
3. Physikalische und chemische Prozesse in Drahtkammern	9
3.1 Funktion von Drahtkammern	10
3.2 Alterung von Drahtkammern	12
3.3 Vermeidung von Alterungseffekten	16
4. Testaufbau	18
4.1 Gassystem	19
4.2 Alkoholbeimischungsanlage	24
4.3 Gasreiniger	28
4.4 Gaschromatograph	33
5. Testergebnisse	39
5.1 Kalibration des Gaschromatographen	40
5.2 Alkoholbeimischungen und Reiniger	47
5.3 H1–Alkoholbeimischungsanlage	52
6. Zusammenfassung	55
Literatur	56
Anhang	58



1. Einleitung

"Erkennen was die Welt im Innersten zusammenhält"

Der Ausspruch von Goethes Faust ist zur Devise des Forschungszentrums DESY geworden, und damit auch eine einprägsame Formulierung des Programms der Hochenergiephysik: Die Aufklärung der Struktur der Materie.

Das Vordringen in immer kleinere Dimensionen der Materie ist notwendigerweise mit der Entwicklung immer grösserer Teilchenbeschleuniger verbunden. Der Grund dafür liegt in einem fundamentalen Gesetz der Quantentheorie – der Heisenbergschen Unschärferelation. Sie stellt eine Beziehung her zwischen der räumlichen Auflösung eines Ereignisses und der dazu nötigen Impulsauflösung. Aufgrund der engen Verknüpfung von Impuls und Energie bestimmt also die Grösse des Untersuchungsobjekts die Mindestenergie der Sonde, mit der man es abtasten will.

Eine der wichtigsten Methoden zur Erforschung des Allerkleinsten ist die Untersuchung von Streuprozessen. Hierbei werden, nach heutigem Wissen, punktförmige Partikel (z.B. Elektronen) mit strukturierten Teilchen (z.B. Nukleonen) zur Kollision gebracht. Durch das Studium der dabei entstehenden Produkte erhofft man sich neue Erkenntnisse über Struktur und Wechselwirkungen der Elementarteilchen. In HERA sollen Elektronen und Protonen mit der höchsten je erreichten Energie aufeinandertreffen. Während am DESY im Jahre 1968 bei ähnlichen Stößen im Schwerpunktsystem nur 2.5 GeV zur Verfügung standen sind es bei HERA 314 GeV, erreicht durch Stöße von 30 GeV–Elektronen auf 820 GeV–Protonen [PRA 89]. Im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten mit ruhendem Streukörper bzw. an Elektron–Positron Collidern, werden bei HERA erstmals Elektronen auf Protonen treffen. Der große Impulsübertrag zwischen Elektronen und Protonen von bis zu $q^2 = 10^5 \text{ (GeV/c)}^2$ macht HERA zu einem Elektron–Quark Collider. Hieraus ergeben sich als Schwerpunkte für die Messungen bei HERA Tests der Quantenchromodynamik (QCD) und die Bestimmung von Strukturfunktionen von Elektronen und Protonen sowie das Studium schwerer Quarks und die Suche nach neuen (exotischen) Teilchen.

Seit Inbetriebnahme von HERA beschäftigen sich zwei Experimente mit den Wechselwirkungen von Elektronen und Protonen: H1 und ZEUS. Es sind dies zwei Universaldetektoren, deren Einzelkomponenten sich typischerweise schalenförmig um den jeweiligen Wechselwirkungspunkt gruppieren. Die wesentlichsten Komponenten bei H1 und Zeus sind Spurenkammern, elektromagnetische und hadronische Kalorimeter. Aufgrund des kinematischen Ungleichgewichts zwischen den Primärteilchen müssen die Detektoren asymmetrisch aufgebaut sein. In der Tat werden sich die meisten der bei der Elektron–Proton Streuung entstandenen Teilchen in Richtung des Protonstrahls bewegen und somit in den sogenannten "Vorwärts"–Bereich des Detektors gelangen.

Der H1–Detektor enthält als innerste Systemkomponenten unter anderem mit Gas gefüllte Drift– und Proportionalkammern [TPH 86]. Diese Kammern erzeugen aus der primären Ionisationsspur, die beim Durchgang eines geladenen Teilchens entsteht, ein meßbares Signal. Die physikalischen Eigenschaften dieser Kammern werden entscheidend durch die verwendeten Gase bestimmt. Eine Abweichung der Gas–

zusammensetzung von der gewünschten Mischung (z.B. durch Eindiffusion unerwünschter Substanzen aus der Umgebung) wirkt sich negativ auf die Kammerfunktion aus.

Die Kammergase werden von einer Anlage, im folgenden als Gassystem bezeichnet, in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert, um die Langzeitstabilität der Gaszusammensetzung zu gewährleisten. Um eine Akkumulation von Verunreinigungen zu verhindern ist der Einsatz einer Reinigereinheit innerhalb des Gassystems unerlässlich.

Ein Problem beim Einsatz dieser Kammern an Speicherringen sind Alterungseffekte. Es handelt sich hierbei um Strahlungsschäden, die bei derart hohen Teilchenflüssen, wie sie beim Betrieb von Speicherringen vorherrschen, schon nach kurzer Betriebszeit auftreten können. Zur Verhinderung dieser Effekte werden den Kammergasen oft geringe Mengen an Alkoholdämpfen oder Wasserdampf zugemischt. Hier entsteht dann allerdings ein weiteres Problem, da zwischen Reinigermaterialien und Additiven oftmals Wechselwirkungen stattfinden, die zu unerwünschten Nebenprodukten führen (Cracking).

Ziel dieser Diplomarbeit ist es nach einem Verfahren zu suchen, das die Reinigung von Kammergasen mit 2-Propanol Beimischung mittels Katalysatoren ermöglicht. Desweiteren soll eine Anlage entworfen werden, die die Aufgabe der Additivbeimischung innerhalb des Gassystems auf möglichst einfache Weise erfüllt.

Zunächst wird in Kapitel 2 der H1-Detektor beschrieben für den die Untersuchungen dieser Diplomarbeit durchgeführt wurden. Kapitel 3 beschreibt dann die physikalischen und chemischen Prozessen die in den Teilchennachweiskammern auftreten und die die Anforderungen an das Gassystem und die Reiniger bzw. Alkoholbeimischungsanlage definieren. Der Testaufbau für die Untersuchungen dieser Diplomarbeit wird dann in Kapitel 4 beschrieben, bevor die Ergebnisse in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert werden.

2. DER H1-DETEKTOR

2.1 AUFBAU DES DETEKTORS

Im Beschleunigerring HERA (Hadron-Elektron-Ring-Anlage) werden Elektronen und Protonen in zwei übereinanderliegenden Magnetringsen gespeichert, beschleunigt und an den beiden Wechselwirkungspunkten in den HERA Hallen Nord bzw. Süd zur Kollision gebracht. Bei Elektronenenergien von 30 GeV und Protonenenergien von 820 GeV werden so Schwerpunktsenergien von 314 GeV erreicht. Der Wechselwirkungspunkt in der HERA Nordhalle ist schalenförmig vom Detektor H1 umgeben, dessen Aufgaben die genaue Spurvermessung, die Impuls- und Energiebestimmung, sowie die Identifikation möglichst aller beim Zusammenprall entstehenden Teilchen sind. Abbildung 2.1.1 zeigt eine perspektivische Darstellung des gesamten H1-Detektors.

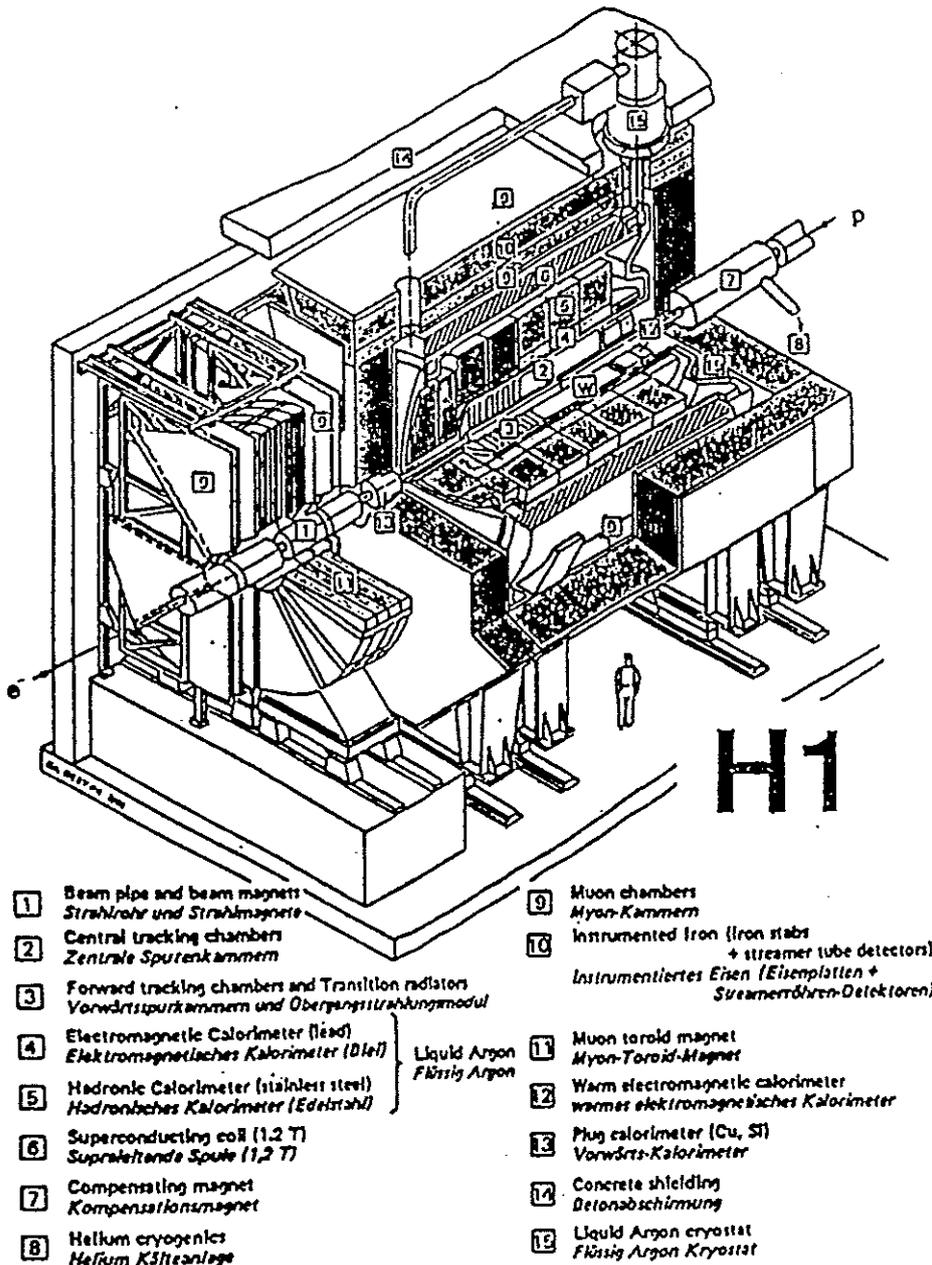


Abb. 2.1.1: Der H1-Detektor

Aufgrund des kinematischen Ungleichgewichts zwischen primären Elektronen und Protonen werden die meisten der entstehenden Teilchen in Protonflugrichtung erwartet, weshalb der H1-Detektor asymmetrisch bezüglich des Wechselwirkungspunktes W aufgebaut ist. Die für die Funktion des Detektors wesentlichen Komponenten sind von außen nach innen (siehe Abb. 2.1.1):

* Myon-Kammern [9]

Myonen sind sehr durchdringend und können die weiter innen gelegenen Kalorimeter passieren. Zu ihrem Nachweis sind in der äußersten Schicht des Detektors entsprechende Kammern installiert.

* Supraleitende Magnetspule [6] und Rückflußjoch [10]

Kalorimeter und Spurkammern befinden sich in einem Magnetfeld von 1.2 Tesla, welches von einer supraleitenden Solenoidspule erzeugt wird. Auf diese Weise kann der Impuls von geladenen Teilchen aus der Krümmung ihrer Bahn im Magnetfeld bestimmt werden. Das Eisenjoch, das den magnetischen Fluß der Spule zurückführt, ist zusätzlich mit Streamerröhren instrumentiert, um Schauer aufzufangen, die nicht völlig im Kalorimeter absorbiert werden (Tail catcher) und verbessert so die Energiemessung.

* Hadronisches Kalorimeter [5]

Pionen und andere Hadronen werden in den Stahlabsorberplatten vollständig absorbiert und die abgegebene Energie durch Ionisation der Sekundärteilchen im Flüssig-Argon gemessen.

* Elektromagnetisches Kalorimeter [4]

Elektronen und Photonen werden in den Bleiabsorberplatten absorbiert, so daß Energie und Richtung dieser Teilchen wiederum durch Ionisation der Sekundärteilchen im Flüssig-Argon bestimmt werden können. Von Pionen und Hadronen, die hier ebenfalls einen Teil ihrer Energie deponieren, können Elektronen und Photonen aufgrund ihrer charakteristischen Schauerbildung unterschieden werden.

* Spurkammersystem (Tracker) [2] [3]

Die Spurkammern sind direkt um den Wechselwirkungspunkt gruppiert und dienen zur Rekonstruktion der Spuren geladener Teilchen. Der Tracker wird im folgenden Abschnitt näher beschrieben, da die Untersuchungen in dieser Diplomarbeit für eben diese Kammern durchgeführt wurden.

2.2 SPURDETEKTOREN

Das Tracking System gliedert sich in einen Vorwärts-, Rückwärts- und Zentralteil (vergl. Abb. 2.2.1). Diese Teile bestehen aus verschiedenen Drift- und Proportionalkammern, welche der Event Triggerung, der Spurrekonstruktion und der Teilchenidentifikation dienen.

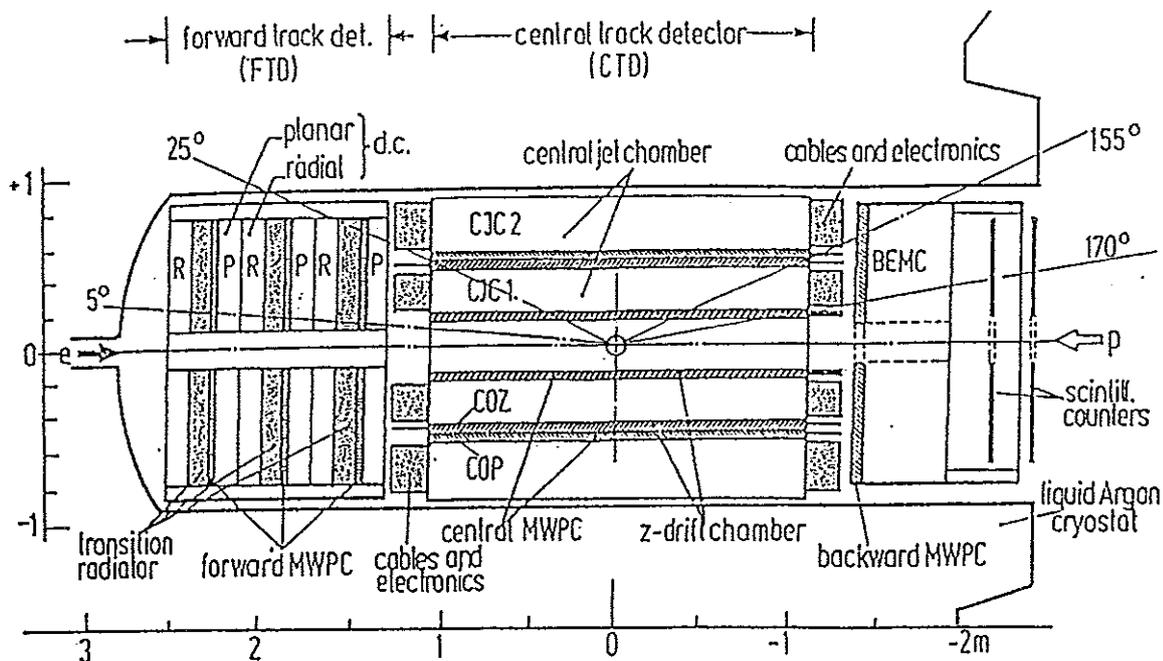


Abb. 2.2.1: Die Spurdetektoren bei H1 [TPR 87]

Der Vorwärtsteil des Trackers (Forward Track Detector FTD) ist aus drei identischen Supermodulen aufgebaut. Diese Supermodule wiederum sind zusammengesetzt aus:

- * einer planaren Kammer (planar drift chamber) mit drei Ebenen, die um jeweils 60° gegeneinander verdreht sind. Diese Kammer dient hauptsächlich zur Spurrekonstruktion und die Ortsauflösung in Φ -Richtung ist dementsprechend optimiert.
- * einer Vieldrahtproportionalkammer (Multi Wire Proportional Chamber MWPC), bestehend aus zwei Ebenen. Die MWPC ist Teil des H1-Triggers und die Optimierung zielte hier auf hohe Auslesegeschwindigkeiten (Auslesezeit $\tau < 100$ ns).
- * einem selbsttragenden Übergangsstrahlungsradiator (Transition Radiation Radiator TRR). Der Radiator besteht aus 400 Polypropylenfolien mit einer Dicke von jeweils $19\mu\text{m}$. Die Zahl und Dicke der Folien wurden so ausgewählt, daß der bestmögliche Kompromiß zwischen Erzeugung und Absorption von Übergangsstrahlung in der Kammer erzielt wurde. Desweiteren wurde durch das Aufbringen einer Prägung auf den Folien erreicht, daß diese sich immer in einer mittleren Distanz von $230\mu\text{m}$ befinden, was gegenüber einem Radiator aus Fasern den Vorteil einer höheren räumlichen Isotropie

hat. Dieses wiederum bedingt eine leicht höhere Produktionsrate für TR-Photonen und eine schärfere Trennung zwischen Elektronen und Pionen im betreffenden Impulsintervall. Eine selbsttragende Struktur wurde erreicht, indem die Folien am Innen- und Außenrand verschweißt wurden [HEG 92].

* einer radialen Driftkammer (radial drift chamber), die hauptsächlich die $R \cdot \Phi$ Koordinate von Teilchen bestimmen soll. Hier soll auch die Elektron-Hadron Trennung erfolgen anhand der Konversion von im Radiator erzeugter Übergangsstrahlung. Außerdem erfolgt hier, wie auch in den planaren Kammern, eine Energieverlustmessung der Teilchen.

Insgesamt decken die Kammern des FTD einen Winkelbereich von etwa 5° bis 25° ab. Durch die Aufteilung in 3 Supermodule wird die Spurrekonstruktion (pattern recognition) verbessert.

Der Rückwärtsteil (Winkel $> ca. 155^\circ$) des Trackers wird gebildet von einer Vieldrahtproportionalkammer (Backward MWPC) zur Vervollständigung des Triggers.

Der Zentralteil des Tracking Systems (Central Track Detektor CTD), der den Winkelbereich von etwa 25° bis 155° abdeckt, besteht aus sechs zylindrischen Kammern. Es sind dies:

* Zwei zentrale Jetkammern (CJC1, CJC2) zur Bestimmung der $R \cdot \Phi$ Koordinate sowie zur Energieverlustmessung von geladenen Teilchen. Es handelt sich hier um Kammern vom Jade-Typ, deren Zellen wegen des vorhandenen Magnetfeldes um 30° gegenüber der radialen Richtung verdreht sind.

* Eine äußere (COP) und eine innere (CIP) Vieldrahtproportionalkammer zur Spurrekonstruktion und Triggerung.

* Eine äußere (COZ) und eine innere (CIZ) z-Driftkammer, deren Drähte zur Bestimmung der genauen z-Koordinate von Teilchen polygonförmig um die Strahlachse und orthogonal zu denen der P-Kammern angeordnet sind. Desweiteren sind diese Kammern auch Bestandteil des Triggersystems.

Da sich das Tracking System unmittelbar um den Wechselwirkungspunkt gruppiert, mußte darauf geachtet werden, daß diese Kammern möglichst wenig Material enthalten, um Meßfehler aufgrund von Mehrfachstreuungen von Teilchen oder Photonenkonversion zu vermeiden. Die Kammerwände sind daher in Leichtbauweise ausgeführt und bestehen zum Teil nur aus Folien. Aus diesem Grunde sind sie mechanisch nur wenig belastbar. Dies stellt natürlich besondere Anforderungen an das Gassystem, das deshalb den Innendruck der Kammern auf wenige Mikrobar gegenüber Außendruck regeln muß. Aus Sicherheitsgründen ist das gesamte Trackingsystem von einem mit Stickstoff gefüllten Tank umgeben (N_2 -Shield). Sollte aus einer der Kammern aus irgendeinem Grund brennbares Gas austreten, so wird dieses so stark verdünnt, daß es nicht mehr zu einer Explosion kommen kann.

Aufgrund der kurzen Zeitabstände (96 ns) zwischen den Kollisionen bei HERA und der vorgegebenen Länge der Driftwege sollen im Tracker Gasgemische, die eine Driftgeschwindigkeit in der Größenordnung von $40 \mu\text{m/ns}$ ermöglichen, eingesetzt werden,

so daß der H1-Detektor rechtzeitig wieder aufnahmebereit ist. Hierzu liegen aus Voruntersuchungen gute Erfahrungen mit den verwendeten Edelgas/C_xH_y Gemischen vor. Desweiteren werden diesen Gemischen geringe Mengen an Additiven (z.B. Alkohole) zugesetzt, da man sonst befürchtet, daß die hohen Teilchenraten an den Kollisionspunkten bei HERA schon nach kurzer Zeit zu Alterungseffekten bei den Kammern führen.

3. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE PROZESSE IN DRAHTKAMMERN

Elementarteilchen werden aufgrund ihrer Wechselwirkung mit Materie nachgewiesen. Für den Nachweis geladener Teilchen wird fast ausschließlich ihre elektromagnetische Wechselwirkung verwendet. Durchquert ein geladenes Partikel ein Gasvolumen, so ionisiert es die darin befindlichen Gasatome bzw. Moleküle. Dadurch verliert es an kinetischer Energie und hinterläßt eine Spur von Elektron-Ion Paaren. Das Gleiche gilt für Photonen, falls diese durch Photoeffekt bzw. Konversion Ionisation erzeugen. Dieser Prozeß liegt der Funktionsweise von Drahtkammern zugrunde.

Im folgenden soll auf die physikalischen und chemischen Prozesse, die in Drahtkammern ablaufen, näher eingegangen werden, da die Untersuchungen dieser Diplomarbeit für die Drahtkammern des Tracking-Teils des H1-Detektors gemacht wurden.

3.1 FUNKTION VON DRAHTKAMMERN

Der Funktion von Drahtkammern liegen im wesentlichen zwei physikalische Prozesse zugrunde. Es sind dies die Entstehung und Drift von Ladungsträgern, sowie deren lawinenartige Vermehrung in der Nähe des Anodendrahtes (Gasverstärkung), die zu dem ausgelesenen Signal führen.

Drift- und Proportionalkammern bestehen aus einem Gasvolumen, in dem ein elektrisches Feld zwischen Anodendrahten und Kathode herrscht. Falls nun hoch-energetische Teilchen dieses Gasvolumen durchqueren, so erzeugen sie entlang ihrer Bahn positive Ionen und freie Elektronen. Entsprechend ihrer Ladung wandern (driften) diese dann zur Kathode bzw. zum Anodendraht (siehe Abb. 3.1.1 a).

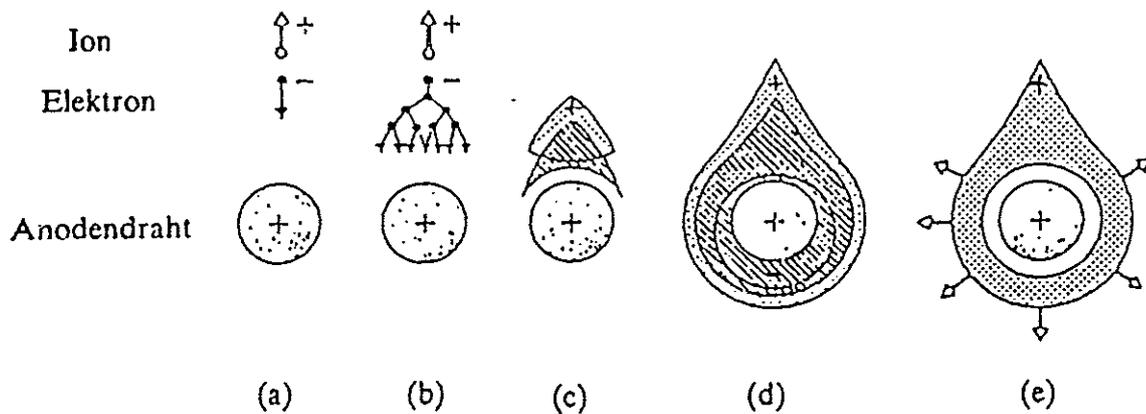


Abb. 3.1.1: Zeitliche Entwicklung einer Ladungslawine an der Anode [KKL 84]

Aufgrund ihrer geringen Masse ist die Beweglichkeit und damit die Driftgeschwindigkeit der Elektronen sehr viel größer als die der Ionen. In der Zeit zwischen zwei Stößen mit Gasatomen kann das, auf die Anode zudriftende, Elektron die Energie

$$T = e \cdot \int_{r_1}^{r_2} E(r) dr$$

gewinnen, wobei r_1, r_2 der Abstand zur Anode bei der ersten bzw.

zweiten Kollision und $E(r)$ das elektrische Feld in der Kammer ist. Falls T die Ionisationsenergie W_i des Gases (vergl. Tab. 3.1.1) überschreitet, dann kann dieses Elektron wieder ein neues Ion-Elektron Paar erzeugen (b). Eine Kette solcher Prozesse, die sogenannte Gasverstärkung, führt zu einer Lawine von Elektronen und positiven Ionen (c), (d). Während die Elektronen innerhalb weniger Nanosekunden auf dem Anodendraht gesammelt werden, bewegen sich die Ionen nur langsam zur Kathode (e).

Die Gasverstärkung ist insofern wichtig, als daß primär nur wenige Ladungsträger erzeugt werden (siehe Tabelle 3.1.1). Erst nach einer Verstärkung um einen Faktor von 10^3 bis 10^5 reicht die freigesetzte Ladung aus, um ein deutliches Signal zu erzeugen.

Gas	W_i [eV]	U_0 [eV]	n_{prim} [1/cm]
He	41	24.6	5.9
Ar	26	15.8	29.4
Xe	22	12.1	44
CH_4	28	13.1	16
C_2H_6	26.5	11.7	27

Tab. 3.1.1: Eigenschaften einiger typischer Kammerngase für minimal ionisierende Teilchen bei Luftdruck [SAU 77]

W_i : Ionisationsenergie pro Paar, U_0 : mittleres Ionisationspotential,
 n_{prim} : Anzahl der pro Zentimeter erzeugten primären Paare

In reinen Edelgasfüllungen können durch Photonen, die von angeregten Zuständen in der Ladungslawine emittiert werden, oder durch Rekombination von Ionen an der Kathode Sekundärelektronen ausgelöst werden, welche zu unerwünschten Nachentladungen führen [KKL 84]. Dieser Vorgang kann durch Zusatz von mehratomigen Gasen (z.B. CO_2 , Kohlenwasserstoffe) verhindert werden. Tabelle 3.1.2 faßt die im Trackerteil des H1-Detektors verwendeten Gasgemische zusammen. Die löschende Wirkung von Kohlenwasserstoffen basiert einerseits auf deren hohem Absorptionsquerschnitt für Photonen und andererseits auf der Fähigkeit bei Energieaufnahme zu dissoziieren statt ionisiert zu werden.

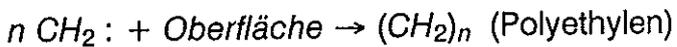
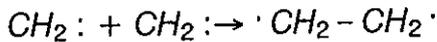
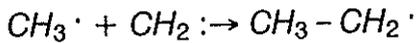
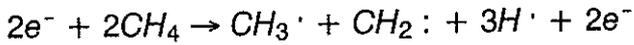
Der Einsatz von Kohlenwasserstoffen führt aber zu einem anderen Problem: Einerseits ist die Dissoziation dieser Moleküle aus den oben erwähnten Gründen durchaus erwünscht, andererseits ist sie aber einer der Hauptgründe für das Auftreten von Alterungseffekten in Kammern, wie im folgenden dargelegt wird.

Detektorkomponente	Gasgemisch	
Planars & FMWPC	Ar/ C_3H_8 + C_2H_5OH	(90/10) + 1
Radials	Phase I: Ar/ C_2H_6	(48/52)
	Phase II: Xe/ C_2H_6 /He + C_3H_7OH	(20/40/40) + 1
Radiators	He/ C_2H_6	(60/40)
CJC 1 & 2	Phase I: Ar/ CO_2 / CH_4	(89.5/9.5/1)
	Phase II: Ar/ C_2H_6 + H_2O	(50/50) + 0.5
CIZ	Ar/ CH_4 + H_2O	(80/20) + 0.2
COZ	Ar/ C_2H_6 + C_3H_7OH	(48/52) + 1
CIP	Ar/ C_2H_6 / CCl_2F_2 + H_2O	(49.9/49.9/0.2) + 0.2
COP	Ar/ C_2H_6 / CCl_2F_2	(49.9/49.9/0.2)
BMWPC	Ar/ C_2H_6 / CCl_2F_2	(49.9/49.9/0.2)

Tab. 3.1.2: Gasgemische im H1-Tracker [H1C 93]

3.2 ALTERUNG VON DRAHTKAMMERN

Aufgrund der niedrigen Dissoziationsenergie der Kohlenwasserstoffe führen inelastische Stöße mit Elektronen oder die Absorption von Photonen in der Ladungslawine wesentlich häufiger zum Bruch der Verbindungen innerhalb des Moleküls als zu dessen Ionisierung [DWH 86]. Als Beispiel sind in Tabelle 3.2.1 einige der möglichen Reaktionen des Methans aufgezeigt.



Tab. 3.2.1: Bildung von Radikalen am Beispiel des Methans

Hierbei entstehen chemisch äußerst reaktive Radikale mit hohem Dipolmoment. Da dieses im Gasverstärkungsbereich in unmittelbarer Nähe des Anodendrahtes passiert, steigt hier die Konzentration dementsprechend an. Hier können die Radikale nun miteinander und mit dem Anodendraht reagieren, was schnell zu schwerflüchtigen Polymerisationsprodukten führt (vergl. Abb. 3.2.1) [SAU 86]. Ähnliche Reaktionen führen auch zu Ablagerungen auf den Kathoden [DAN 88]. Die Auswirkungen sind aber deutlich kleiner wegen der größeren Fläche der Kathode und der daraus resultierenden kleineren Filmdicke der Polymerisate.

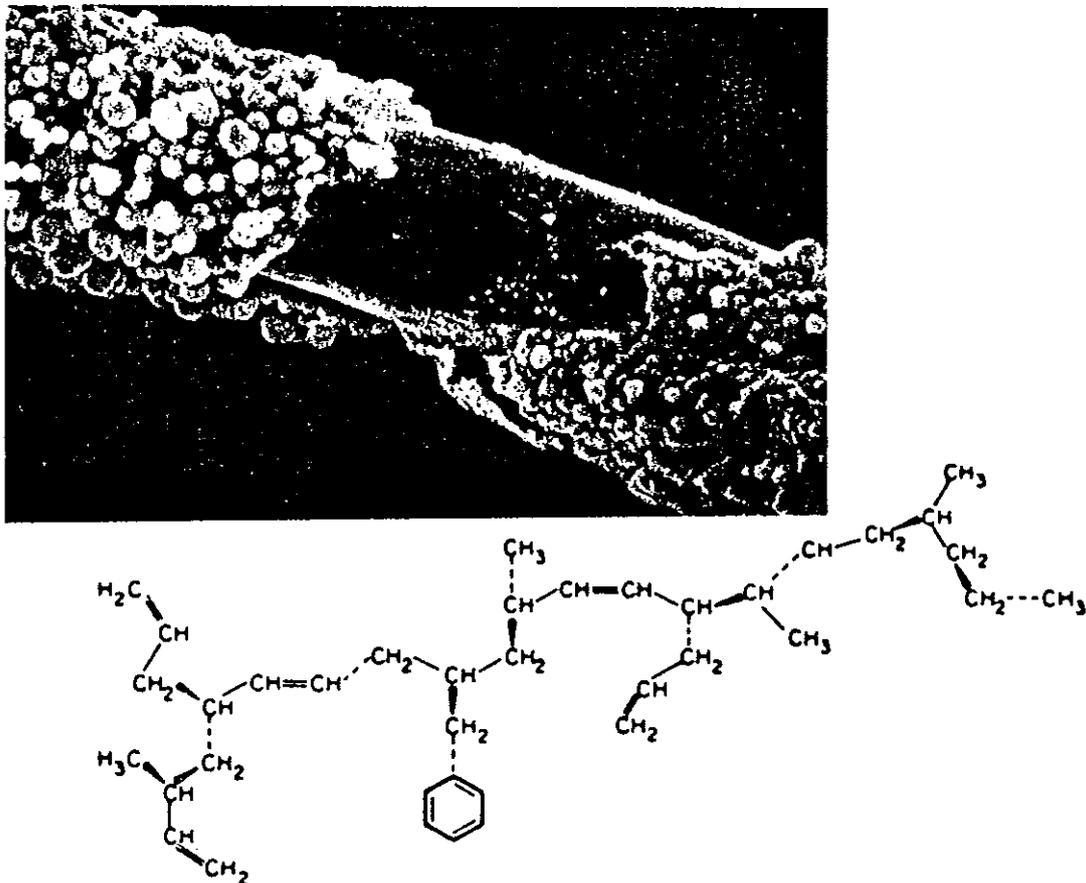


Abb. 3.2.1: Anodenablagerungen und Modell entsprechender Polymere [LBL 86]

Verunreinigungen in der Kammer können den oben beschriebenen Prozeß noch beschleunigen, in dem sie entweder aufgrund ihrer niedrigen Bindungsenergien die Konzentration von Radikalen erhöhen (z.B. FCKW's aus Klebstoffen, Farben etc.) oder aber noch schwerflüchtigere Polymere bilden (z.B. Silizium in Form von Staub). Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, daß die Verunreinigungen bereits polymer vorliegen und als Aerosol in die Kammern gelangen (z.B. Öle und Reinigersubstanzen aus Gasflaschen).

Die oben beschriebenen Ablagerungen auf den Elektroden führen zu einer Verschlechterung der Arbeitsweise der Kammern. Insbesondere werden die Pulshöhen kleiner und es treten Blindströme auf.

Das Abnehmen der Pulshöhen kann dadurch erklärt werden, daß der Anodendrahtdurchmesser aufgrund der Ablagerungen größer wird. Die elektrische Feldstärke E um den Draht wird also kleiner, da E sich wie $1/r$ verhält. Folglich wird die kinetische Energie der Ionen und Elektronen in der Ladungslawine weniger stark anwachsen, es werden weniger Atome ionisiert, und die Gasverstärkung fällt ab. Ein anfangs schmaler Kammerpuls wird zu abnehmenden Pulshöhen immer breiter, wobei sogar völlig neue Peaks entstehen können. Energieauflösung und Effizienz sind dementsprechend schlecht und auch die Driftgeschwindigkeit ändert sich deutlich. Bei fortschreitender Beschichtung wird somit eine eindeutige Energiezuordnung der Peaks in einer Pulshöhenverteilung zunehmend unmöglich. Die Koexistenz von "gealtertem" und "normalem" Peak ist hierbei auf lokale Inhomogenitäten in der Drahtbeschichtung zurückzuführen.

Der zeitliche Ablauf eines solchen Prozesses ist anhand der Pulshöhenverteilung einer Fe^{55} - Quelle in Abbildung 3.2.2 dargestellt.

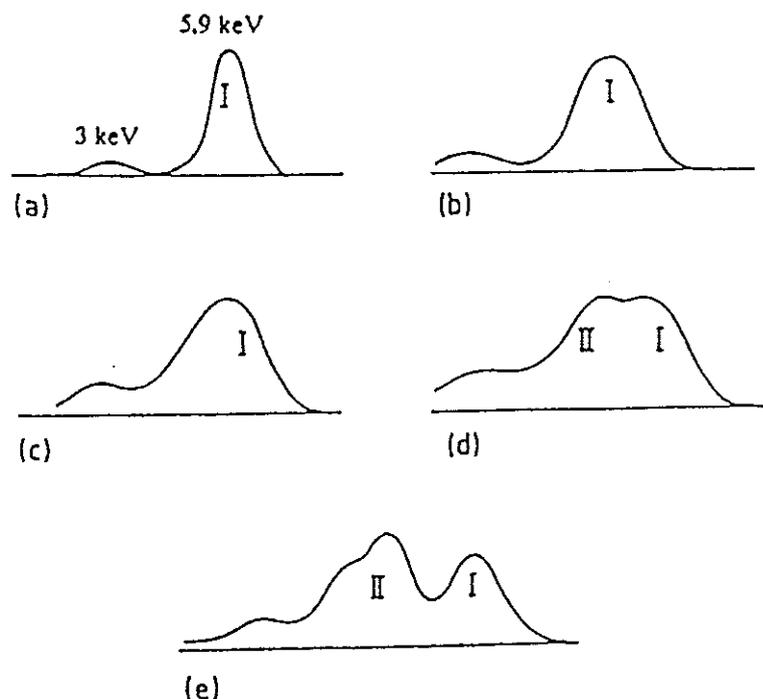


Abb. 3.2.2: Zeitlicher Verlauf einer Kammeralterung

Bild (a) zeigt den Zustand zu Beginn der Messungen: Photo- und Escape-Peak sind deutlich getrennt. Mit zunehmender Beschichtung des Anodendrahtes erfolgt eine Verbreiterung des anfangs schmalen Photopeaks (I) zu abnehmenden Pulshöhen (b)–(d), wobei auch neue Peaks (II) entstehen können (e).

Ein weiteres Beispiel für die Alterung von Nachweiskammern ist in Abbildung 3.2.3 zu sehen. Es ist die Zählrate einer Proportionalkammer in Abhängigkeit von der angelegten Hochspannung bei verschiedenen Teilchenflüssen vor (durchgezogene Linien) und nach (gestrichelte Linien) einer Bestrahlung von etwa 0.1 C/cm aufgetragen.

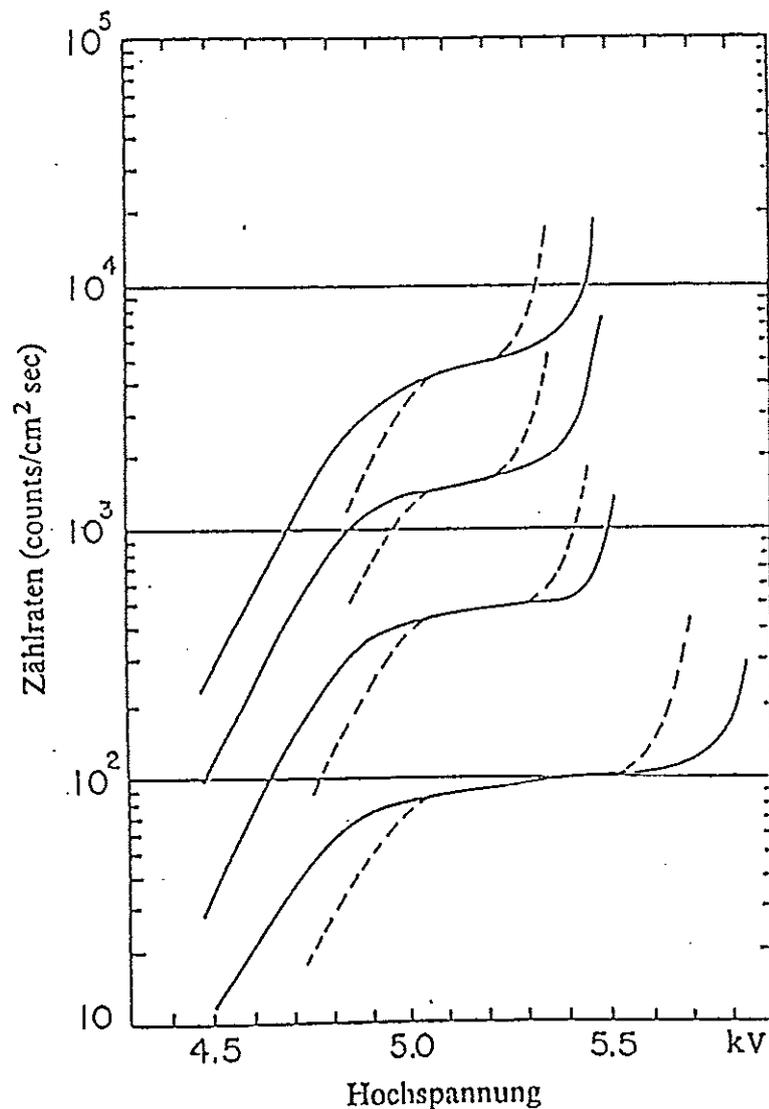


Abb. 3.2.3: Zählrate für 5.9 keV Röntgenstrahlen vor und nach Alterung einer Kammer [CHA 72]

Es ist deutlich erkennbar, daß der Arbeitsbereich der Kammer, also das horizontale Plateau, kleiner geworden ist. Der Anfang des Plateaus ist, wegen des Abfallens der

Gasverstärkung, zu höheren Spannungen hin verschoben und die Durchbruchspannung hat sich erniedrigt.

Ablagerungen an der Kathode dürften verantwortlich sein für die Blindströme, die in gealterten Kammern beobachtet werden können. Diese dünnen, isolierenden Schichten bewirken, daß Ionen aus der Ladungslawine eine längere Zeit zur Neutralisation brauchen. Die Ionendichte auf diesem Film ist abhängig vom Gleichgewicht zwischen Produktions- und Neutralisationsrate der Ionen. Erreicht die Dichte, etwa bei hohen Zählraten, einen kritischen Wert, so kann das elektrische Dipolfeld durch die isolierende Schicht eine Stärke erreichen, derart daß Sekundäremission stattfinden kann (Malter-Effekt). Da diese Elektronen auf dem Weg zur Anode wieder neue Ionisation erzeugen, wird der Prozeß mit der Zeit selbsterhaltend und es bilden sich Blindströme.

3.3 VERMEIDUNG VON ALTERUNGSEFFEKTEN

Die Alterung von Drahtkammern ist zurückzuführen auf eine zunehmende Beschichtung der Elektroden mit Polymerisationsprodukten der als Löschgas verwendeten Kohlenwasserstoffe. Zur Vermeidung bzw. Verlangsamung von Alterungseffekten muß also die Polymerisationsrate an den Elektrodenoberflächen verringert werden. Einige Verfahren hierzu, welche auch bei H1 Anwendung finden, sollen im folgenden vorgestellt werden.

a) Gasqualität

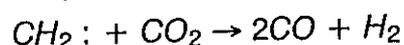
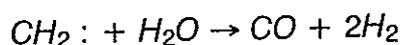
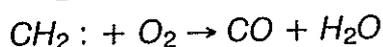
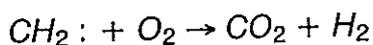
Zum Betrieb der Kammern sollten nur Gase höchster Reinheit benutzt werden, um die Konzentration der in Abschnitt 3.2 erwähnten Verunreinigungen (z.B. Öle, Staub, Halogene) so niedrig wie nur irgend möglich zu halten. Zu diesem Zweck ist auch der Einsatz von Staubfiltern und Reinigern zu empfehlen. Außerdem muß bei der Auswahl der Materialien zum Bau von Kammern und Gassystemen sorgfältig vorgegangen werden, da hier die Gefahr besteht, daß Halogenverbindungen durch Ausgasung ins Kammergas gelangen. In Tabelle 3.3.1 sind einige dieser Verbindungen aufgelistet, die entweder wegen ihrer häufigen industriellen Anwendung in Gasflaschen vorliegen können oder beim Bau von Kammern und Gassystemen verwendet werden.

C_2Cl_4	Reinigungsmittel
C_2F_4	Teflondichtungen
CH_2Cl_2	Farben, Lacke
CCl_3F	Kühlmittel
CCl_2F_2	Kühlmittel

Tab. 3.3.1: Häufige Halogenverunreinigungen [JVA 86]

b) Nicht-polymerisierende Additive

Es gibt mehrere mögliche Mechanismen, wie diese Additive den Alterungsprozeß verlangsamen können. Es handelt sich hier durchweg um Substanzen mit einer oder mehreren Sauerstoffbindungen (z.B. Wasser, Alkohole, Ether etc.). Die hemmende Wirkung dieser Beimischungen auf die Polymerisationsrate im Kammergas ist im wesentlichen auf das Vorhandensein von Sauerstoff im Molekül zurückzuführen. Falls diese Moleküle zerbrechen, so ermöglicht die große Elektronegativität von Sauerstoff eine schnelle Rekombination bzw. die Bildung von leichtflüchtigen Endprodukten.



Tab. 3.3.2: Effekt von Additiven auf Radikale [DWH 86]

Der Effekt wird noch dadurch verstärkt, daß diese Sauerstoffverbindungen schon in ihrer ursprünglichen Konfiguration ein hohes Dipolmoment haben und sich dementsprechend bevorzugt an den Elektrodenoberflächen aufhalten.

Additiv	Formel	Dipolmoment [Debye]	Ionisationsenergie [eV]	Dissoziationsenergie [eV]
Wasserdampf	$H-O-H$	1.85	12.6	5.2
Alkohole	$R-O-H$	1.66-1.7	10.5 (eth.) 9.98 (isop.)	4.0 4.0
Ethere	$R-O-R'$	1.29	10.5 (DME)	> 3.2
Methylal	$CH_3-O-CH_2-O-CH_3$	1.0	10.0	> 3.2

Tab. 3.3.3: Eigenschaften einiger Additive [JVA 86, JVA 90, RPS 77, LAB 50]

In ihren weiteren Eigenschaften, wie niedrige Ionisationsenergien (außer Wasser) und große Wirkungsquerschnitte für Photonenabsorption, ähneln sie den Kohlenwasserstoffen. Die alleinige Verwendung dieser Additive als Löschgase ist jedoch wegen der geringen Dampfdrücke nicht möglich.

Wasserdampf als Beimischung hat noch einen weiteren Vorteil, falls sich bereits Ablagerungen gebildet haben. Die Leitfähigkeit dünner Polymerschichten kann durch Wasserdampf erhöht werden, wodurch die Emission von Sekundärelektronen durch den Malter-Effekt vermieden wird.

c) Gasfluß und andere Parameter

Eine hohe Gasflußrate verringert die Konzentration von freien Radikalen an den Elektrodenoberflächen durch einen einfachen Verdünnungseffekt. Die hohe Flußrate bewirkt, daß mehr intakte Kohlenwasserstoffmoleküle nachgeliefert als neue Radikale gebildet werden. Folglich sinkt deren Konzentration. Daneben können locker gebundene oder zu den Elektroden driftende Polymere aus der Kammer gespült werden, wodurch ebenfalls die Alterungsrate gesenkt wird.

Ein weiterer Punkt, der großen Einfluß auf die Alterungsrate hat, ist die Beschaffenheit bzw. die Zusammensetzung der Elektroden. Je größer die Elektrodenflächen sind (z.B. Kathodenflächen statt -drähten), desto dünner sind die Ablagerungen bei gegebener Polymerisationsrate und desto kleiner ist die Beeinflussung des Kammerbetriebs. Die Zusammensetzung der Elektroden spielt insofern eine Rolle, als daß einige Bestandteile einer Legierung (z.B. Al, Cu in Stablotmdrähten) unter Umständen mit Radikalen aus der Ladungslawine reagieren und so die Ablagerung von Polymeren beschleunigen könnten [NEL 86]. Auch Funkenbildung in der Kammer könnte zu ähnlichen Folgen führen, in dem sie die Elektrodenoberflächen so verändern, daß die Polymeranlagerung erleichtert wird [JVA 86].

Am wenigsten begriffen ist bisher der Einfluß von Druck und Temperatur auf die Alterung von Nachweiskammern. Zwar gibt es hierzu mehrere Veröffentlichungen, doch können noch keine verbindlichen Aussagen gemacht werden (für eine Zusammenfassung siehe [JVA 86]).

4. TESTAUFBAU

Für die Versorgung der Spurkammern des H1-Detektors existieren in der HERA Halle Nord drei Gassysteme mit insgesamt 7 offenen und 4 geschlossenen Kreisläufen [SIM 93]. Zwecks Vermeidung von Alterungseffekten bei den Drahtkammern (siehe Kap. 3) sollen den Kammergasen verschiedene Additive zugesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde für H1 eine Anlage entworfen, die diese Substanzen kontinuierlich zumischt (Kap. 4.2). Desweiteren wurden in Aachen Messungen durchgeführt bezüglich der Verträglichkeit eines dieser Additive (2-propanol) mit in der Industrie verwendeten Gasreinigungssystemen (Kap. 4.3). Dieses war insofern von Interesse, als daß sich in geschlossenen Systemen eindiffundierende Verunreinigungen akkumulieren können und deswegen entfernt werden müssen. Ähnliche Untersuchungen in Zusammenhang mit Ethanol wurden bereits vorher durchgeführt [GKE 90]. Für die Messungen wurde ein geschlossener Gaskreislauf aufgebaut (Kap. 4.1), der den Einsatzfall möglichst realistisch simulieren sollte. Die Gaszusammensetzung wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen (Kap. 4.4) sowie eines Sauerstoffmeßgerätes kontinuierlich überwacht.

4.1 GASSYSTEM

Der Einsatz von Gassystemen beim Betrieb von Nachweiskammern ist nötig um möglichst konstante Arbeitsbedingungen für dieselben zu erhalten. Sowohl die Zusammensetzung und Reinheit der Kammergasmischungen als auch die Druckverhältnisse in den Kammern müssen genau geregelt und überwacht werden. Außerdem muß das Gassystem für eine Zirkulation der Gase durch die Kammer sorgen, so daß die Homogenität der Mischungen sowie deren Transport zu den Reinigern gewährleistet ist. Im folgenden wird beschrieben, wie der bei den Tests verwendete Gaskreislauf (Abb. 4.1.1) die oben genannten Erfordernisse erfüllt.

a) Herstellung der Gasmischungen

Mit Hilfe von Druckminderern können Gasflaschen an den Einlaßteil (Inlet) des Gassystems angeschlossen werden. Auf diese Weise können dann der Gaskreislauf und die Testkammer mit verschiedenen Gasen gespült bzw. Gasmischungen hergestellt werden.

Ein Spülen von Kreislauf und Kammer ist nötig, um die Luft, die sich anfangs im System befindet, in einen Abgaskanal (Vent) zu verdrängen. Man benutzt hierzu meist das Gas, welches später die Funktion des Zählgases übernehmen soll. Nach einer Durchflußmenge, die dem mehrfachen Volumen des Systems entspricht, ist die Konzentration der Fremdgase so weit abgesunken, daß der Vorgang abgeschlossen werden kann.

Nach dem Spülen sind Kammer und Gaskreislauf mit dem reinen Zählgas (Argon) gefüllt. Anschließend können die Löschgase (Leichte Kohlenwasserstoffe) entsprechend dem für die Mischung gewünschten Partialdruckverhältnis im Vorratsbehälter (barrel) hinzugemischt werden. Hierzu wird die Kammer mittels "internal bypass" gebrückt und aus dem Barrel soviel Argon abgepumpt, daß, nach Auffüllen mit Löschgas auf den Solldruck, das gewünschte Mischungsverhältnis erreicht wird.

Das Anmischen über die Partialdruckverhältnisse ist zwar strenggenommen nur für ideale Gase richtig, aber die Abweichungen sind hier vernachlässigbar klein, da die verwendeten Permanentgase (Argon, Äthan, Propan) sich nicht im Bereich des kritischen Druckes beziehungsweise der kritischen Temperatur befinden. In Fällen, wo es auf höchste Genauigkeit ankommt, kann die Anmischung auch gemäß ISO-Norm 6146-1979 (E) erfolgen, die spezifiziert wie Abweichungen vom Idealgasverhalten korrigiert werden sollen [ISO 79].

Die Beimischung von Alkoholdämpfen erfolgt in einer Einheit, die Alkohol in flüssigem Zustand enthält. Nachdem diese Einheit gespült worden ist, kann sie über die Ventile Alc-1 und Alc-2 in den Kreislauf geschaltet werden. Dem durchströmenden Gas wird dann Alkoholdampf entsprechend dessen Dampfdruck hinzugemischt. Die Konzentration an Alkoholdampf im Kammergas kann so über die Temperatur in der Einheit geregelt werden. Genauere Angaben hierzu sind in Kapitel 4.2 zu finden.

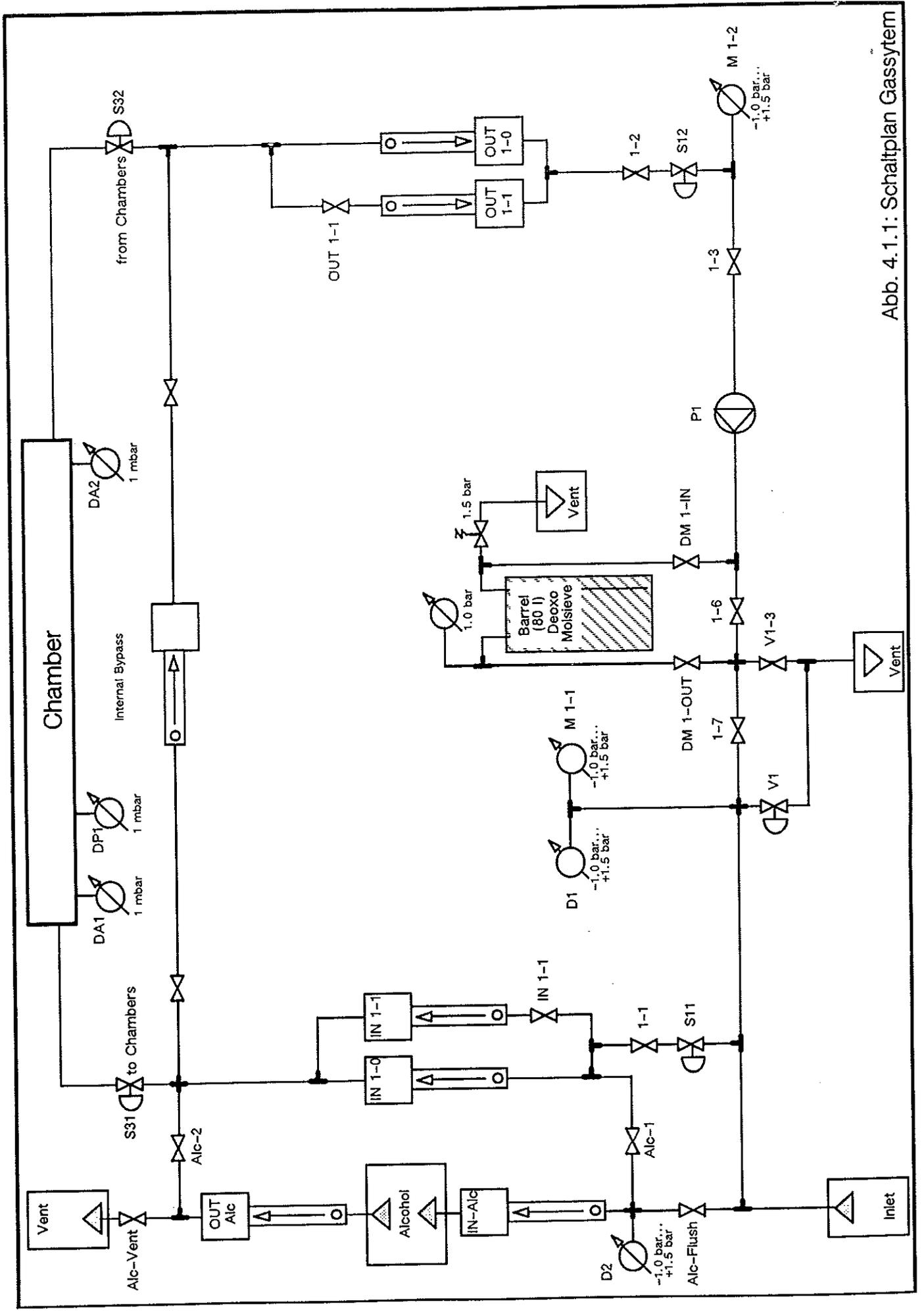


Abb. 4.1.1: Schaltplan Gassystem

b) Umwälzung und Reinigung der Kammergase

Die Membranpumpe P1 sorgt für eine kontinuierliche Zirkulation der Gase im System. Verunreinigungen, welche durch die dünnen Kammerwände eindiffundieren können, werden so zur Reinigereinheit transportiert. Das gleiche gilt auch für eventuell in der Kammer entstehende Crackprodukte der Kohlenwasserstoffgase. Zur Vermeidung einer Anreicherung dieser Verunreinigungen werden diese durch Adsorption in den Reinigern entfernt.

Die Reinigereinheit besteht aus Molekularsieb und aus Katalysator (siehe Abb. 4.1.2). Das Molekularsieb dient in erster Linie zur Entfernung von Wasserdampf aus dem Gasgemisch, wohingegen der Katalysator den Sauerstoff adsorbieren soll. Die Funktion dieser Reiniger wird in Kapitel 4.3 genauer beschrieben.

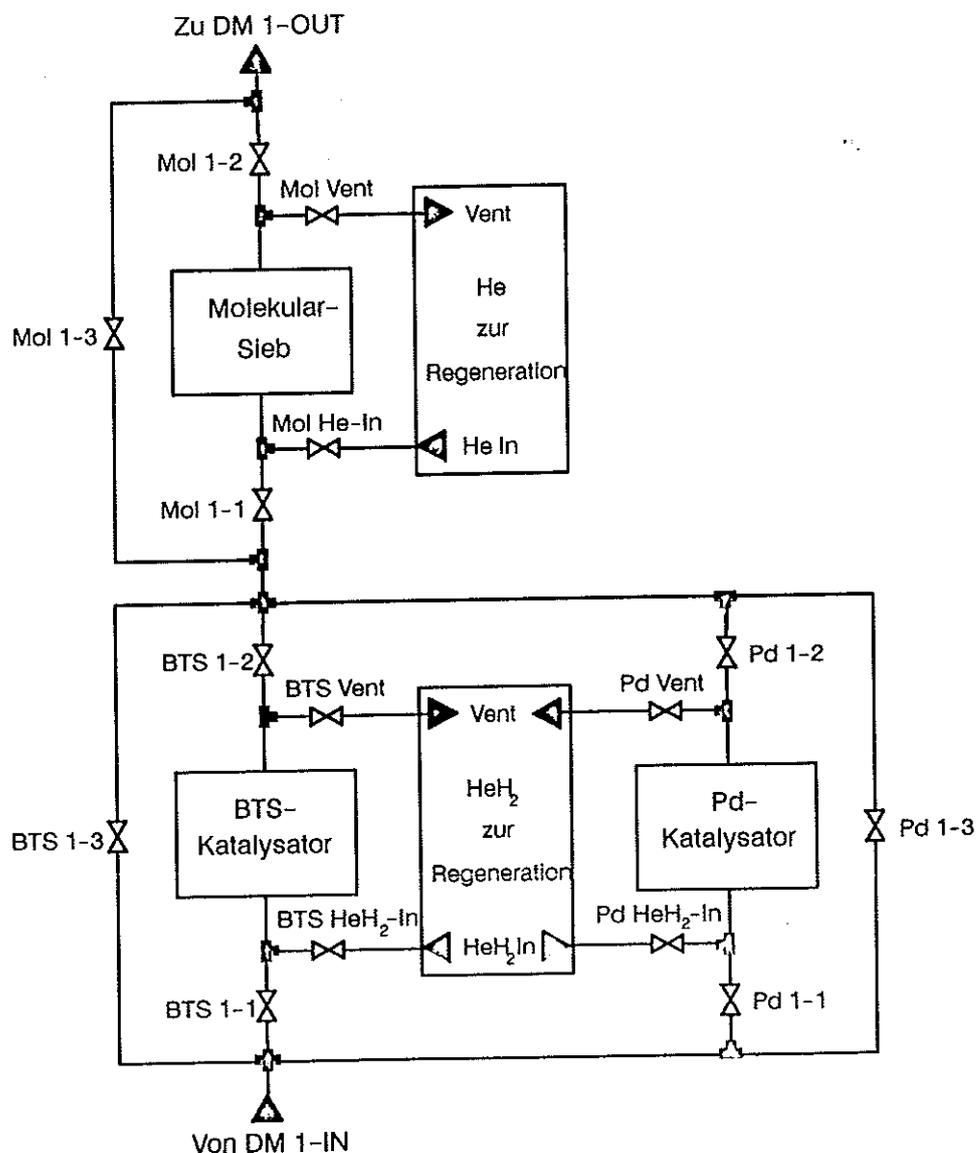


Abb. 4.1.2: Schaltplan Reinigereinheit

Das Reinigermaterial ist in Edelstahlbehältern untergebracht und kann für den Betrieb bzw. zur Regeneration mit Heizspiralen erwärmt werden. Die Temperaturüberwachung geschieht im Einlaß des Edelstahlgefäßes mittels eines Digitalthermometers. Es ist

möglich die Reiniger jeweils einzeln in den Kreislauf zu schalten, um so deren Wechselwirkungen mit den Gasgemischen getrennt zu studieren. Außerdem können auf diese Weise die Reiniger zur Regeneration unabhängig vom restlichen Gassystem gespült werden.

c) Druckregulierung der Kammer

Um möglichst realistische Bedingungen zu schaffen, wurde eine Testkammer verwendet, die bereits im Rahmen des EHS-Experiments am CERN sowie bei Versuchen am Fermilab eingesetzt wurde. Es handelt sich hier um eine Konstruktion mit Kathodenflächen aus dünnen (50 μm), mit Aluminium beschichteten, Mylarfolien, welche auf einen 4 cm dicken, glasfaserverstärkten, Epoxidharzrahmen aufgespannt sind.

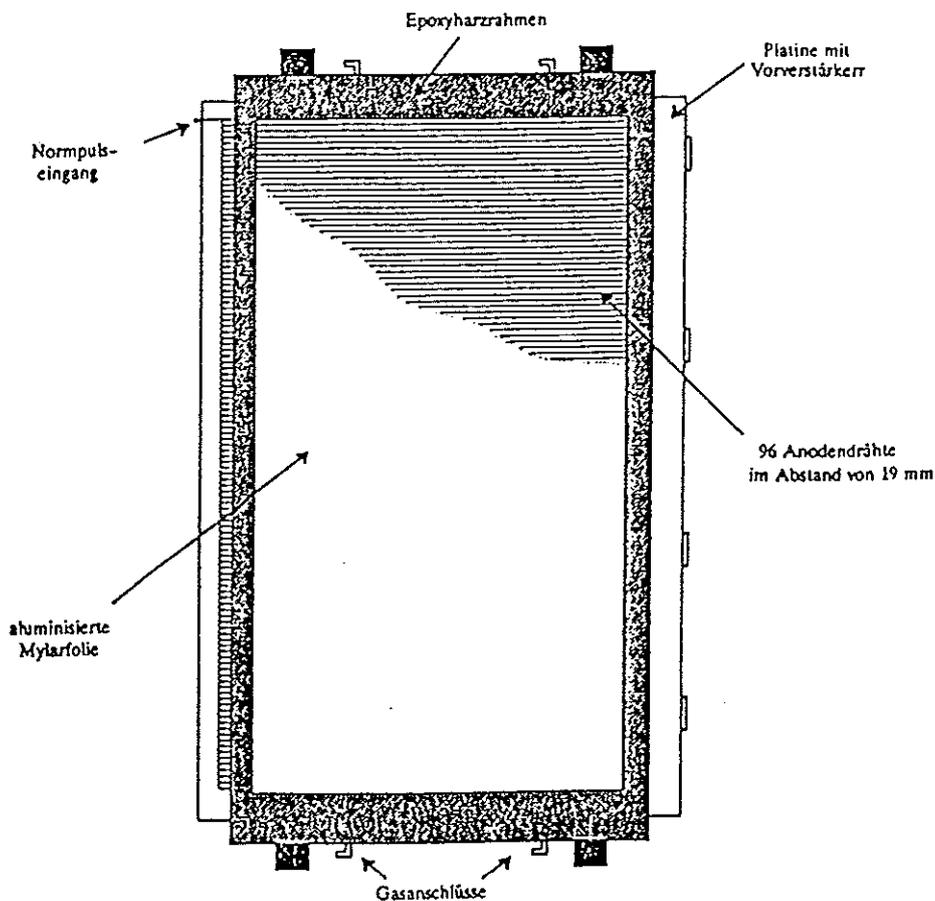


Abb. 4.1.2: Die verwendete Proportionalkammer [GKE 90]

Gleichzeitig dienen die beiden Folien dazu, den Gasraum von 80 Litern im Innern der Kammer gegenüber der Außenluft abzuschließen. Um ein Ausbeulen der Kammer und die daraus resultierende Feldverformung [WST 86] zu verhindern, ist die Druckregulierung besonders wichtig.

Die Überwachung und Regelung des Kammerdrucks wird in dem beschriebenen System von einem Mikroprozessor TM990 übernommen. Nachdem Sollwert und Regelgrenzen festgelegt worden sind, können sie mit dem Signal des Druckauf-

nehmers DA1 (Abb. 4.1.1) verglichen werden. Dieser Druckmesser mißt den statischen Innendruck der Kammer gegenüber Außendruck und ist, aufgrund des großen Kammervolumens, unempfindlich gegenüber Flußschwankungen im Gassystem. Bei Überschreiten des Regelwertes schließt der Prozessor das Magnetventil S11, bei Unterschreiten S12. Das gesamte System wird durch Steuern der Durchflußmenge mit Hilfe der manuellen Nadelventile IN1-0, IN1-1 und OUT1-0, OUT1-1 innerhalb des Regelbereiches stabilisiert (Abb. 4.1.1).

Als zusätzliche Absicherung gegen Über- bzw. Unterdruck bei einem Ausfall der Regelung ist der Drucksensor DP1 mit Notabschaltern verbunden, so daß größere Schäden an Kammer und System verhindert werden.

d) Überwachung der Kammergaszusammensetzung

Die Zusammensetzung der Kammergase beeinflußt in hohem Maße das Verhalten der Testkammer. Um Veränderungen frühzeitig erkennen zu können, sind verschiedene Kontrollmechanismen vorhanden.

Über die 1.6 m hohe Gassäule zwischen den Druckaufnehmern DA1 und DA2 kann durch die angezeigte Druckdifferenz die Gasdichte bestimmt werden. Aus der Gasdichte wiederum kann eine grobe Abschätzung der Gaszusammensetzung vorgenommen werden. Sollte sich die Gasmischung also beispielsweise aufgrund eines Lecks stark verändert haben, so kann dies sehr einfach erkannt werden.

Eine genaue Analyse der Kammergaszusammensetzung erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen. Die Gaschromatographie ist, wie alle anderen chromatographischen Verfahren, eine Trennmethode für Stoffgemische; sie kann aber auch qualitative und quantitative Analysen eben jener Mischungen liefern. Gaschromatographische Analysen sind besonders geeignet im Bereich der flüchtigen Verbindungen hinsichtlich Präzision, Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit ihrer Ausführung. Eine genauere Beschreibung dieses Verfahrens erfolgt in Kapitel 4.4

Um auch kleinste Mengen an Sauerstoff feststellen zu können, ist ein Sauerstoffmeßgerät [SYS 90] im Gaskreislauf installiert. Mit diesem Gerät kann auch der Zustand bzw. die Effektivität der Reiniger kontrolliert werden. Ein Zunehmen von Wasser- und/oder Sauerstoffgehalt deutet, falls kein Leck vorliegt, auf eine sinkende Aufnahmebereitschaft der Reiniger hin und damit auf die Notwendigkeit einer Regeneration derselben.

4.2 ALKOHOLBEIMISCHUNGSANLAGE

Um Alterungseffekte der Nachweiskammern zu vermeiden, werden den Kammergasen verschiedene, nicht-polymerisierende Additive zugefügt. Die definierte Zumischung dieser Beimengungen erfolgt über eine eigens hierfür konzipierte Anlage, welche im Folgenden genauer beschrieben werden soll.

a) Zweck der Anlage

Ablagerungen auf den Elektroden führen zu einer Verschlechterung der Arbeitsweise von Drahtkammern (Kap. 3.2). Da es sich bei diesen Ablagerungen im wesentlichen um Polymerisationsprodukte der Kammergase handelt, ist es naheliegend durch Beimischungen zu diesen Kammergasen die Polymerisationsrate zu senken. Bei H1 werden als Beimischungen hauptsächlich Alkohole und Wasser eingesetzt, zu deren Verhalten bereits Erfahrungen vorliegen (Übersicht in [JVA 86])

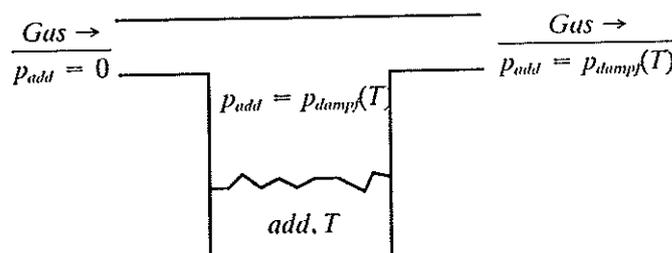
Die Additive ähneln in ihren Eigenschaften den Löschgasen, weshalb schwankende Konzentrationen dieser Dämpfe das Kammerverhalten empfindlich beeinflussen können. Dies gilt insbesondere für Gemische mit relativ niedrigen Löschgaskonzentrationen (z.B. Planars & MWPCs: Ar/C₃H₈/C₂H₅OH 89/10/1). Vorarbeiten zeigen, daß je nach Kammertyp und -größe bereits Konzentrationsänderungen von $\pm 0.05\%$ beim Ethanol zu einer Änderung der Gasverstärkung von $\pm 3\%$ führen können [PFL 92]. Um die Konstanz der Bedingungen zu gewährleisten ist eine Anlage erforderlich, welche die Additive laufend unter reproduzierbaren Verhältnissen zumischen kann.

b) Funktionsweise der Anlage

Bei H1 wurde das Verfahren gewählt bei dem der Anteil der Beimengungen über deren Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur gesteuert wird. Hierbei durchströmt das Kammergas die Dampfphase über dem gewünschten Additiv, das in einem Behälter in flüssiger oder fester Form vorliegt. Auf diese Weise enthält das Gas nach Einstellen eines dynamischen Gleichgewichts einen exakt definierten Prozentsatz dieser Beimengung.

$$(\text{Vol}\%)_{\text{add}} = \frac{p_{\text{add}}}{p_{\text{system}}} \cdot 100\%$$

Der Zahlenwert dieses Anteils kann anschließend mit Hilfe einer Temperaturregelung (Heizung bzw. Kühlung) auf den Sollwert eingestellt werden.

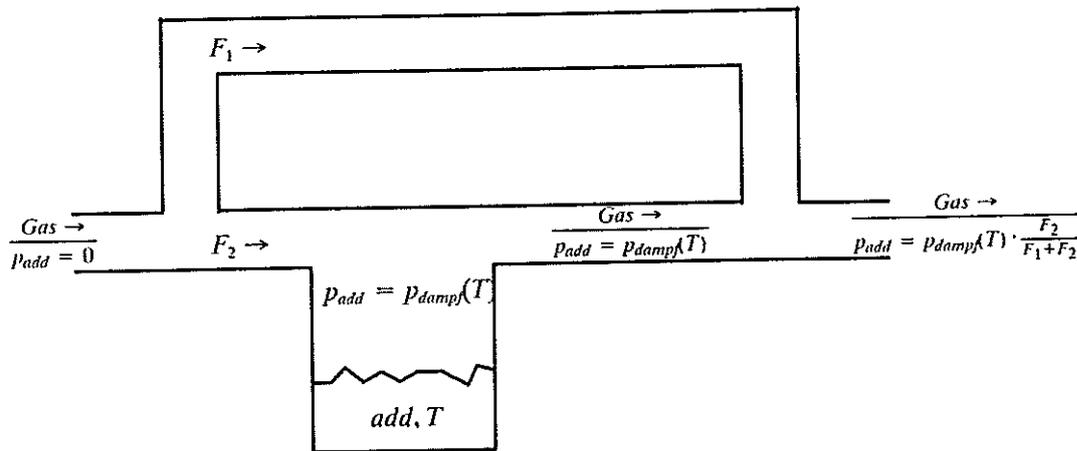


p_{add} : Partialdruck des Additivs

p_{dampf} : Dampfdruck des Additivs bei der Temperatur T

Abb. 4.2.1: Schema Zumischung über Dampfdruck

Als zweite Möglichkeit wurde auch eine Beimischung über Flußverhältnisse in Betracht gezogen.



p_{add} : Partialdruck des Additivs

p_{dampf} : Dampfdruck des Additivs bei der Temperatur T

F_i : Fluß durch den jeweiligen Bereich

Abb. 4.2.2: Beimischung über Flußverhältnisse

Diese zweite Lösung wurde allerdings verworfen, da einige Vorversuche [SIM 91] zeigten, daß die Einstellung der Flußverhältnisse recht kritisch ist. Insbesondere hätte dieses Verfahren immer menschliches Eingreifen erfordert um eine korrekte Regelung der Additivkonzentrationen zu gewährleisten. Bei der Beimischung über den Dampfdruck wird diese Regelung von einem Mikroprozessor übernommen werden, der die Temperatur des Behälters steuert.

c) Aufbau der Anlage

Hauptbestandteil der Anlage ist ein No-Frost Gefrierschrank [LIE 05]. Dieser Gefrierschrank ist in der Lage konstant tiefe Temperaturen von bis zu ca. -28°C zu erzeugen, was für die Erfordernisse bei H1 völlig ausreicht. In diesem Schrank sind insgesamt sechs Behälter aus Messing untergebracht, die das entsprechende Additiv aufnehmen können und über entsprechende Ein- und Auslaßöffnungen für die Gasdurchführung sowie das Befüllen und Entleeren verfügen (vergl. Abb. 4.2.3). Desweiteren ist jeder Behälter beheizbar und mit einem PT100 Temperaturfühler ausgestattet um eine Temperaturregelung zu ermöglichen. Die Temperatur des Additivs wird, nach Vorbild der Temperatursteuerung der Reinigersysteme [SIM93], vom zentralen Mikroprozessor des jeweiligen Gassystems gesteuert, der die Heizung des entsprechenden Behälters bei Unter- bzw. Überschreiten des Sollwertes ein- bzw. ausschaltet.

Desweiteren ist jeder Behälter mit mechanischen Druckaufnehmern verbunden, die eine schnelle Kontrolle des Systemdrucks am Kühlschranks p_{system} ermöglichen. Für die Behälter vom Vorwärts Tracker und die CJC-Kammern ist außerdem noch je eine elektrische Druckdose vorhanden, um die Ablesegenauigkeit zu vergrößern. Dieses war für die anderen drei Behälter nicht notwendig, da der Druck hier nur wenige Millibar vom Luftdruck abweichen kann (siehe hierzu [SIM93]).

Vom sicherheitstechnischen Standpunkt ist noch erwähnenswert, daß jeder Behälter zur Sicherung gegen Überdruck über ein Federventil mit der Abgasleitung (Vent) verbunden ist (Abb. 4.2.3). Außerdem wird der gesamte Kühltank innen mit Stickstoff gespült, um die Entstehung explosiver Gemische zu vermeiden, falls aus irgendeinem der Kreisläufe brennbares Gas austreten sollte.

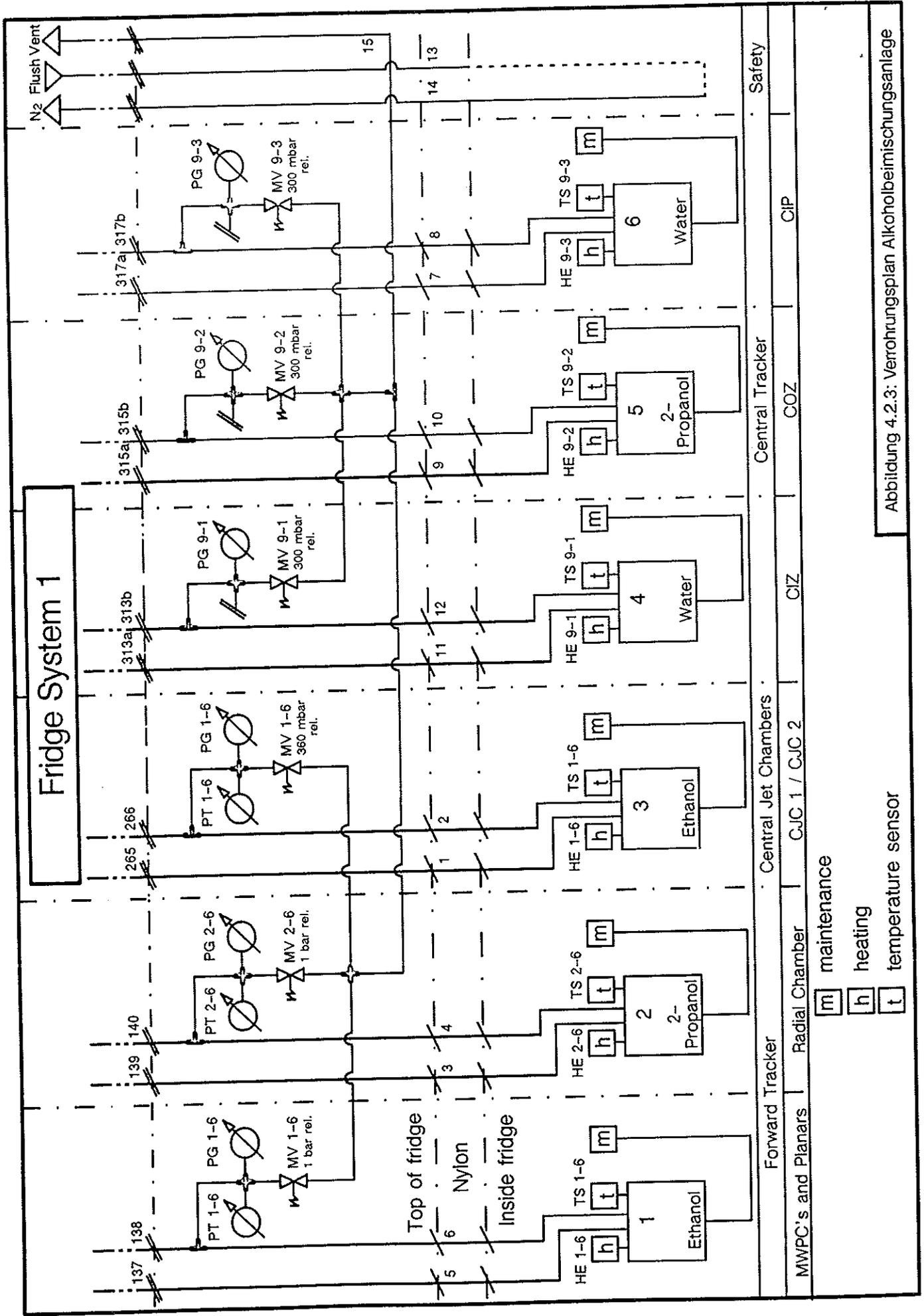
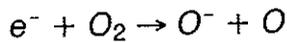


Abbildung 4.2.3: Verrohrungsplan Alkoholbeimischungsanlage

4.3 GASREINIGER

Kammergase für den Betrieb von Nachweiskammern bei Experimenten der Hochenergiephysik müssen besonders rein sein. Bei geschlossenen Gaskreisläufen, wie dem im vorigen Kapitel beschriebenen, können sich aber eindiffundierende Verunreinigungen anreichern und so den Betrieb der Nachweiskammern stören. Schon geringe Konzentrationen elektronegativer Substanzen wie O_2 oder H_2O führen hierbei zu nachweisbaren Effekten. Über Prozesse wie beispielsweise

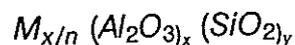


kann Sauerstoff Elektronen einfangen (Elektron-Attachment) und wird zu schweren negativen Ionen, welche wegen ihrer geringen Geschwindigkeit auf dem Weg zum Anodendraht keine neuen Gasatome ionisieren können. Wasser im Kammergas zeigt bei Abwesenheit von Sauerstoff kein Elektron-Attachment, allerdings wird das Attachment am Sauerstoff durch die Anwesenheit von Wasser verstärkt. [HUK 88] Dementsprechend verringert sich die Gasverstärkung und damit die auf dem Zählrohr deponierte Ladung bzw. die gemessene Pulshöhe. Um diesen Effekt zu vermeiden werden in geschlossenen Gaskreisläufen verschiedene Reiniger zum Entfernen solcher Verunreinigungen eingesetzt.

a) Zeolithische Molekularsiebe

Weigel und Steinhoff beobachteten 1925 die ausgeprägte Trennwirkung natürlicher Zeolithe, einer Mineralklasse, die 1756 von Cronstedt entdeckt worden war. Ab etwa 1945, als die großtechnische Produktion von künstlichen Zeolithen, sogenannten Molekularsieben, möglich wurde, wurden diese mehr und mehr für adsorptive Trennungen verwendet.

Molekularsiebe sind Aluminosilikate, die aus kristallinen AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern als primären Strukturen aufgebaut sind. Zum Ausgleich der negativen Ladung des AlO_4 -Tetraeders sind Ionen von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen, in der Regel Ca, Na oder K, eingebaut. Die allgemeine Zusammensetzung ist demnach gegeben durch:



Die primären AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder ordnen sich zunächst zu einem Kubooktaeder an. Bei der einfachsten Anordnung, dem Zeolith-Kristall Typ A, werden dann jeweils acht dieser Kubooktaeder über die quadratischen Flächen zu einem Würfel verbunden (siehe Abbildung 4.3.1), wodurch Hohlräume definierter Größe entstehen.

Moleküle, die klein genug sind, dringen in diese Höhlen ein und werden dort von van der Waals Kräften festgehalten. Zur Aktivierung, also zur Erzeugung der charakteristischen Porenstruktur, muß allerdings noch das, aus dem Herstellungsprozeß stammende, Kristallwasser durch Trocknung bei Temperaturen von bis zu $500^\circ C$ ausgetrieben werden.

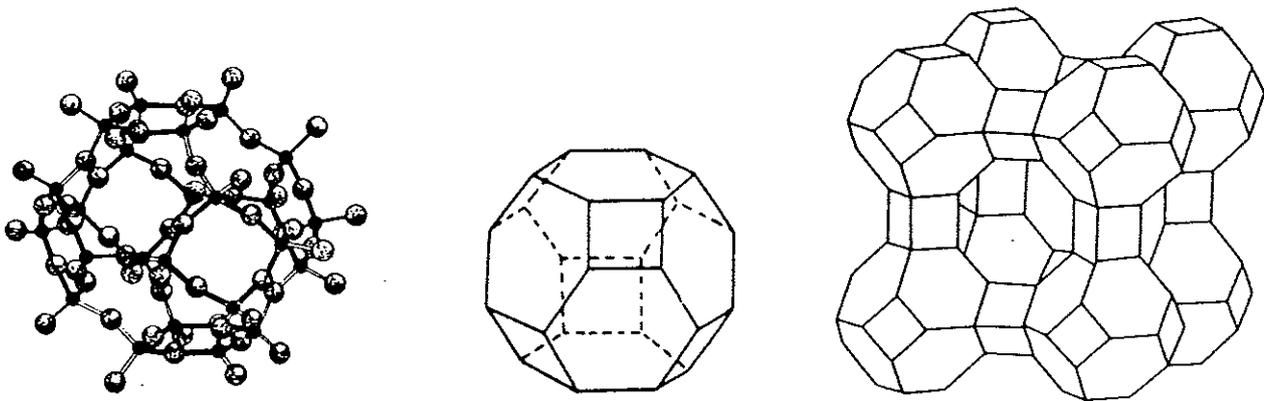


Abb. 4.3.1: Molekül -> Kubooktaeder -> (x8) Kubus [SUP 89, KAS 88]

Für die Adsorption von Substanzen durch Molekularsiebe ist der kritische Moleküldurchmesser derselben maßgebend. Man versteht hierunter den Durchmesser der das Molekül umschreibenden Kugel bzw. bei Kettenmolekülen den Durchmesser des größten Umkreises senkrecht zur Kette. Molekularsiebe können alle Stoffe adsorbieren, deren kritischer Moleküldurchmesser kleiner ist als ihre Porengröße. Durch die Elastizität der Moleküle und kinetische Effekte können allerdings auch noch etwas größere Moleküle adsorbiert werden, als dem rein rechnerischen Porendurchmesser entspricht. Im allgemeinen werden deshalb von den Herstellern die effektiven Porendurchmesser angegeben, entsprechend der gerade noch adsorbierbaren Molekülgröße. Die Bezeichnung besteht in diesen Fällen aus einer Zahl, die den effektiven Porendurchmesser in Angström angibt, und einem Buchstaben, der die Käfigstruktur des Molekularsiebes charakterisiert (z.B. 3A, 4A, 13X etc.).

Gas	krit. Ø [Å]	Adsorption durch Molekularsieb		
		3A	4A	5A
He	2	x	x	x
Ar	3.8		x	x
Xe	4.7			x
N ₂	3.0	x	x	x
O ₂	2.8	x	x	x
H ₂ O	2.6	x	x	x
CO ₂	2.8		x	x
CH ₄	4.0		x	x
C ₂ H ₆	4.4		x	x
C ₃ H ₈	4.9			x
CH ₃ OH	3.0		x	x
C ₂ H ₅ OH	n.b.		x	x

Tab. 4.3.1: Adsorption an Molekularsieben und kritische Durchmesser [ULL 00]

Infolge der hohen elektrostatischen Kräfte werden bevorzugt polare (z.B. Wasser) oder leichtpolarisierbare (z.B. CO_2) Substanzen adsorbiert. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich Molekularsiebe hervorragend für die Entfernung dieser Stoffe aus den unpolaren Gasgemischen, wie sie bei H1 verwendet werden.

Die Aufnahmekapazität eines Molekularsieves ist von mehreren Variablen abhängig, wie z.B. Aktivierung, Konfiguration des Trockenbettes, Eingangskonzentration an Wasser und Gasflußrate. Theoretisch beträgt die Trocknungskapazität im Idealfall zwischen 20 und 25% des Gewichtes, allerdings dürfte sie in der Praxis doch deutlich niedriger liegen.

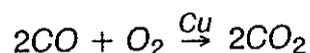
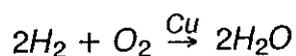
Zur Regeneration eines erschöpften Molekularsieves wird dieses erhitzt und mit einem Inertgas (z.B. He) durchspült. Aufgrund der erhöhten thermischen Bewegungen der einzelnen Gitterbestandteile, können die in den Poren eingeschlossenen Moleküle leichter austreten und vom Inertgasstrom mitgerissen werden. Diese Desorption wird natürlich noch dadurch unterstützt, daß der Partialdruck der zu desorbierenden Substanz im Inertgas vernachlässigbar ist.

Im Test wurde ein Molekularsieb 3A verwendet, das den Hauptbestandteil der Molekularsieve in den H1-Gassystemen ausmacht, und zu dessen Eigenschaften bereits Voruntersuchungen vorliegen [GKE 90]. Laut Literatur [KAS 88, ULL 00] sollte es eine ausreichende Aufnahmekapazität für die Verunreinigungen (z.B. Wasserdampf) besitzen, ohne aber die erwünschten Komponenten zu adsorbieren.

b) BTS-Katalysator (BASF Katalysator R 3-11)

Der BTS-Katalysator besteht aus etwa 30% Kupfer, das in hochdispenser Form auf einem inerten Träger fixiert ist und durch verschiedene Zusätze stabilisiert bzw. aktiviert wird [BAS 71]. Mit diesem Katalysator können sowohl oxidierende als auch reduzierende Verunreinigungen aus Gasen oder Gasgemischen und Flüssigkeiten entfernt werden. Das Hauptanwendungsgebiet ist die Beseitigung von Sauerstoff aus gasförmigen Gemischen, wobei der Einsatz katalytisch oder adsorptiv erfolgen kann.

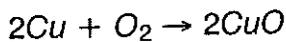
Bei katalytischer Arbeitsweise wirkt der reduzierte Katalysator oberhalb von 70°C beim Entfernen von Sauerstoff durch Reaktion mit zugesetztem Wasserstoff oder Kohlenmonoxid nach folgenden Gleichungen:



Die entstehenden Reaktionsprodukte können im Folgenden mit dem Molsieb aus dem Gemisch entfernt werden. Im Dauerbetrieb sollte der Katalysator eine Temperatur von 250°C nicht überschreiten, wobei beachtet werden muß, daß die obengenannten Reaktionen exotherm verlaufen.

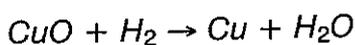
Bei adsorptiver Arbeitsweise reagiert der reduzierte Katalysator chemisch mit dem Sauerstoff. Auf diese Weise kann man Sauerstoff auch dann entfernen, wenn dieser

nicht mit dem Gas oder den Bestandteilen des Gemisches reagieren kann. In diesem Fall wird Sauerstoff am Kupfer chemisorbiert bis dieses schließlich zum Kupfer(II)oxid oxidiert worden ist:



Für diese Reaktion ist Raumtemperatur bereits ausreichend, doch kann die Aufnahmekapazität des Katalysators durch Temperaturerhöhung beträchtlich gesteigert werden.

Aufgrund der chemischen Reaktion des Kupfers mit dem Sauerstoff erschöpft sich der Katalysator nach einiger Zeit bei adsorptiver Arbeitsweise und muß regeneriert werden. Die Adsorptionskapazität in diesem Betriebsmodus beträgt typischerweise etwa 20 Liter Sauerstoff pro kg Katalysator. Zur Regeneration wird der Katalysator im Inertgasstrom (He) auf 120 – 140 °C erhitzt. Aufgrund der Reaktionsfähigkeit des Reduziergases (H₂) wird dieses dem Inertgas anschließend nur in geringer Menge (5%) zugesetzt. Die einsetzende Reaktion



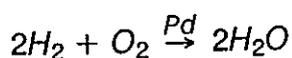
läßt sich an einem deutlichen Temperaturanstieg sowie an einer Kondensatbildung (H₂O) im Abgas erkennen. Auch hier muß wieder darauf geachtet werden, daß die Temperatur im Katalysator nicht zu stark (d.h. über ca. 200 °C) ansteigt, da sonst die Aktivierung des Katalysators beeinträchtigt wird. Die Regeneration ist beendet, wenn keine Kondensatbildung mehr zu beobachten ist.

Bezüglich der Verwendbarkeit des BTS-Katalysators bei Gemischen, die Ethanol in Konzentrationen von bis zu einigen Prozent beinhalten, wurden Untersuchungen durchgeführt [GKE 90]. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wird der BTS-Katalysator in der Mehrzahl der geschlossenen Kreisläufe der H1-Gassysteme zur Sauerstoffentfernung eingesetzt.

c) Pd-Katalysator (Bayer Katalysator VP OC 1063)

Bei dem Bayer-Katalysator VP OC 1063 handelt es sich um ein kugelförmiges, niedrig vernetztes Polymer auf Divinylbenzol/Polystyrol-Basis mit makroporöser Struktur. Das Polymer enthält tertiäre Ammoniumgruppen und ist mit etwa 1g Palladium pro Liter Katalysator dotiert [BAY 00]. Haupteinsatzgebiet des Katalysators ist die Entfernung von Sauerstoff aus Wasser, doch sollte diese auch bei Gasen und Gasgemischen möglich sein [BAY 92].

Die Sauerstoffentfernung erfolgt dabei schon bei Raumtemperatur über die Reaktion:



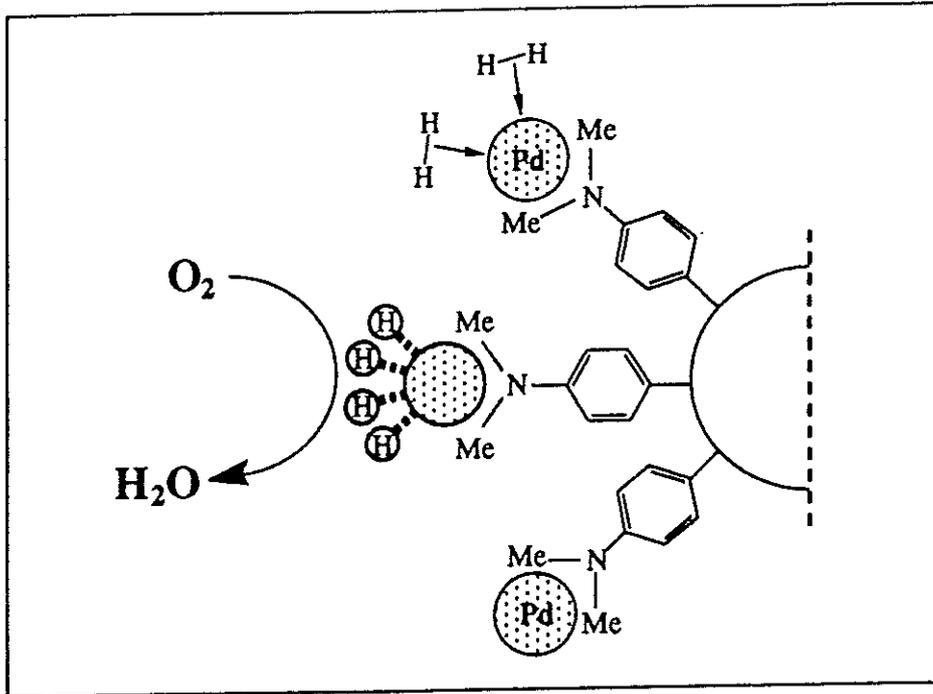
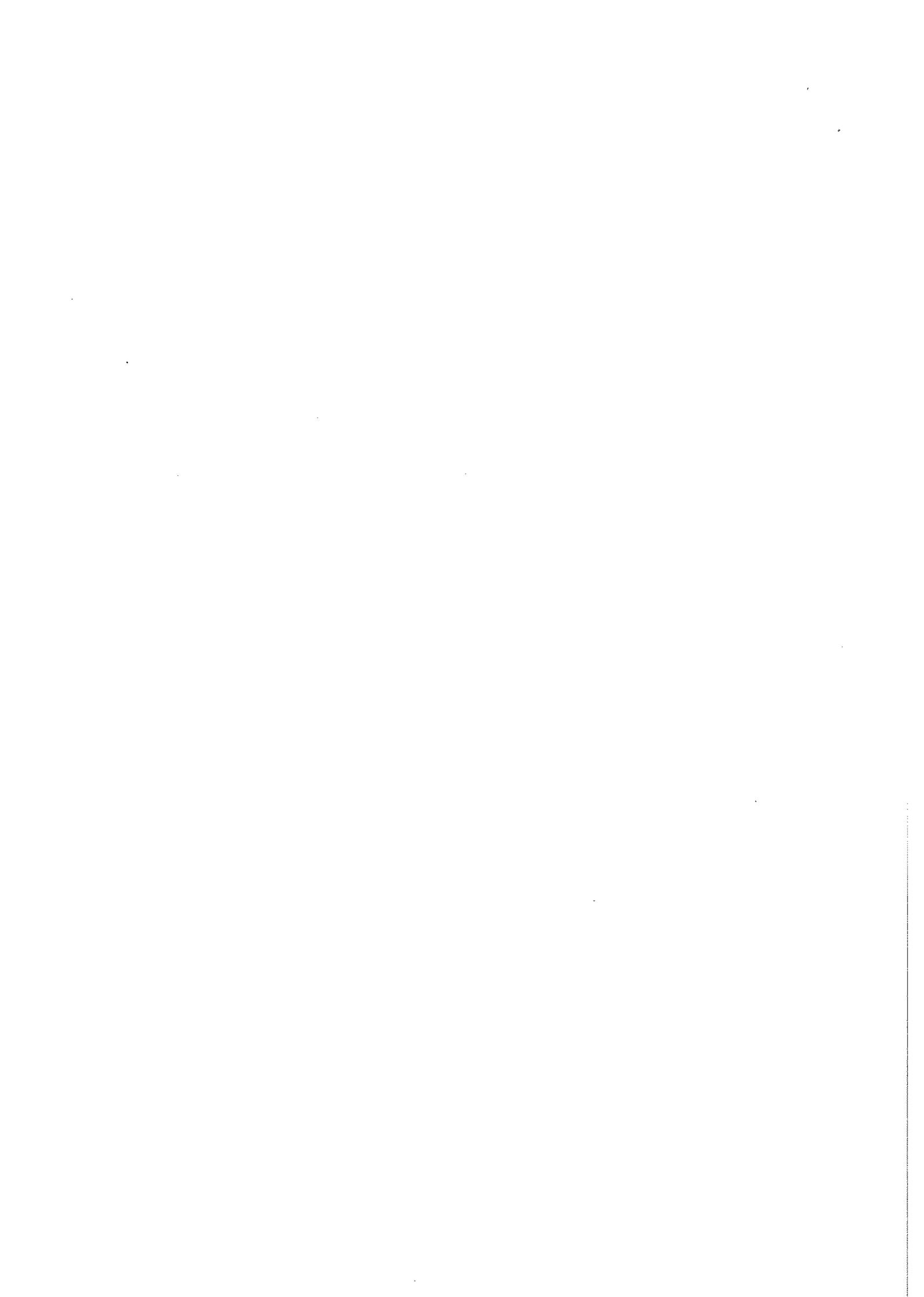


Abb. 4.3.2: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus

Durch die spezielle Art der Dotierung ist das Palladium überwiegend im äußeren Bereich der Polymerkugeln extrem fein verteilt. Somit haben die Reaktanten Wasserstoff und Sauerstoff kurze Diffusionswege und einen schnellen Zugang zu den aktiven Zentren, so daß die Reaktion über einen breiten Temperaturbereich mit gleichbleibendem Wirkungsgrad erfolgen kann. Im Betrieb dürfen Temperaturen von etwa 120°C auf keinen Fall überschritten werden, da es sonst zu einer irreparablen Schädigung des Katalysators kommen könnte. Das entstehende Wasser kann anschließend wieder mittels eines Molekularsiebes aus dem Gemisch entfernt werden.

Die katalytische Aktivität des Katalysators beruht auf der Fähigkeit, Wasserstoff auf dem fein verteilten Palladium zu adsorbieren. Die typische Aufnahmekapazität beträgt hier etwa 6mg pro Liter Katalysator, ausreichend zur Reduktion von 48mg Sauerstoff [BAY 00]. Nach einiger Zeit muß der Katalysator also durch Zufuhr von Wasserstoff regeneriert werden, so daß immer genügend Reduktionsmittel vorhanden ist um den Sauerstoff umzusetzen. Andernfalls könnte eine partielle Desaktivierung des Katalysators durch Oxydation einsetzen.

Im Hinblick auf den möglichen Einsatz dieses Reinigers im Gaskreislauf für die radiale Driftkammer wurde im Test die Verwendbarkeit des Palladium-Katalysators zur Sauerstoffentfernung aus Gemischen mit Beimengungen von Isopropanol untersucht.



4.4 GASCHROMATOGRAPH

Im allgemeinen geht es bei (chemischen) Analysen darum, Gemische der verschiedensten Substanzen zu trennen. Eines der wichtigsten Verfahren hierzu ist die Gaschromatographie, welche anwendbar ist für jene Proben, die entweder schon gasförmig vorliegen oder aber vollständig verdampft werden können. Die Chromatographie ist ein dynamischer Trennungsprozess, der auf einer mehrfachen, selektiven Verteilung der einzelnen Gemischkomponenten zwischen einer stationären Phase und einer sich darüber hinwegbewegenden, mobilen Phase beruht [CPK 92].

In der Anwendung ist die Vorgehensweise so, daß die stationäre Phase in ein dünnes Rohr aus Metall, Kunststoff oder Glas eingebracht wird (Trennsäule). Die mobile Phase ist in der Gaschromatographie ein Gas (Trägergas), das die Säule kontinuierlich durchströmt. Das Trägergas schleppt sozusagen die Komponenten durch die Säule, daher auch die Bezeichnung Schleppgas. Wird am Eingang der Säule eine Probe aufgegeben, so wandern die einzelnen Komponenten der Probe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Säule (vergl. Abb. 4.4.1). Die Trennung hängt zusammen mit der unterschiedlichen Affinität der einzelnen Stoffe zur stationären bzw. mobilen Phase. Je höher die Affinität zur stationären Phase ist, desto langsamer bewegen sich die jeweiligen Substanzen.

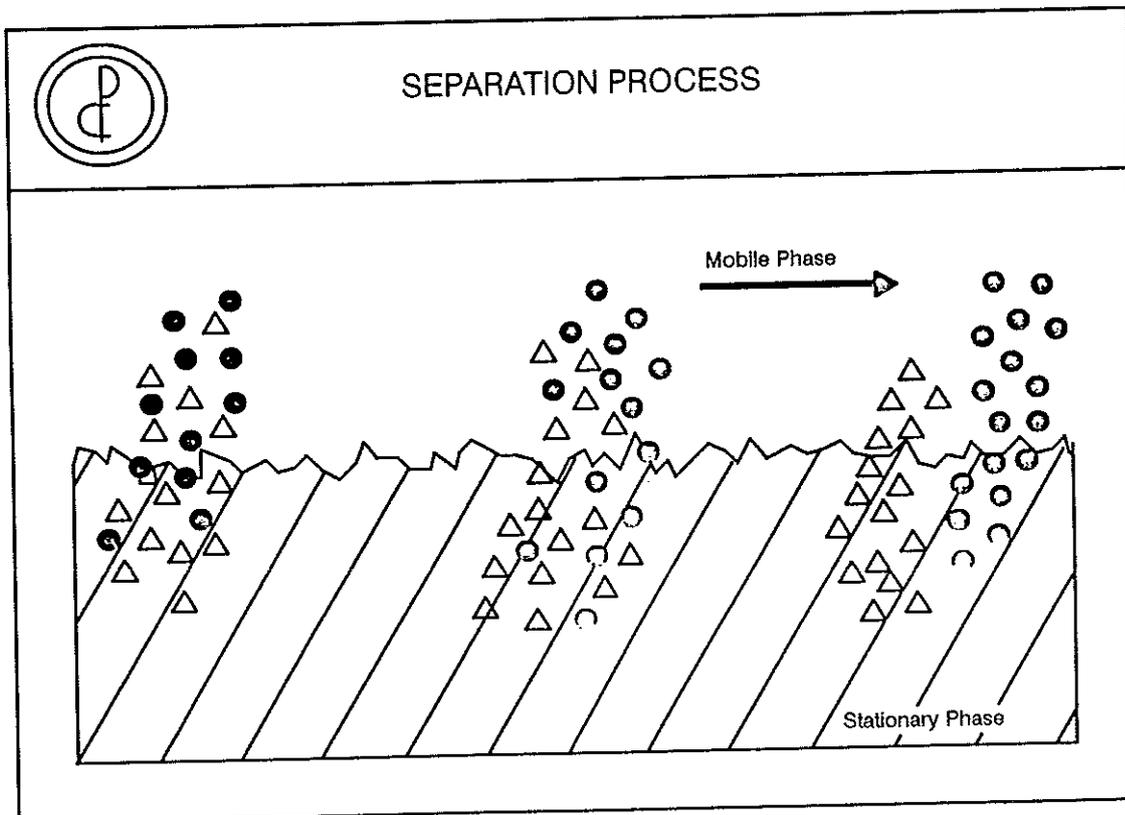


Abb. 4.4.1: Anschauliches Modell einer chromatographischen Trennung [CPK 92]

Bei den Messungen wurde ein Gaschromatograph des Typs Varian 3700 benutzt [VAR 37]. Es folgt jetzt eine Beschreibung der einzelnen Komponenten, die in Abb. 4.4.2 schematisch dargestellt sind.

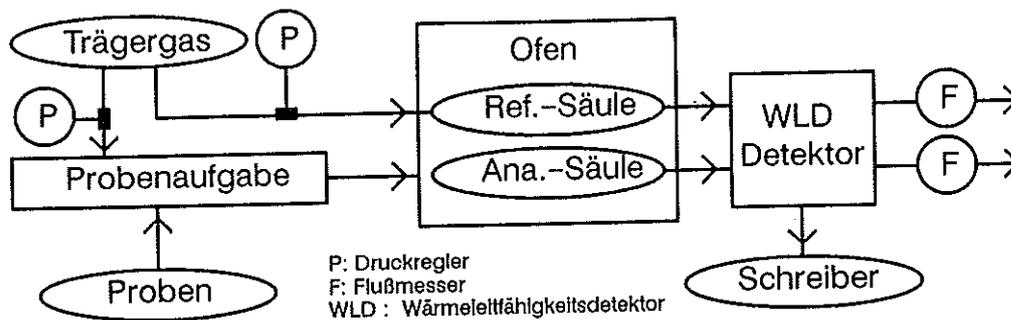


Abb. 4.4.2: Aufbauschema eines Gaschromatographen [SIM 87]

a) Trärgas

Da sich das Trärgas (Schleppgas) sowohl gegenüber den Analysensubstanzen als auch der stationären Phase chemisch neutral verhalten muß, wurde dem Edelgas Helium der Vorzug gegeben. Dieses war auch insofern von Vorteil, als daß es die Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors erhöht. In der Tat haben die zu analysierenden Substanzen einen deutlich niedrigeren Wärmeleitwert als Helium wie unschwer aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Gas	λ [$\mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}$]
Helium	1450
Wasserstoff	1744
Argon	163
Äthan	184
2-Propanol	148 ($p < 1 \text{ bar}, 25^\circ \text{C}$)

Tab. 4.4.1: Wärmeleitwerte von Gasen bei 1 bar, 0°C [LIG 00, LAB 50]

Von der Wärmeleitfähigkeit her wäre zwar Wasserstoff sicherlich noch vorteilhafter, aber vom sicherheitstechnischen Standpunkt her bevorzugt man doch Helium.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurde der Trägergasfluß F mit zwei Differenzdruckreglern P auf etwa 20–30 ml/min stabilisiert.

b) Probenaufgabe

Die zu trennenden Gemische lagen gasförmig vor, so daß die Probenaufgabe mittels eines Gasdosierungsventils erfolgen konnte. Hier handelt es sich um ein 6-Wege Ventil, dessen Schaltzustände in Abb. 4.4.3 gezeigt sind.

Im Zustand (a) wird eine 180 Mikroliter Sammelschleife (Sample Loop) vom Kreislauf mit Gas gefüllt. Das Trärgas durchspült dabei die Analysensäule; eventuell noch vorhandene Rückstände aus vorherigen Analysen werden so aus der Säule entfernt.

Mit Umschalten des Ventils in Position (b) wird die Analyse gestartet. Der Inhalt der Sample Loop wird vom Schleppgas durch die Säule transportiert, wo das Stoffgemisch aufgetrennt wird. Der Probenverteiler ist zu diesem Zeitpunkt kurzgeschlossen. Die Methode der Probenaufgabe mittels Gasdosierungsventil bietet den Vorteil immer gleicher Anfangsbedingungen bei der Analyse.

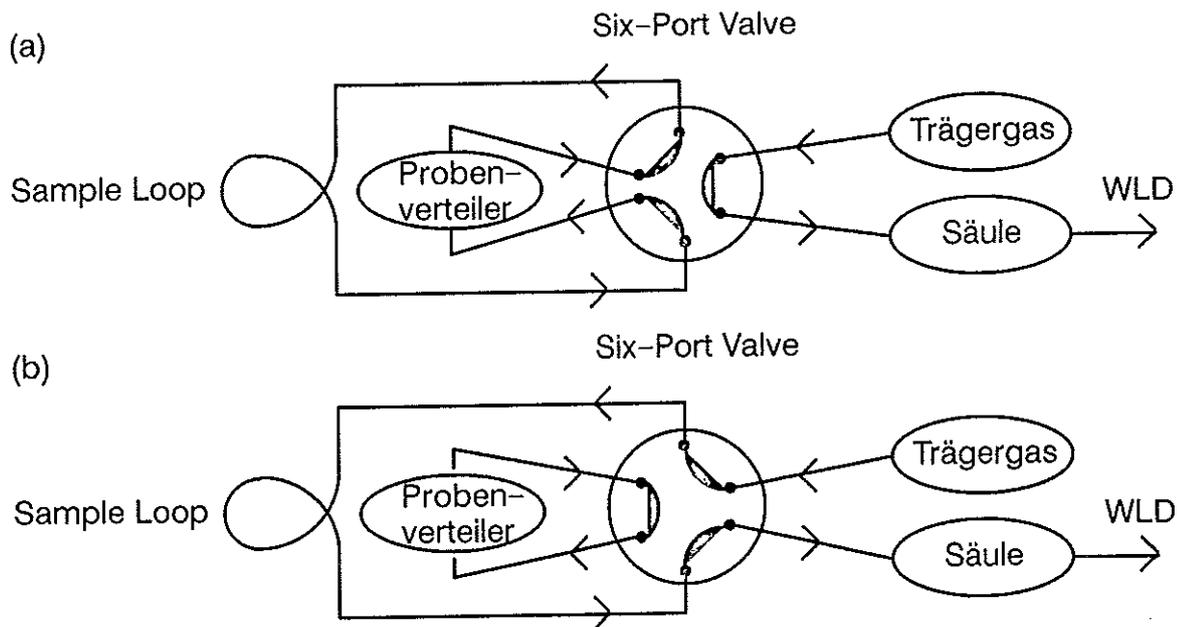


Abb. 4.4.3: Schema Probenaufgabe [SIM 87]

c) Trennsäule

Die Industrie stellt verschiedene Säulentypen zur Verfügung, um den wechselnden Anforderungen der Analyse gerecht zu werden. In der Versuchsanordnung wurde eine dicht gepackte Porapak® Q Edelstahlsäule verwendet. Porapak® ist eine eingetragene Warenbezeichnung der Firma Waters Associates für ein räumlich vernetzbares Polymer, das in kleinen Kügelchen in den Handel kommt. Bei Porapak® Q sind es Polymere auf Ethylvinylbenzol/Divinylbenzol-Basis, die sich, außer zur Trennung von Gasen, besonders für die Trennung niedrig siedender, leicht polarer Substanzen (z.B. Alkohole) eignen. [WOL 83]

Die Trennsäule befindet sich in einem auf 0.1°C exakt thermostatisierbaren Gebläsekonvektionsofen. Diese genaue Temperaturregulierung ist notwendig, da die einzelnen Substanzen, je nach ihrer Struktur, unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten zeigen.

d) Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist ein universell einsetzbarer Detektor, dessen Funktionsweise auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Gases beruht. Ein unter konstanter Spannung beheizter Draht aus einer Wolframlegierung setzt dem elektrischen Strom einen um so größeren Widerstand entgegen je höher seine Temperatur ist. Die Temperatur des Drahtes wiederum hängt ab von der Wärmeleitung der an ihm vorbeiströmenden Gase. Die Widerstandsänderung ist allerdings so gering, dass sie nur mit einem Differenzverfahren exakt erfasst werden kann. Hierzu benötigt der Detektor zwei identisch aufgebaute Zellen mit Hitzdrähten; die Meß- und die Referenzzelle. Die Hitzdrähte beider Zellen sind als Widerstände in einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet.

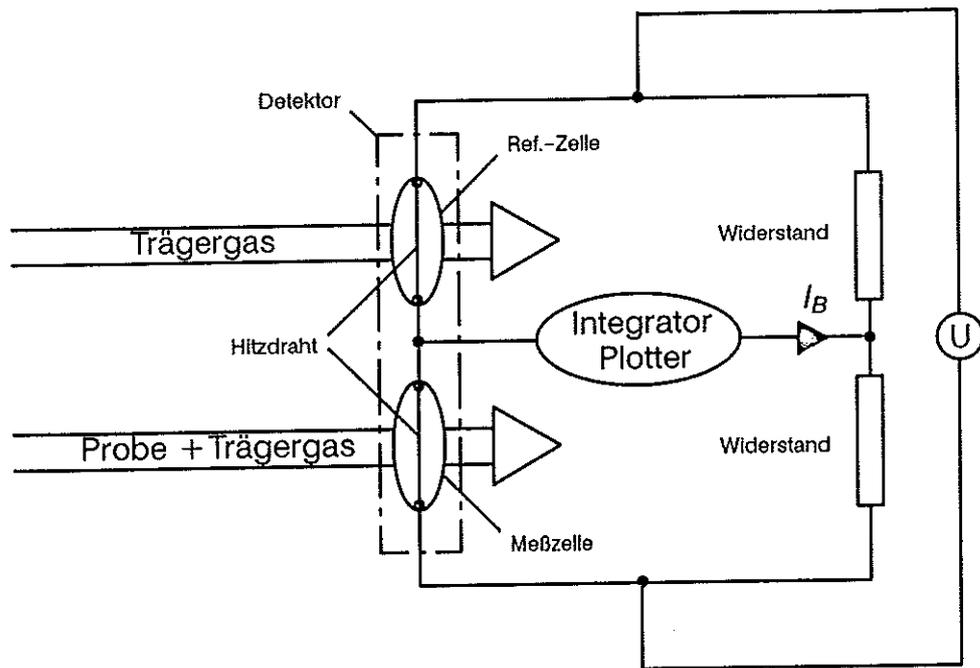


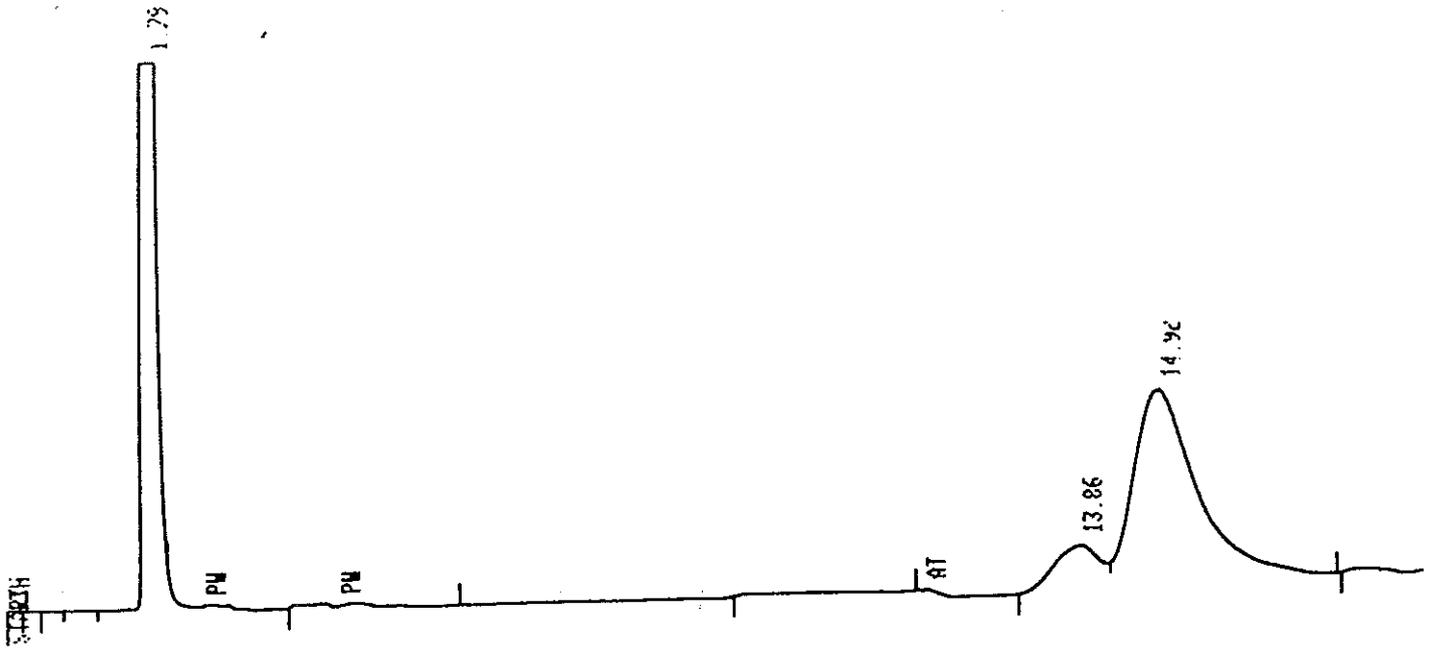
Abb. 4.4.4: Schaltplan Wärmeleitfähigkeitsdetektor [SIM 87]

Die Referenzzelle wird konstant mit Helium durchspült. Strömt nun in die Meßzelle ein Gemisch, das noch andere Komponenten enthält, so wird sich der Widerstand aufgrund der schlechteren Wärmeabfuhr erhöhen. Der Brückenstrom, der in weiten Bereichen der Konzentration der Komponenten im Trägergas proportional ist [SCH 77], wird laufend gemessen und mit einem Integrator-Plotter ausgewertet.

Die Empfindlichkeit des Detektors steigt mit der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von Probe und Trägergas. Auch eine möglichst hohe Grundeinstellung des Brückenstroms steigert die Detektorempfindlichkeit. Praktisch erreicht man eine Vergrößerung des Brückenstroms durch Steigerung der Temperaturdifferenz zwischen Detektorblock und Hitzdraht.

e) Auswertung

Die qualitative und quantitative Analyse des Detektorsignals erfolgt mit einem Integrator-Plotter der Firma Hewlett-Packard. [HPI 09] Der Durchgang einer Substanz durch den Detektor wird vom Schreiber als Peak registriert. Die Identität einer Gaskomponente kann dann mit Hilfe der sogenannten Retentionszeit bestimmt werden. Die Retentionszeit ist der zeitliche Abstand zwischen Injektion der Probe und Austritt der Komponente aus der Säule. Unter gleichen Chromatographiebedingungen ist diese Zeit für jede einzelne Substanz eine Konstante. Der Integrator liefert als Retentionszeit R_T den Zeitwert, der zum Maximum des Peaks gehört.



RUN # 56 MAY/13/93 09:06:52

AREA%	RT	AREA	TYPE	AR/HT	AREA%
	1.79	4930790	PB	0.106	96.170
	13.86	26627	PV	0.681	0.520
	14.92	169740	VB	0.971	3.311

TOTAL AREA= 5127100
 MIN FACTOR= 1.0000E+00

Abb. 4.4.5: Analysenbericht des Integrators mit Auswertung

Die durch den Detektor geströmte Substanzmenge m_i kann bestimmt werden aus der Peakfläche A_i im Chromatogramm. Als Peakfläche ist die über der Nulllinie stehende Fläche zu verstehen, die durch den vom Schreiber registrierten Peak begrenzt wird; in anderen Worten: das Integral des Detektorsignals über die Zeit. Sowohl bei flußmessenden als auch bei konzentrationsmessenden Detektoren, wie dem in unserem Fall eingesetzten Wärmeleitfähigkeitsdetektor, sind die beiden Größen m_i und A_i einander direkt proportional.

Die Proportionalitätskonstanten R_i (response factors) sind abhängig vom Ansprechverhalten des Detektors. Sie sollten aber innerhalb von $\pm 3\%$ unabhängig sein von Temperatur, Trägergas, Flußrate und Konzentration [WAD 67, ROS 57]. Die aus der Literatur entnommenen Faktoren für die benutzten Gase sind in Tab. 4.4.2 aufgeführt.

Gas	$1/R_i$	relativ ($R_{Ar} = 1$)
Ar	42	1.00
C_2H_6	51.2	1.22
C_3H_8	64.5	1.54
2-Propanol	85	2.02
CO_2	48	1.14
CH_4	35.7	0.85

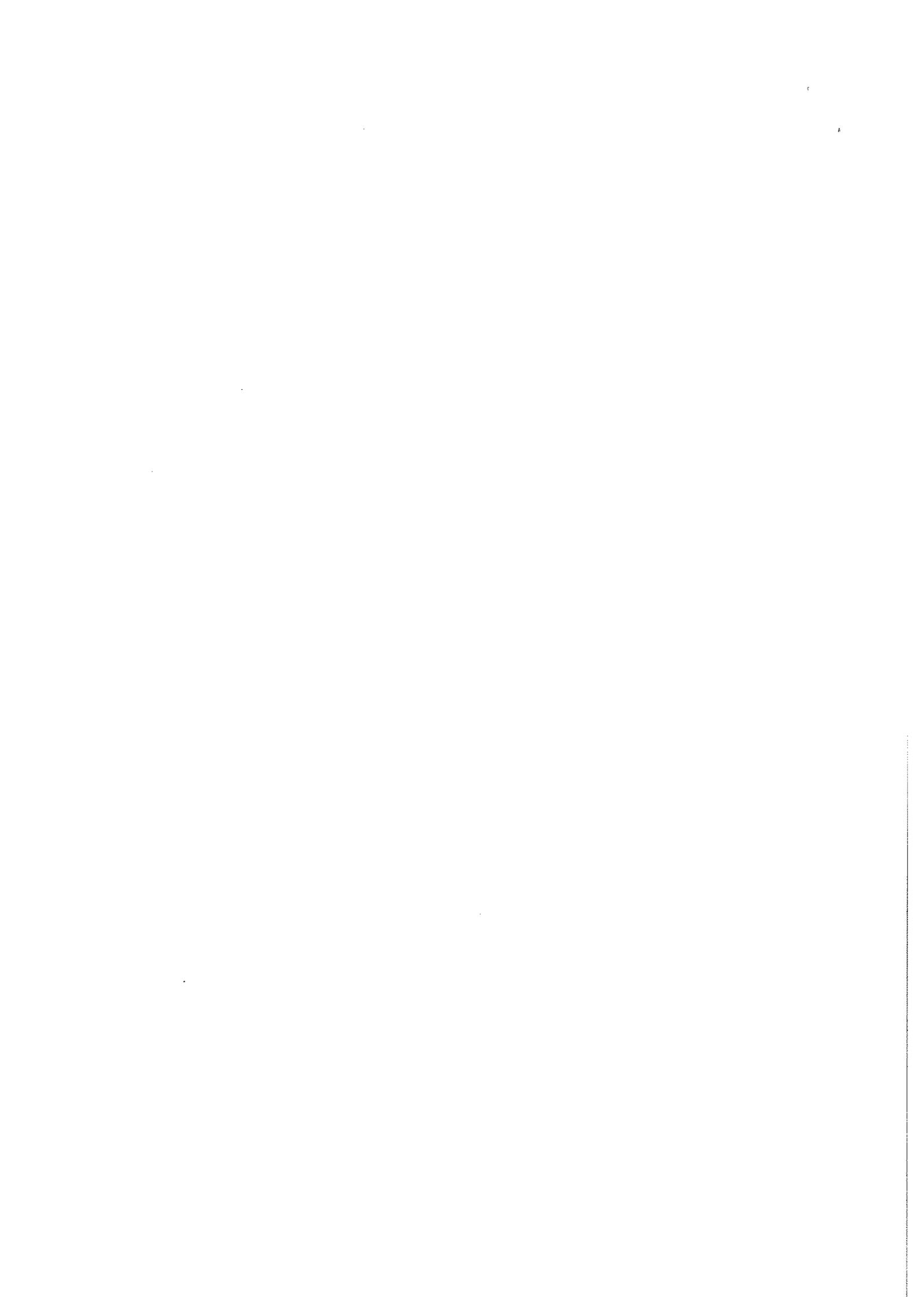
Tab. 4.4.2: Responsefaktoren der benutzten Gase [WAD 67]

Die vom Integrator ausgegebenen Flächencounts werden mit dem entsprechenden Responsefaktor multipliziert um die korrigierte Peakfläche zu erhalten. Die korrigierte Gesamtfläche ergibt sich aus der Summe der korrigierten Einzelpeakflächen. Der prozentuale Volumenanteil ist dann der Quotient aus korrigierter Peakfläche der Komponente i und Gesamtfläche:

$$(Vol\%)_i = \frac{R_i \cdot A_i}{\sum_{i=0}^{i=n} R_i \cdot A_i} \cdot 100\%$$

5. TESTERGEBNISSE

Die Untersuchungen wurden in den Jahren 1992 und 93 am III. Physikalischen Institut B der RWTH Aachen sowie am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Sie gliedern sich im wesentlichen in drei Phasen. Zunächst wurde die Kalibration des Gaschromatographen durchgeführt, sowohl was die quantitative als auch die qualitative Analyse anbelangt (Kap. 5.1). Anschließend wurden die Wechselwirkungen von Isopropanol mit verschiedenen Reinigern untersucht (Kap. 5.2). Dieses wurde vor allem im Hinblick auf eine mögliche Verwendung der Reiniger für den geschlossenen Kreislauf der radialen Driftkammern getan, da bisher weder bei Experimenten der Hochenergiephysik noch in der Industrie versucht wurde, Sauerstoff aus Gasgemischen mit Isopropanol katalytisch zu entfernen. Im letzten Abschnitt (Kap. 5.3) werden dann Erfahrungen aus dem Betrieb einer neu entwickelten Alkoholbeimischungsanlage bei H1 vorgestellt.



5.1 KALIBRATION DES GASCHROMATOGRAPHEN

a) Qualitative Analyse

Wird eine Substanz bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen wiederholt auf dieselbe Trennsäule aufgegeben, so bleibt die Retentionszeit gleich. Sie verändert sich auch nicht, wenn der Probe weitere Substanzen zugemischt werden. Um festzustellen, ob eine im Gemisch enthaltene Substanz mit einer bekannten Vergleichssubstanz identisch ist, vergleicht man die Retentionszeiten dieser Stoffe an derselben Trennsäule unter gleichen Bedingungen. Bei Gleichheit der Retentionszeiten dürften die beiden Substanzen identisch sein, allerdings sollte die Vergleichsmessung zur Sicherheit noch einmal bei anderen Arbeitsbedingungen (Temperatur, stationäre Phase etc.) wiederholt werden.

Als Nettoretentionszeit NRT bezeichnet man die Differenz aus der Gesamtretentionszeit einer Substanz und der Durchbruchzeit (Totzeit) der Säule. Die Totzeit der Säule ist hier definiert als die Zeitspanne, die eine Substanz, welche nicht mit der stationären Phase wechselwirkt, zum Durchwandern der Säule benötigt. In guter Näherung ist dies bei der Porapak® Q Säule die Retentionszeit von Luft bzw. Argon. Die Nettoretentionszeit ist also in der Tat jene Größe, welche direkt mit den Vorgängen in der stationären Phase in Verbindung gebracht werden kann und wird auch deshalb in der Praxis meist zur Charakterisierung der einzelnen Substanzen verwendet.

Substanz	NRT _{175°C} [min]
Ar	0
CO ₂	1.58 (80°C)
CH ₄	0.46 (80°C)
C ₂ H ₆	0.99
C ₃ H ₈	2.61
CH ₃ - CH ₂ - OH	7.59
CH ₃ - CO - CH ₃	11.47
CH ₃ - CHOH - CH ₃	13.04

Tab. 5.1.1: Nettoretentionszeiten einiger betrachteter Substanzen

Eine andere Vorgehensweise zur Identifizierung unbekannter organischer Verbindungen ist das Retentionsindexsystem von Kováts [KOV 58]. Der Kovátsindex I eines Peaks ist gegeben durch

$$I = 100 \cdot n + 100 \cdot \frac{\log t_x - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n}$$

wobei:

t_x : Nettoretentionszeit der unbekannteren Komponente in Minuten

t_n : Nettoretentionszeit von C_nH_{2n+2} in Minuten

t_{n+1} : Nettoretentionszeit von $C_{n+1}H_{2(n+1)+2}$ in Minuten

Die Differenz der Indexwerte zweier Verbindungen kann für eine bestimmte Analysensäule korreliert werden mit dem Strukturunterschied zwischen den beiden organischen Verbindungen. Bei bekanntem Kovátsindex kann also dann die Struktur der unbekanntes Verbindung angegeben werden. Für Standardgemische wurden folgenden Resultate erzielt.

Substanz	NRT _{175°C} [min]	I _{175°C}	NRT _{150°C} [min]	I _{150°C}	10 dl/dT
Ethan	0.99	200	1.33	200	0
Propan	2.61	300	3.86	300	0
Ethanol	7.59	410	13.59	418	-3.2
Propanon	11.47	453	21.41	461	-3.2
2-propanol	13.04	466	25.59	478	-4.8

Tab. 5.1.2: Kovátsindices auf Porapak® Q bei 175°C und 150°C

Aufgrund der leichten Temperaturabhängigkeit der Indices wurde in Tabelle 5.1.2 auch der Temperaturgang für 10°C, 10 dl/dT angegeben. Ein Vergleich mit den Literaturwerten ist insofern schwierig, als daß hier keine Werte für die Porapak® Q Säule vorlagen. Aus diesem Grund wurde versucht die gemessenen Ergebnisse den bekannten Werten einer ähnlichen Säule (Apiezon® L) gegenüberzustellen. Die Literaturangaben sind allerdings nicht für eine gepackte Säule ermittelt worden, so daß, wegen des veränderten Retentionsverhaltens, vor der Benutzung der Tabellenwerte noch einige Korrekturen benötigt werden. Zu diesem Zweck wurde versucht die Indexwerte der beiden Säulen bei verschiedenen Temperaturen zu vergleichen. Anhand des Standards wurde für die Porapak® Q Säule die Temperatur bestimmt, bei der Propanon und 2-propanol gemeinsam eluieren. Diese ist mit ca. 235°C etwa 100°C höher als bei der Apiezon® L Säule. Aufgrund des linearen Verhaltens der Retentionsindices sollten diese dann also bei 175°C auf der Porapak® Q Säule in etwa denen bei 70°C auf der Apiezon® L Säule entsprechen

Substanz	I _{A, 70°C}	10 dl _A /dT	I _{SQ, 175°C}	10 dl _{SQ} /dT
Ethanol	400	-4.6	410	-3.2
Propanon	439	-1.8	453	-3.2
2-propanol	450	-3.7	466	-4.8

Tab. 5.1.3: Indexwerte auf Apiezon® L (I_A) [KOV 58] und Porapak® Q (I_{SQ})

Es ist offensichtlich, daß die Indexwerte auf beiden Säulen immer noch verschieden sind, doch kann in Fällen, wo keine Standardmischungen zur Verfügung stehen, auf diese Identifizierungsmethode zurückgegriffen werden. Beispiele zeigen, daß in der Tat auf diese Möglichkeit zurückgegriffen werden kann. Es war so beispielsweise möglich die Reaktionsprodukte beim Cracken von Ethanol am BTS-Katalysator zu identifizieren (siehe Anhang). Bedingung hierfür ist allerdings, daß einige Informationen über die zu analysierenden Verbindungen vorliegen, damit in Zweifelsfällen aus einer Gruppe von Substanzen mit ähnlichen Retentionsindices die Passende ausgewählt werden kann.

b) Quantitative Analyse

Die quantitative Analyse in der Gaschromatographie erfordert Peakhöhen- oder Peakflächenauswertung. Falls keine Peakverbreiterung auftritt, so reicht eine Peakhöhenauswertung aus. Eine Peakverbreiterung tritt allerdings schon bei Konzentrationen von der Größenordnung eines Prozentes auf, was die Anwendung der Peakhöhenmethode für unsere Zwecke von vornherein ausschließt. Die Peakfläche hingegen ist der Substanzmenge direkt proportional, sofern man sich im linearen Bereich des Detektors befindet. (vergl. Kap. 4.4)

$$m_i = R_i \cdot A_i$$

Der Proportionalitätsfaktor R_i ist hierbei eine stoffspezifische Konstante. Eine Liste der für uns in Frage kommenden Gase findet sich in Tabelle 4.4.2. Laut Herstellerangaben [VAR 37] sollte der lineare Arbeitsbereich des Wärmeleitfähigkeitsdetektors im Varian 3700 Gaschromatographen einen Konzentrationsbereich von etwa fünf Zehnerpotenzen umfassen, was für unsere Analysen sicherlich ausreicht.

Die stoffspezifischen Korrekturfaktoren R_i können in diesem Fall zur Ermittlung der prozentualen Zusammensetzung des Analysengemisches benutzt werden (siehe Kap. 4.4). Zwar findet man in der Literatur [WAD 67, ROS 57] spezifische Korrekturfaktoren für viele Substanzen, doch ist zu empfehlen diese noch einmal mit Hilfe der eigenen Anlage zu überprüfen, wobei die Messung mit demselben Detektor und zu denselben Bedingungen durchgeführt wird, wie die Messung des zu analysierenden Substanzgemisches. In der Tat kann der stoffspezifische Ansprechfaktor exakterweise nur auf den speziellen Detektor bezogen werden, mit dem die Messung erfolgt. Selbst bei zwei Detektoren gleichen Typs können die Werte der Korrekturfaktoren etwas variieren, weshalb auch die Literaturwerte nur auf $\pm 3\%$ angegeben werden.

Die sicherlich einfachste Methode zur Kalibration eines Gaschromatographen bzw. zur Bestimmung der Korrekturfaktoren ist die Analyse eines bekannten Gemisches mit den gewünschten Konzentrationen. In unserem Fall wurden hierzu gravimetrische Eichgas-mischungen benutzt, die von der DESY-Gruppe B2 (G. Keßler) zur Verfügung gestellt wurden.

Mischung	Ar	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1	53 ± 0.05	0	0	47 ± 0.05	0
2	89.61	9.52	0.87	0	0
3	90.29	0	0	0	9.71

Tab. 5.1.4: Eichgase

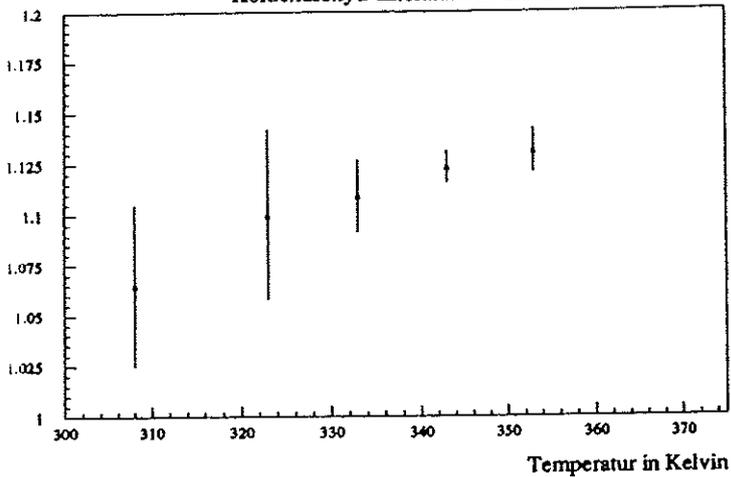
Die Eichung des Gaschromatographen wurde durchgeführt bei verschiedenen Säulen-temperaturen in isothermer Arbeitsweise. Alle anderen Analysenbedingungen wurden, soweit möglich, konstant gehalten.

Säule: Porapak® Q 4m x 1/8"; Trägerkorngröße 80/100 mesh
 Carrier Gas: He 4.6, 2 bar; Fluß 20–30 ml/min
 Detector Temperatur: 160°C
 Filament Temperatur: 180°C

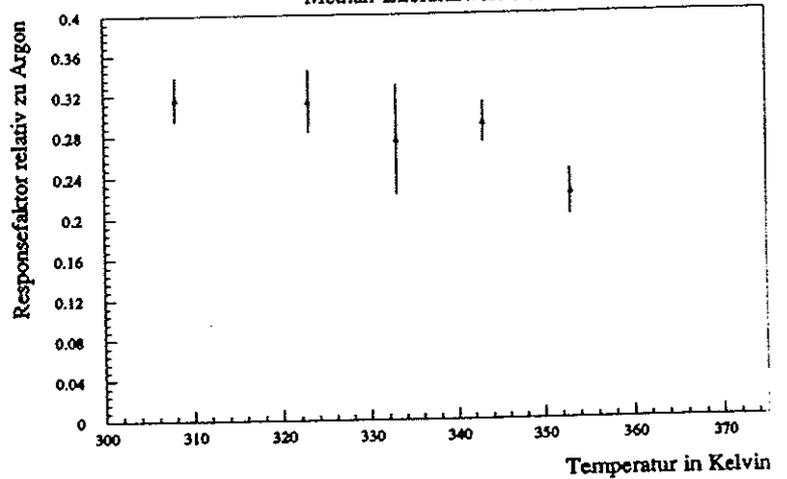
Tab. 5.1.5: Analysenbedingungen bei Eichmessungen

Die in der folgenden Abbildung aufgeführten Zahlen geben den relativ zu Argon (isotherm) gemessenen Responsefaktor von einigen der bei H1 verwendeten Substanzen wieder.

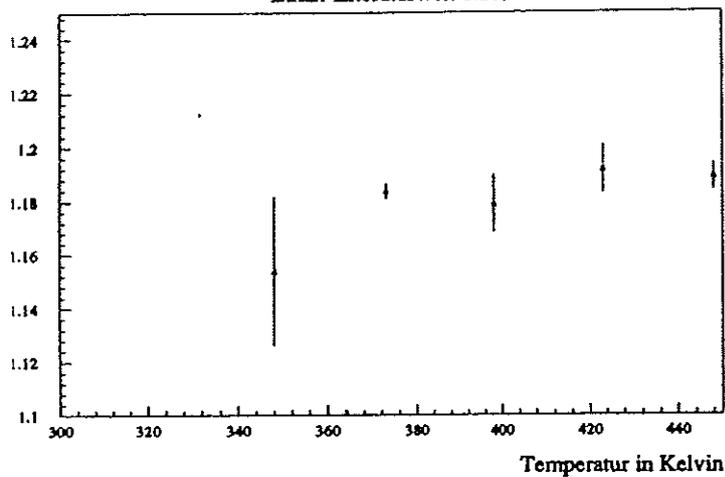
Kohlendioxid-Literaturwert 1.143



Methan-Literaturwert 0.850



Ethan-Literaturwert 1.219



Propan-Literaturwert 1.524

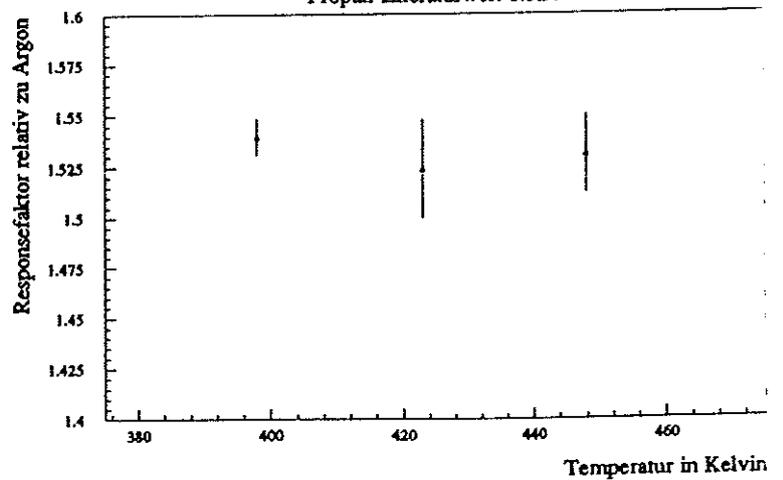


Abb. 5.1.4: Isotherm bestimmte Responsefaktoren

Der Vergleich der gemessenen Werte mit den Literaturwerten zeigt im allgemeinen eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Hier macht das Methan allerdings eine Ausnahme. Dieses ist aber ohne weiteres auf zwei Ursachen zurückzuführen. Jede Messung ist ein Kompromiß zwischen gewünschter Auflösung bzw. Empfindlichkeit und den äusseren Zwangsbedingungen (z.B. Rauschen). Ein Teil des Peaks wird immer im Rauschen untergehen und damit weggefiltert werden. Bei großen Peakflächen ist dieser Effekt vernachlässigbar, doch bei kleinen Mengen (wie hier z.B. Methan) wird ein prozentual grösserer Anteil der Peakfläche weggefiltert und damit das Meßergebnis deutlich verfälscht. Der zweite Grund ist die Überschneidung von Argon- und Methanpeak, welche dazu führt, daß die Flächenbestimmung am Methanpeak nicht mehr korrekt durchgeführt werden kann. Dieses ist eine Folge dessen, daß auch beim Rechenalgorithmus, der die Fläche von zwei sich überschneidenden Peaks den jeweiligen Peaks zuordnet, Kompromisse gemacht werden müssen. Auch hier gilt wiederum, daß der Fehler beim Methan prozentual deutlich höher ausfällt als beim Argon. Bei höheren Temperaturen und damit wachsender Überschneidung von Argon- und Methanpeak drückt sich dieser Effekt auch in der zunehmenden Abweichung von Meß- und Sollwert aus. Es ist also Vorsicht geboten, wenn sich im Chromatogramm zwei stark unterschiedliche Peaks überschneiden.

Zur Überprüfung der Responsefaktoren von Ethanol, 2-propanol und Aceton standen leider keine Eichgasgemische zur Verfügung. Um trotzdem eine Abschätzung für deren Korrekturfaktoren zu erhalten, wurde eine Gasmaus bei Zimmertemperatur $T = 21^\circ\text{C}$ zum Teil mit der flüssigen Substanz gefüllt (Rest: Argon) und die darüberbefindliche Gasphase mit dem Gaschromatographen analysiert. Aus dem bekannten Dampfdruck p_i der Substanz kann dann die Zusammensetzung der Gasphase errechnet werden.

$$p_i = 10^{\frac{A}{T} + B}$$

$$(\text{Vol}\%)_i = \frac{p_i}{p_{\text{total}}} \cdot 100\%$$

Der fehlende stoffspezifische Korrekturfaktor R_i kann dann wiederum aus den Analysenergebnissen bestimmt werden. (Tab. 5.1.6) Die Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen waren wieder die gleichen wie in Tab. 5.1.5 angegeben.

Substanz	$1/R_i$ ($A_r = 1$)	
	gemessen	Literaturwert
Ethanol	1.453 ± 0.192	1.714 ± 0.051
Propanon	1.801 ± 0.359	2.048 ± 0.061
2-propanol	1.411 ± 0.170	2.024 ± 0.061

Tab. 5.1.6: Isotherme Responsefaktoren bei einer Säulentemperatur von 175°C

Abschließend kann gesagt werden, daß die Auswertung der Meßergebnisse mit Hilfe der Ansprechfaktoren, auch bei Benutzung der in der Literatur tabellierten Werte (z.B. [WAD 67]), für unsere Zwecke völlig ausreichend sein dürfte. Dieses gilt aber nicht für Gasmischungen die einen der Alkohole enthalten. Hier muß im Einzelfall eine gesonderte Eichung durchgeführt werden.

c) Nachweis von Wasserstoff

Da beim Cracken von organischen Substanzen (z.B. 2-Propanol an einem Reiniger) sehr oft Wasserstoff gebildet wird, lag es nahe nach einem Verfahren zu suchen, um diesen nachzuweisen. Tatsächlich sind kleinste Mengen an Wasserstoff als Bestandteil des Probengemisches, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Argon oder Luft, sehr einfach und zweifelsfrei nachzuweisen. In der Tat führt die Analyse eines Ar/H₂ Gemisches zu einem zunächst unerwarteten Ergebnis, siehe hierzu Abb. 5.1.1.

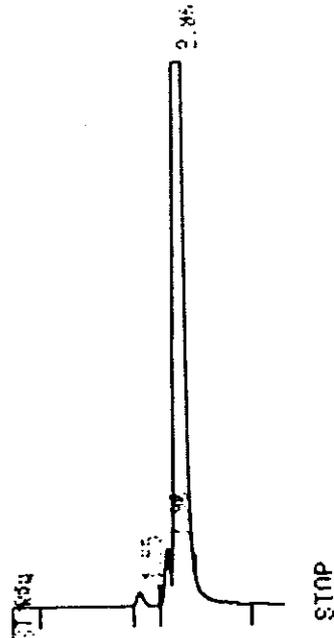


Abb. 5.1.1: Chromatogramm einer Argon/Wasserstoff Mischung

Der Grund für die etwas seltsame Form des Chromatogramms liegt in einer Anomalie, die relativ häufig bei der Analyse von gut leitenden Gasen mit Trägergasen niedrigerer Wärmeleitfähigkeit auftritt [BOH 58, CPK 92]. Hierbei kann es zu einer partiellen oder kompletten Peakinversion kommen.



Abb. 5.1.2: Analyse von Wasserstoff mit Helium als Trägergas

Überlagern sich dann dieser verzerrte Peak und ein normaler Peak, so kann es zu jenen Effekten kommen, wie sie im oberen Chromatogramm auftreten.

Die Peakformen von Wasserstoff sind aber unter diesen Bedingungen nur mangelhaft reproduzierbar, so daß die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs schon im Ansatz scheitern muß. Trotzdem ist hier ein sehr wirkungsvolles Verfahren zum Wasserstoffnachweis gefunden worden.

5.2. ALKOHOLBEIMISCHUNGEN UND REINIGER

Der Anwendungsbereich der von der Industrie angebotenen Gasreinigungssysteme umfaßt üblicherweise nicht die bei H1 benutzten Gasgemische. Insbesondere lagen dementsprechend keine Vorkenntnisse über Wechselwirkungen dieser Reiniger mit Isopropanol vor.

Um festzustellen ob und welche Reaktionen zwischen Reinigern und Isopropanol stattfinden, wurde zunächst der Gaskreislauf (ohne Kammer) mit Argon gespült bzw. gefüllt. Anschließend wurde dem Edelgas ein Alkohol (Isopropanol) entsprechend seinem Dampfdruck bei 20° C zugemischt (siehe Kap. 4.2). Für jede Testreihe wurde dann nur einer der Reiniger in den Kreislauf geschaltet, um eventuell auftretende Reaktionen bzw. Absorptionen getrennt beobachten zu können. Die Überwachung der Gaszusammensetzung erfolgte mit dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Gaschromatographen.

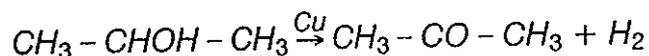
a) Molekularsieb 3A und Isopropanol

Das verwendete Molekularsiebmaterial wurde mit He 4.6 bei Temperaturen von 200–210° C regeneriert. Nachdem es anschließend wieder Zimmertemperatur erreicht hatte, wurde das Ar/2–propanol Gemisch hindurchgeleitet.

Zunächst konnte die Adsorption von 2–propanol beobachtet werden (50 ml/kg Molekularsieb). Dieses sollte allerdings kein grundsätzliche Beeinträchtigung des Reinigers darstellen. Nach Sättigung des Molekularsiebes mit 2–propanol konnten mit dem Gaschromatographen keine zusätzlichen Komponenten im Gas beobachtet werden. Auch durch leichtes Hochheizen (40° C) des Molsiebes und Betreiben im Gegenfluß konnten keine zusätzlichen Komponenten ausgetrieben werden. Es ist daher anzunehmen, daß zwischen Molekularsieb 3A und 2–propanol keine unerwünschten Nebenreaktionen auftreten.

b) BTS–Katalysator und Isopropanol

Eine große Rolle bei der technischen Gewinnung von Propanon (Aceton) spielt die katalytische Dehydrierung von 2–Propanol.



Für diese Anwendung sind Kontaktmetalle wie Kupfer oder Messing besser geeignet als die meistens verwendeten Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems (Ni, Pd, Pt usw.) [ALL 80].

Der BTS–Katalysator besteht zu ca. 30% aus Kupfer, so daß diese Reaktion hier durchaus zu erwarten wäre. Da die Kinetik dieser chemischen Reaktion aufgrund der besonderen Aktivierung des Katalysators nicht bekannt war, wurde der Katalysator zunächst bei einer möglichst tiefen Temperatur (d. h. Zimmertemperatur 20° C) betrieben.

Für die Untersuchungen wurde das Katalysatormaterial bei Temperaturen von 175° C mit einem He/H₂ 95/5 Gemisch regeneriert. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

wurde die Reinigerpatrone dann in den Kreislauf geschaltet und vom Argon/2-Propanol Gemisch durchströmt.

Wie aufgrund der molsiebähnlichen Struktur des Trägermaterials (Silizium- und Manganoxide) erwartet, kam es auch hier zunächst zu einer Adsorption von 2-Propanol (75 ml/kg BTS-Katalysator).

Kurze Zeit nach Sättigung des Reinigers konnte in den Chromatogrammen der Gasmischung ein zusätzlicher Peak beobachtet werden.

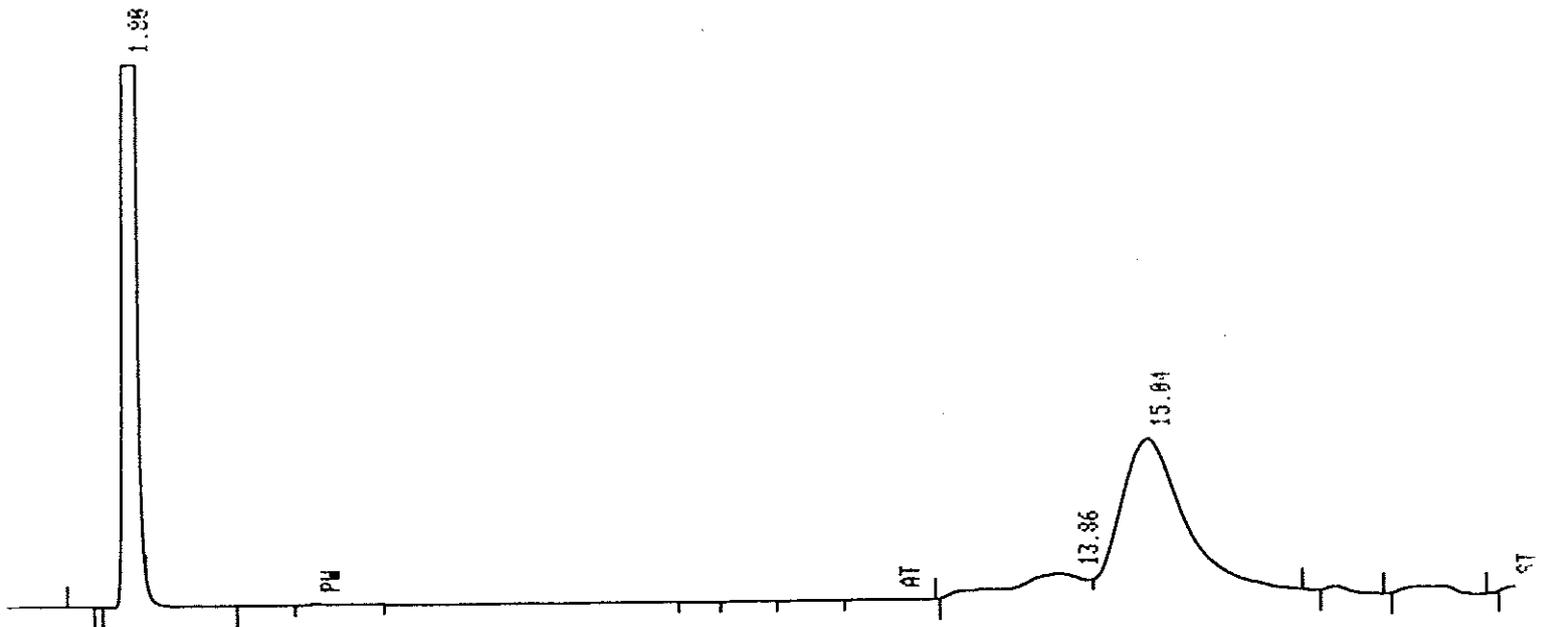


Abb. 5.2.1: Chromatogramm mit Nebenprodukt

Da die Vermutung nahe lag, daß es sich hier um Propanon handeln sollte, wurde eine Identifikation mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen einer bekannten Argon/Propanon/Isopropanol Mischung vorgenommen.

Substanz	NRT _{Test} [min]	NRT _{Standard} [min]	Abweichung
Propanon	11.87	11.47	3.5%
2-propanol	12.85	13.04	1.5%

Tab. 5.2.1: Identifizierung mittels Vergleichschromatogramm

Auch mit Hilfe des Kovátsindexsystems ist die Identifizierung ohne weiteres möglich.

Substanz	$I_Q, 175^\circ\text{C}$	$I_Q, 150^\circ\text{C}$	$10 \frac{dI_Q}{dT}$	$I_{SQ}, 175^\circ\text{C}$	$I_{SQ}, 150^\circ\text{C}$	$10 \frac{dI_{SQ}}{dT}$
Propanon	456	464	-3.2	453	461	-3.2
2-propanol	465	477	-4.8	466	478	-4.8

Tab. 5.2.2: Identifizierung mittels Kovátsindices

Um festzustellen ob eventuell am Cu-Katalysator auch noch eine Weiteroxidation des Propanons zu Kohlendioxid und Wasser stattfindet wurden weitere Analysen, zwecks

Verbesserung der Auflösung, bei einer Säulentemperatur von 30 °C durchgeführt. Ein Beweis für die Bildung von Kohlendioxid konnte nicht erbracht werden, doch konnte der, bei der Dehydrierung von 2-propanol entstandene, Wasserstoff zweifelsfrei nachgewiesen werden.

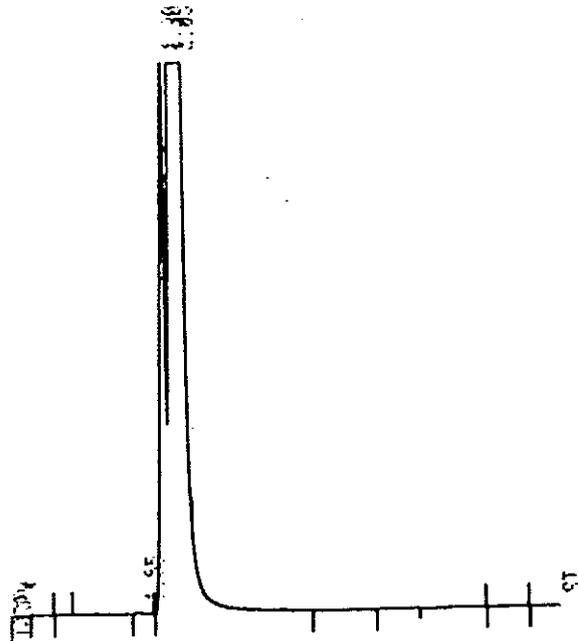


Abb. 5.2.2: Peak 1: H₂; Peak 2: Überlagerung H₂/Ar; Peak 3: Ar

Abschließend kann gesagt werden, daß am BTS-Katalysator das Gleichgewicht für die Dehydrierungsreaktion bei Zimmertemperatur bereits deutlich auf der rechten Seite der Gleichung liegt und beide Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Eine Weiteroxidation des Propanons bis zum Kohlendioxid scheint nicht stattzufinden. Trotzdem kann der BTS-Katalysator wohl in diesem Fall nicht zur Sauerstoffentfernung aus dem Kammergas eingesetzt werden, da keine Untersuchungen vorliegen über das Kammerverhalten mit Gasmischungen, die Propanon enthalten. Insbesondere müsste hier nicht nur das physikalische Verhalten der Kammer untersucht werden, sondern auch die Reaktionen der beim Kammerbau verwendeten Materialien mit gasförmigen Propanonbeimischungen im Prozentbereich.

c) Pd-Katalysator und Isopropanol

Es bestand die Vermutung, daß das Isopropanol von Palladium nicht aufgebrochen und zersetzt würde. Hierzu wurden Versuche mit dem Katalysator VP OC 1063 von Bayer unternommen.

Dieser Katalysator wurde bei Zimmertemperatur (20 – 22 °C) mit einem He/H₂ 95/5 Gemisch regeneriert d.h. mit Wasserstoff gesättigt. Anschließend wurde der Reiniger in den Kreislauf geschaltet und bei der gleichen Temperatur von Ar/2-propanol durchströmt.

Im Gegensatz zum BTS-Katalysator wurde hier keine meßbare Adsorption von 2-propanol beobachtet, was wohl auf die andere Struktur des Trägermaterials (Polymere auf Divinylbenzol/Polystyrol-Basis) zurückzuführen ist.

Leider wurde auch hier die Produktion von Propanon beobachtet, allerdings in weitaus geringerem Maße als beim BTS-Katalysator.

Substanz	NRT _{Test} [min]	NRT _{Standard} [min]	Abweichung
Propanon	11.83	11.47	3.1%
2-propanol	12.94	13.04	0.8%

Tab. 5.2.3: Propanonerzeugung am Pd-Katalysator

Die Gleichgewichtskonzentration von Propanon lag hier bei 0.1–0.2 Flächenprozent für ca. 3 Flächenprozent 2-propanol. Aufgrund der relativen Nähe von Propanon- und 2-propanol-Peak ist damit allerdings die Trenngrenze des Gaschromatographen erreicht, so daß die tatsächliche Propanonkonzentration noch um Faktoren in der Größenordnung von 2–3 verschieden sein kann. Auch Wasserstoff konnte problemlos, wenn auch nicht quantitativ, nachgewiesen werden, so daß also kein Zweifel daran besteht, daß an Palladium ebenfalls die katalytische Dehydrierung von 2-propanol zu Propanon stattfindet. Ansonsten gelten auch hier die gleichen Aussagen wie beim BTS-Katalysator.

d) Isopropanol mit Molekularsieb 3A und Pd-Katalysator

In einem weiteren Versuch wurden 100 cm³ Palladiumkatalysator und 1250 cm³ Molekularsieb in Reihe geschaltet in der Hoffnung, daß das am Palladium gebildete Propanon vom Molekularsieb adsorbiert werden würde. Auf diese Weise würde, bis zur Sättigung des Molekularsiebes, kein Propanon im Kammergas auftreten.

Nach Regeneration von Molekularsieb und Katalysator wurde wiederum das Ar/2-propanol Gemisch durch diese geleitet. Wie erhofft trat zunächst kein Propanon im Gasgemisch auf. Nach einer adsorbierten Menge an Propanon von etwa 200 ml (flüssig) brach dieses aber dann doch durch. Innerhalb dieser Zeit wurde ein Volumen von etwa 7500 Litern Ar/2-propanol durch die Reiniger geleitet. Der Sauerstoffgehalt fiel recht schnell auf ein Niveau von 14 ppm ab (Abb. 5.2.4) und blieb während des ganzen Tests auf diesem Niveau

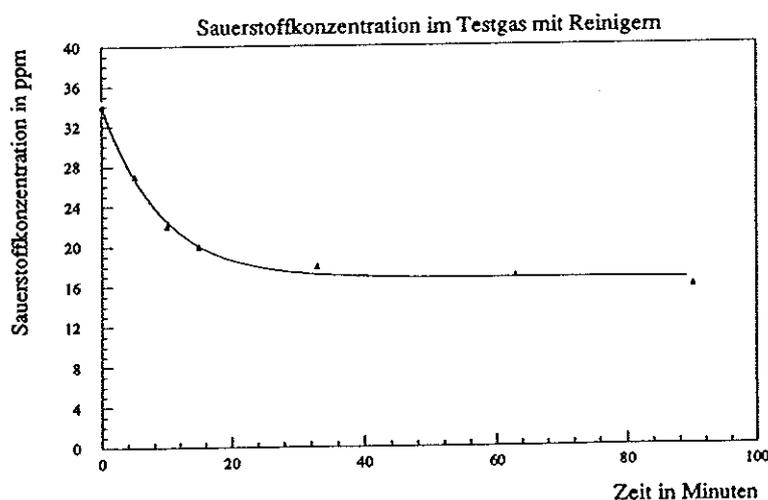


Abb. 5.2.4: Sauerstoffgehalt im Kreislauf nach Einschalten der Reiniger

· Bezüglich der Verwendbarkeit dieser Reinigerkombination für die geschlossenen Gaskreisläufe bei H1 kann gesagt werden, daß der Einsatz im Prinzip möglich ist. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine ausreichende Dimensionierung des Molekularsiebes, so daß zwischen zwei Regenerationen ein vertretbarer Zeitintervall liegt. Bei typischen Gasflüssen von etwa 2500l/Tag beispielsweise wäre hierbei ein Mindestvolumen von etwa 15 Litern für das Molekularsieb zu empfehlen (entsprechend einem Wartungsintervall von etwa einem Monat).

5.3. H1-ALKOHOLBEIMISCHUNGSANLAGE

Nach Installation der Alkoholbeimischungsanlage bei H1 im Januar 1993 wurden Tests zur Funktionsfähigkeit derselben durchgeführt. Insbesondere wurden Messungen zum Sättigungsverhalten der Kammergase bei einigen H1-Nachweiskammern durchgeführt.

Es wurde erwartet, daß sich die Additivkonzentration im Kammergas, nach einer Änderung der Temperatur im Zumischbehälter und bei perfekter Durchmischung des Gases in der Kammer, gemäß einer Exponentialfunktion der neuen Gleichgewichtskonzentration annähern sollte.

$$c = a \cdot \exp(-n \cdot t) + b$$

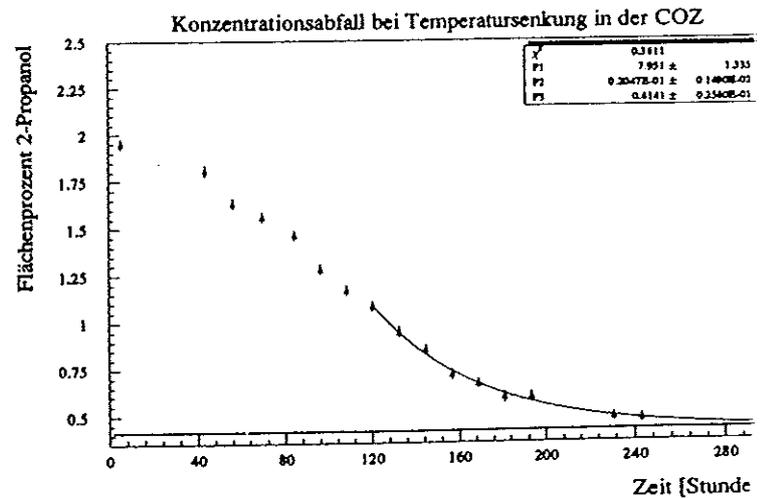
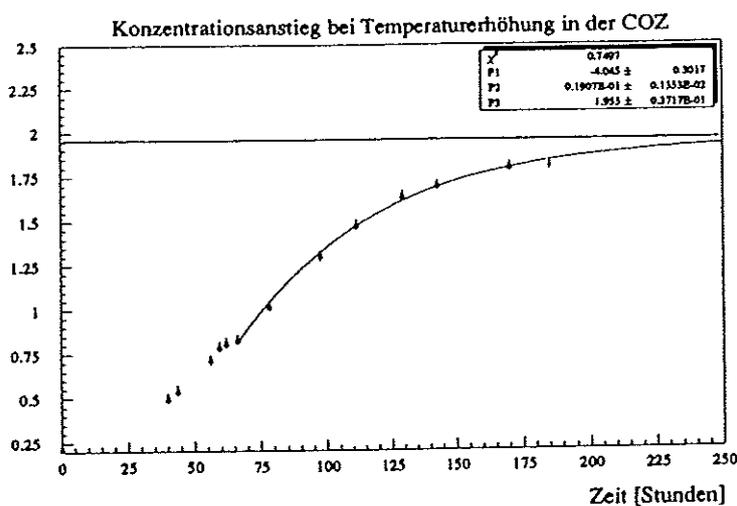
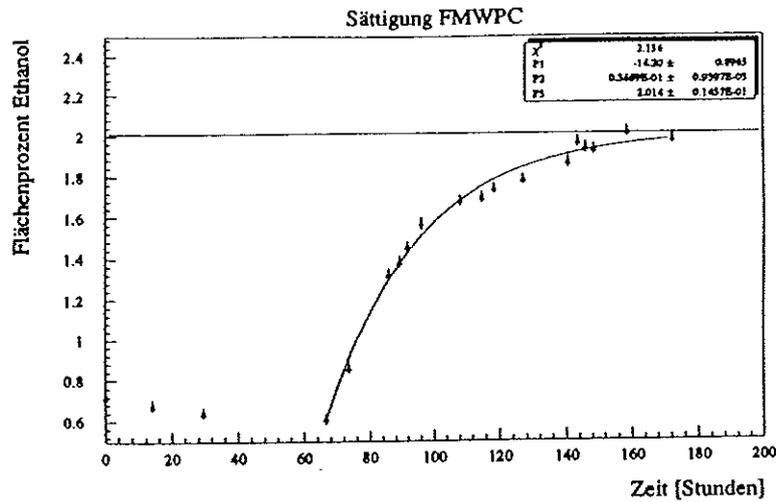
c: Konzentration; n: Flußrate

Dieses würde wiederum bedeuten, daß die Konzentration des Additives sich nach dem Austausch von fünf Kammervolumen auf mehr als 99% der Gleichgewichtskonzentration genähert hat. In Tabelle 5.3.1 sind die typischen Flußraten durch die Kammern, die mit der Alkoholbeimischungsanlage betrieben werden sollen, sowie deren Volumen und die im Idealfall erwarteten Zeitspannen bis zum Erreichen einer 99-prozentigen Sättigung eingetragen.

Detektorkomponente	Additiv	typ. Fluß l/h	Volumen l	ts,ideal h
Planars + FMWPC	1% C ₂ H ₅ OH	78	900	58
Radials	1% 2-C ₃ H ₇ OH	60	700	58
CJC1	0.5% H ₂ O	90	1140	63
CJC2	0.5% H ₂ O	270	3080	57
CIZ	0.2% H ₂ O	6	55	46
COZ	1% 2-C ₃ H ₇ OH	12	240	100
CIP	0.2% H ₂ O	4.2	30	36

Tab. 5.3.1: Betriebsgrößen der mit Additiven betriebenen Kammern

Als Beispiele für das tatsächliche Verhalten der Kammern wurden die planaren- und Vorwärtsvieldrahtproportionalkammern (Planars & FMWPC), sowie die äußere Z-Kammer untersucht. In der Tat konnte festgestellt werden, daß sowohl bei Temperaturerhöhung (Abb. 5.3.1-2) als auch bei Temperaturerniedrigung (Abb. 5.3.4) der Konzentrationsverlauf des Additivs durch eine Exponentialfunktion angenähert werden kann.



Abbildungen 5.3.1 bis 5.3.3: Sättigungskurven einiger Kammern

Die Näherungsformel wurde numerisch ermittelt und hat die Form

$$c = P1 \cdot \exp(-P2 \cdot t) + P3$$

wobei P1 und P3 mit a bzw. b und P2 mit n in der obigen Formel identifiziert werden können. Dies bedeutet, daß die Endkonzentration durch P3 und die Flußrate in Kammervolumen pro Zeiteinheit durch P2 gegeben sind.

Detektorkomponente	Flußrate [l/h]		ts [h]	
	typ.	aus Fit	ideal	gem.
Planars & FMWPC	78	31	58	145
COZ (Anstieg)	12	4.6	100	260
COZ (Abfall)	12	4.9	100	245

Tab. 5.3.2: Flußraten und Sättigungszeiten der untersuchten Kammern

Der Vergleich der Werte aus Tab. 5.3.2 zeigt, daß der aus den Diagrammen bestimmte "fiktive" Fluß um einen Faktor von etwa 2.5 kleiner ist als der tatsächliche Fluß bzw. die Zeitspanne bis zum Eintreten der Sättigung um den gleichen Faktor größer ist.

Die Differenz ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß die Durchmischung der Gase in der Kammer nicht perfekt ist, d.h. nicht beliebig schnell erfolgt. In der Tat erfolgt

die Durchmischung in der Kammer hauptsächlich durch Diffusion und die Diffusionsgeschwindigkeit ist von der gleichen Größenordnung wie die Fließgeschwindigkeit des Gases durch die Kammer. Dies führt natürlich zu merklichen Abweichungen vom Idealfall, so daß Sättigung also nicht schon nach fünfmaligem Volumenaustausch der Kammer eintritt, sondern erst nach etwa zehn- bis zwölfmaligem Durchspülen derselben. Zum schnelleren Erreichen der Sollkonzentration sollte also beim Befüllen einer Kammer mit einer neuen Gasmischung die Flußrate möglichst hoch eingestellt werden.

Vergleicht man die aus den Diagrammen errechneten Sättigungswerte mit den entsprechenden Dampfdruckkurven, so fällt die sehr gute Übereinstimmung bei den untersuchten Kammern auf, sofern die Responsefaktoren aus Kap. 5.1 benutzt werden (Tab. 5.3.3).

	Dampfdruckkurve	p_i [mbar]	
		Kap. 5.1	errechnet Lit. [WAD 67]
Planars & FMWPC	16.7 (1°C)	16.0 ± 2.6	13.6 ± 0.5
COZ (Anstieg)	11.9 (1°C)	14.1 ± 2.3	9.9 ± 0.5
COZ (Abfall)	3.5 (-15°C)	2.9 ± 0.7	2.1 ± 0.2

Tab. 5.3.3: Sättigungskonzentrationen in den Kammern

Nach diesen ersten Erfahrungen ist die Additivbeimischung mit Hilfe der Alkoholbeimischungsanlage problemlos möglich. Ab der nächsten Runperiode werden deshalb die Additive Ethanol, 2-propanol und Wasser, falls erforderlich, verschiedenen Kammergasen bei H1 mit dieser Anlage zugemischt.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zur Vermeidung von Alterungseffekten bei den Nachweiskammern werden bei H1 den Kammergasen einiger der Kammern Additive wie beispielsweise Isopropanol zugesetzt. Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, um Isopropanol Gasgemische in geschlossenen Kreisläufen zu reinigen d.h. Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Dieses Verfahren sollte das Entstehen von störenden Nebenprodukten bei der Reinigung vermeiden, sowie einen langfristigen Einsatz der Reiniger ermöglichen. Desweiteren sollte eine Anlage entwickelt werden, die die kontinuierliche Zumischung von Additiven (Alkohole und Wasserdampf) zu den Kammergasen bei H1 ermöglicht.

Es wurden mehrere Testreihen durchgeführt, in denen die Wechselwirkungen zwischen Isopropanol und Reinigern untersucht wurden. Als Reiniger wurden dabei verschiedene Typen von Katalysatoren (Cu, Pd), sowie ein Molekularsieb 3A verwendet, über deren Funktionstüchtigkeit teilweise aus früheren Versuchen Erfahrungswerte vorlagen. Die Gaszusammensetzung wurde während der Tests mit Hilfe eines Gaschromatographen und eines Sauerstoffmeßgerätes überwacht.

Zwar erfüllten die Reiniger ihren Zweck, was die Sauerstoffentfernung anbelangt, doch wurde in den Testreihen mit dem Gaschromatographen beobachtet, daß sowohl am Kupfer- als auch am Palladiumkatalysator bereits bei Zimmertemperatur (20 – 22 °C) Nebenreaktionen des Isopropanols auftreten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß es sich hierbei um die Dehydrierung des Isopropanols zu Propanon handelt. Am Molekularsieb wurden keine Zersetzungsprodukte beobachtet, doch fand hier, wie auch am Kupferkatalysator, eine Adsorption von Isopropanol statt (Kupferkatalysator: 75 ml flüssiges Isopropanol/kg Reinigermaterial; Molekularsieb 3A: 50 ml flüssiges Isopropanol/kg Reinigermaterial). Eine Kombination von Palladiumkatalysator und Molekularsieb 3A könnte allerdings unter Umständen zur Reinigung der Kammergase benutzt werden, da das Molekularsieb Propanon (ca. 150 ml/kg) absorbiert. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine ausreichende Dimensionierung des Molekularsiebes, so daß zwischen zwei aufeinanderfolgenden Regenerationen desselben eine vertretbare Zeitspanne liegt.

Die Beimischung des Isopropanols erfolgte durch Überströmen der Flüssigkeit in einem temperierten Behälter mit dem Kammergas. Auf diese Weise kann der Isopropanolanteil im Gasgemisch über seinen Dampfdruck d.h. über die Behältertemperatur gesteuert werden. Dasselbe Prinzip findet seine Anwendung in der Alkoholbeimischungsanlage, die für H1 konstruiert wurde. Diese Anlage, die sechs voneinander unabhängige Zumischbehälter enthält, wurde im Januar 1993 in der HERA Halle Nord, Raum 601, installiert und erste praktische Tests zeigten, daß die Anlage den ihr zugedachten Zweck voll erfüllt. Nach einem zehn- bis zwölfmaligem Volumenaustausch der entsprechenden Kammern ist das Kammergas mit dem gewünschten Additivanteil gesättigt, was den Erwartungen in etwa entspricht.

Aufgrund dieses positiven Untersuchungsergebnisses wurde beschlossen, dieses Zumischverfahren bereits ab der nächsten Runperiode des H1-Detektors für den Betrieb der Tracking-Kammern desselben anzuwenden.

LITERATURVERZEICHNIS

- ALL 80 Allinger et al. Organische Chemie, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1980)
- BAS 71 Technisches Merkblatt der Firma BASF, Katalysator R 3-11
- BAY 00 Technisches Merkblatt der Firma Bayer, Katalysator VP OC 1063
- BAY 92 Gespräche mit der Firma Bayer
- BOH 58 J. Bohemen, J.H. Purnell The Behaviour of Katharometers for Gas Chromatography in Carrier Gases of Low Thermal Conductivity, Journal of applied Chemistry 8 (1958)
- CHA 72 G. Charpak et al. Time Degeneracy of Multiwire Proportional Chambers, Nucl. Instr. and Meth. 99 (1972)
- CPK 92 Aufbaukurs Gaschromatographie, 10-12/02/92, Firma Chrompack, Frankfurt/Main
- DAN 88 Danilov et al. Study of Drift Chamber Ageing with Propane, DESY 88-090 (1988)
- DWH 86 D.W. Hess, Plasma Chemistry in Wire Coating, aus LBL 86
- GKE 90 G. Kemmerling Untersuchung zur Beimischung von Alkoholdampf in geschlossene Gaskreisläufe für den Betrieb von Drift- und Proportional-kammern, Diplomarbeit III. Physikalisches Institut RWTH Aachen (1990)
- H1C 93 The H1 Detector at HERA, H1 Collaboration (1993), (wird veröffentlicht)
- HEG 92 H. Gräßler et al. Electron Identification in the H1 Radial Drift Chambers, Nucl. Instr. and Meth. A323 (1992)
- HPI 90 Bedienungsanleitung 3390A Integrator, Firma Hewlett-Packard
- HUK 88 M. Huk et al. Electron Attachment to Oxygen, Water and Methanol in Various Drift Chamber Gas Mixtures, Nucl. Instr. and Meth. A267 (1988)
- ISO 79 ISO-Norm 6146-1979 (E) Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - manometric method
- JVA 86 J. Va'vra Review of Wire Chamber Aging, aus LBL 86
- JVA 90 J. Va'vra Aging of Gaseous Detectors, SLAC-Pub-5207 (1990)
- KAS 88 W. Kast Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
- KKL 84 K. Kleinknecht Detektoren für Teilchenstrahlung, Teubner Verlag (1984)
- KOV 58 E. Kováts Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen Teil 1, Helv. Chim. Acta, Vol XLI, Fasc. VII (1958)
- LAB 50 Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen, Springer Verlag (1950)
- LBL 86 Proceedings of the Workshop on Radiation Damage to Wire Chambers, Lawrence Berkeley Laboratory (1986)
- LIE 05 Bedienungsanleitung No-Frost Gefrierschrank GSN 2005, Firma Liebherr
- LIG 00 Gasekatalog für Forschung, Entwicklung und Meßtechnik, Firma Linde
- NEL 86 H. Nelson Lifetime Tests for MAC Vertex Chamber, aus LBL 86
- PFL 92 P. Flower persönliche Mitteilung
- PRA 89 Das Forschungszentrum DESY, Praxis der Naturwissenschaften Physik 7/38 (1989)
- ROS 57 D.M. Rosie, R.L. Grob Thermal Conductivity Behaviour, Analytical Chemistry, Vol 29, No. 9 (1957)
- RPS 77 R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, New York (1977)

- SAU 77 F. Sauli Principles of Operation of Multiwire Proportional an Drift Chambers, CERN 77-09 (1977)
- SAU 86 F. Sauli When Everything Was Clear, aus LBL 86
- SCH 77 G. Schomburg Gaschromatographie VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1977)
- SIM 87 B. Krause und S. Masson Untersuchung der Signalform, Driftgeschwindigkeit, Diffusion und Ortsauflösung in verschiedenen Gasgemischen, Diplomarbeit III. Physikalisches Institut RWTH Aachen (1987)
- SIM 91 S. Masson persönliche Mitteilung
- SIM 93 S. Masson Entwicklung, Bau und Betrieb universeller Anlagen zur Gasversorgung für die inneren Drahtkammern des H1 Detektors, Dissertation III. Physikalisches Institut RWTH Aachen (wird veröffentlicht)
- SUP 89 Der Supelco Reporter, Vol.8, No. 6 (1989)
- SYS 90 Bedienungsanleitung Oxygen Monitor Model EC90M, Firma Systech
- TPH 86 H1-Detektor HERA, Technical Proposal (1986)
- TPR 87 Technical Progress Report 1987, H1-Collaboration (1987)
- ULL 00 Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 2, Verfahrenstechnik I
- VAR 37 Bedienungsanleitung Gas Chromatograph Series 3700, Firma VARIAN, Darmstadt
- WAD 67 W.A. Dietz Response Factors for Gas Chromatography Analysis, Journal of Gaschromatography, Vol. 5 (1967)
- WOL 83 A. Wollrab Gaschromatographie, Verlag Moritz Diesterweg (1983)
- WST 86 W. Struczinsky Identifizierung hochenergetischer Teilchen durch Übergangsstrahlung, Habilitationsschrift III. Physikalisches Institut RWTH Aachen (1986)

ANHANG

NEBENREAKTIONEN AM BTS-KATALYSATOR BEI TEMPERATUREN ÜBER 120°C BEI GASGEMISCHEN MIT ARGON, ETHAN, PROPAN UND ETHANOL

Bei Betriebstemperaturen des Katalysators oberhalb von 120°C treten zusätzliche Peaks im Analysenchromatogramm auf. Diese Peaks sind wahrscheinlich auf Dehydrierungs- bzw. Oxidationsreaktionen am Katalysator zurückzuführen. Die Identifikation von Peaks kann erfolgen über die Absolutretentionszeiten, falls Vergleichschromatogramme vorliegen oder über Nettoretentionszeiten und Kovatsindices.

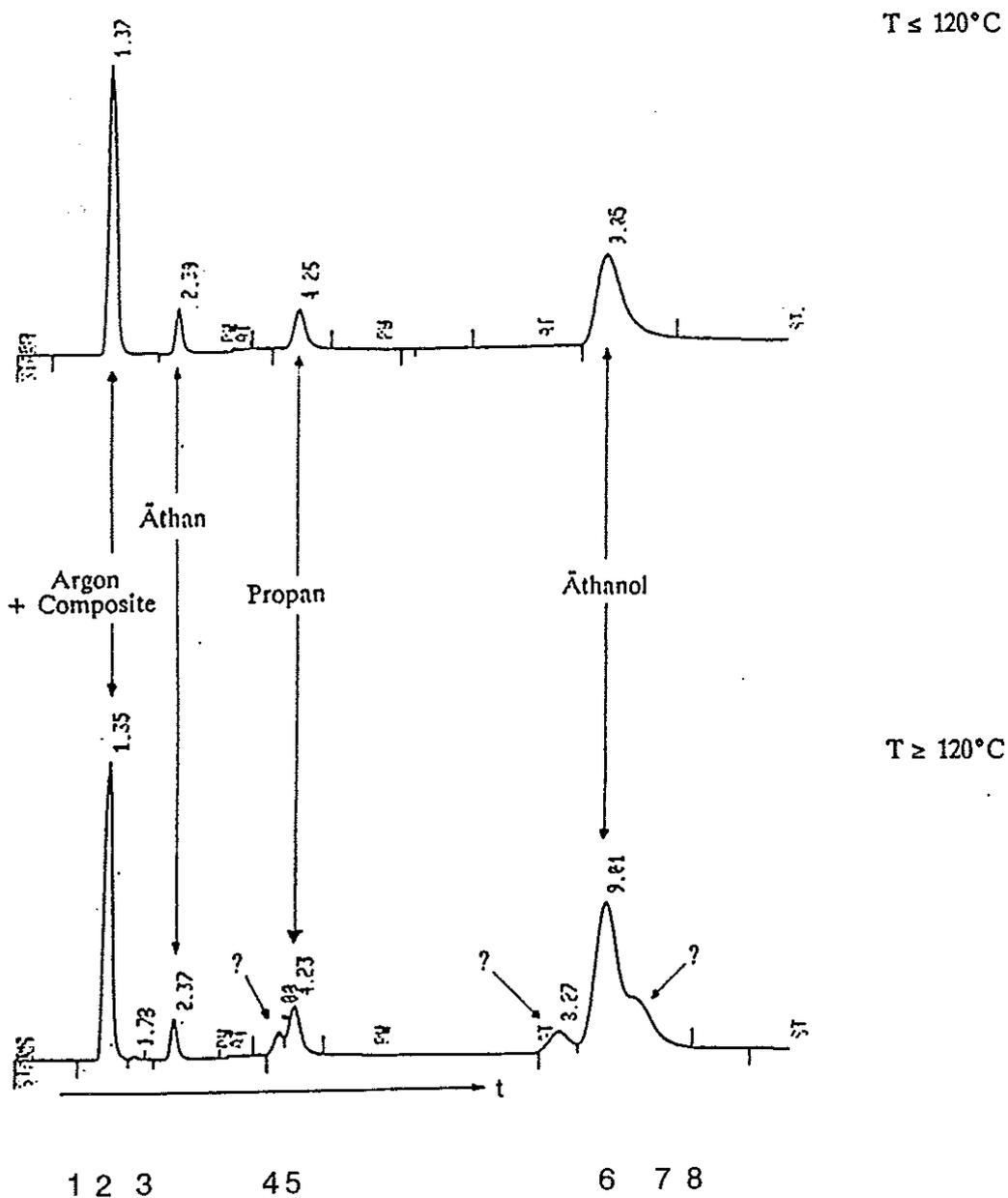


Abbildung 1: Gegenüberstellung von Chromatogrammen über und unter Betriebstemperaturen des BTS-Katalysators von 120°C [1]

Mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen können die Peaks 1, 3, 5 und 7 ohne weiteres identifiziert werden. Peak 2 kann aufgrund seiner Nettoretentionszeit ($= \text{Retentionszeit}_{\text{Substanz}} - \text{Retentionszeit}_{\text{Argon}}$) relativ zu Ethan bestimmt werden. Der erhaltene Wert von 0.42 stimmt hinreichend mit dem Tabellenwert von 0.35 für Kohlendioxyd aus [2] überein um eine korrekte Identifizierung zu gewährleisten.

Peak	Substanz
1	Argon
2	Kohlendioxyd
3	Ethan
5	Propan
7	Ethanol

Tabelle 1: Identifizierung durch Vergleichschromatogramme und Retentionszeittabellen

Die Identifikation der Peaks 4, 6, 8 ist weniger trivial. Es wird hier versucht sie mit Hilfe von Kovatsindices zu bestimmen. [3] Die Differenz der Indexwerte zweier Verbindungen kann für eine bestimmte Säule (hier Porapak® Q) korreliert werden mit dem Strukturunterschied zwischen den beiden Verbindungen. Bei bekanntem Kovatsindex kann also dann die Struktur der unbekanntes Verbindung angegeben werden. Benötigt werden hierzu die unten wiedergegebenen, aus dem Analysenchromatogramm erhaltenen, Nettoretentionszeiten.

Peak	Absolutretentionszeit	Nettoretentionszeit	Kovatsindex
1	1.35	0.00	-
2	1.78	0.43	-
3	2.37	1.02	200
4	4.00	2.65	292
5	4.23	2.88	300
6	8.27	6.92	384
7	9.01	7.66	394
8	9.45	8.10	400

Tabelle 2: Nettoretentionszeiten und Kovatsindices

Der Kovatsindex I wurde bestimmt nach folgender Formel:

$$I = 100 \cdot n + 100 \cdot \frac{\log t_x - \log t_n}{\log t_{n+1} - \log t_n}$$

t_x : Nettoretentionszeit der unbekanntes Komponente;

t_n : Nettoretentionszeit von C_nH_{2n+2} ;

t_{n+1} : Nettoretentionszeit von $C_{n+1}H_{2(n+1)+2}$;

Durch Vergleich mit den Kovatsindices von C_6 -Kohlenwasserstoffen aus [3], können die Peaks 4 und 6 identifiziert werden. Dies Vorgehensweise ist insofern berechtigt, als daß die Änderung der Kovatsindices durch die Variation der funktionellen Gruppe unabhängig ist von der Kettenlänge. So findet man etwa für 1-Alkene gegenüber den

entsprechenden n-Alkanen eine konstante Differenz von etwa 18 Indexeinheiten, wobei die Werte aber bei den kürzeren Ketten leicht abweichen (beispielsweise beträgt die Differenz bei 1-Hexen und Hexan nur 15 Einheiten). Eine Verifikation der Methode konnte mit Hilfe des bereits bekannten Peaks 7 (Ethanol) durchgeführt werden, dessen experimentell gefundener Kovatsindex gut mit der Erwartung übereinstimmt.

Referenz [3]		Analyse	
Substanz	Kovatsindex	Substanz	Kovatsindex
Hexan	600	Propan	300
Hexen	584.5	Peak 4	292 (Propen)

Tabelle 3: Identifikation von Peak 4

Referenz [3]		Analyse	
Substanz	Kovatsindex	Substanz	Kovatsindex
Hexan	600	Ethan	200
Hexanal	741.5	Peak 6	384 (Ethanal)
Hexanol	798.5	Ethanol	394

Tabelle 4: Identifikation von Peak 6 und Verifikation der Methode

Die Frage der Identität von Peak 8 ist weniger einfach zu lösen. Der gefundene Kovatsindex würde es zwar nahelegen diesen Peak mit n-Butan C_4H_{10} zu identifizieren, doch ist es zweifelhaft, ob diese Substanz am Kupferkatalysator überhaupt aus dem Ausgangsgemisch gebildet werden kann. Es dürfte sich bei Peak 8 daher eher um Ethansäure (Essigsäure) handeln, welche bei einer Porapak® Q-Säule nach Ethanal und Ethanol eluiert [4]. In der Tat ist zu erwarten, daß Ethanal am Kupferkatalysator zu Ethansäure oxydiert werden kann, da diese Reaktion durch Cu^{2+} -Ionen katalysiert wird[5].

[1] G. Kemmerling Untersuchung zur Beimischung von Alkoholdampf in geschlossene Gaskreisläufe für den Betrieb von Drift- und Proportionalammern, Diplomarbeit RWTH Aachen 1990

[2] B. Thompson Fundamentals of Gas Analysis by Gaschromatography, Varian Associates Inc. Palo Alto Calif. 1977

[3] G. Schomburg Gaschromatographie, Verlag Chemie Weinheim 1977

[4] Telefonisches Gespräch mit der Firma Chrompack GmbH am 10.07.92

[5] Allinger et al. Organische Chemie, Verlag W. de Gruyter Berlin, New York 1980