

Messung des Tritium-Jahresganges im Regen 1960–61 nach Isotopenanreicherung im Trennrohr¹

Von GERHARD W. ISRAËL²

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforschg. 17 a, 925–929 [1962]; eingegangen am 25. Juli 1962)

The tritium content in rain-water collected near Cologne (Germany) varied in 1960–61 between 20–200 T.U. with the maximum in May and the minimum in November. A striking parallelism to variation of Sr-90 in rain is found. — About 10 ml of rain-water are reduced by magnesium. The tritium is quantitatively enriched by a CLUSIUS–DICKEL-column in 24 hours. A tenfold electrolytical enrichment is done beforehand when measuring tritium concentrations less than 20 T.U. The performance of the CD-column is found to be in good agreement with theory. The activity is measured by an argon-methane filled proportional counter, whose background is reduced by energy discrimination.

Die Tritium-Konzentration im Regen sowie ihre räumliche und zeitliche Veränderung ist für die Untersuchung geophysikalischer und meteorologischer Fragen von Bedeutung^{3–7}. In den letzten Jahren wurden daher zahlreiche Tritium-Messungen an Regenproben aus allen Teilen der Erde durchgeführt. Eine Zusammenstellung dieser Messungen ist kürzlich in einer Liste der IAEA^{8,9} erschienen. — Im folgenden sind die monatlichen Mittelwerte der Tritium-Aktivität für Regenwasser, das in Sindorf bei Köln gesammelt wurde, wiedergegeben.

Da die Tritiumkonzentration des Regens nur etwa 10–1000 T.U. beträgt (1 tritium unit, T.U., bedeutet 1 Tritiumatom pro 10¹⁸ Wasserstoffatome), ist es erforderlich, das Tritium vor der Aktivitätsmessung anzureichern. Hierzu bieten sich hauptsächlich zwei Verfahren an, nämlich entweder Anreicherung im Wasser auf elektrolytischem Wege oder Anreicherung durch Thermodiffusion im Wasserstoff. Das hier verwendete Verfahren besteht in einer Kombination dieser beiden Möglichkeiten.

Meßmethode

Proben mit einer Tritiumaktivität von weniger als 20 T.U. werden zunächst elektrolytisch etwa zehnfach

angereichert. Bei diesem Anreicherungsgrad läßt sich der bei der Elektrolyse entstehende Tritium-Verlust selbst in Anbetracht der erheblichen individuellen Schwankungen des Tritium-Trennfaktors auf $\pm 3\%$ (maximaler Fehler) angeben, ohne daß der Trennfaktor im Einzelfall durch eine Deuterium-Messung¹⁰ ermittelt wird. Das Wasser wird anschließend über heißem Magnesium reduziert und das Tritium in einer Trennkolonne, ähnlich der von GONSIOR^{11,12} beschriebenen, um eine weitere Zehnerpotenz angereichert. Bei Regenproben, deren Aktivität mehr als 20 T.U. beträgt, kann auf die elektrolytische Anreicherung verzichtet werden; denn die unmittelbare Verarbeitung von 12 ml Wasser im Trennrohr ergibt dann bereits einen Zählereffekt von über 1 cpm.

Zum Nachweis des Tritium dient ein Proportionalzählrohr mit einem Durchmesser von 80 mm, einem Gesamtvolumen von 3,2 l und einem aktiven Zählvolumen von 2,0 l, ähnlich dem von MÜNNICH¹³ beschriebenen. Die Zählrohrfüllung besteht zu 46% aus Wasserstoff und zu 54% aus einer Mischung von Argon und Methan im Verhältnis 9 : 1. Der Gasdruck im Zählrohr beträgt 710 Torr. Es werden alle Impulse registriert, die einer Energie zwischen 0,3 und 13,6 keV entsprechen. Durch diese Energiediskriminierung wird erreicht, daß der Nulleffekt um die Hälfte, nämlich auf $(4,86 \pm 0,1)$ cpm, herabgesetzt wird, während 97% des Tritium-Spektrums erfaßt werden.

¹ Die Arbeit stellt einen Auszug aus der Diplomarbeit (1961) des Verfassers dar.

² Jetzt: Dozentur für Geophysik und Meteorologie der Rhein.-Westfäl. Technischen Hochschule Aachen.

³ W. F. LIBBY, J. Geophys. Res. **66**, 3767 [1961].

⁴ H. CRAIG u. D. LAL, Tellus **13**, 85 [1961].

⁵ B. BOLIN, Kernstrahlung in der Geophysik, herausgegeben von H. ISRAËL u. A. KREBS, Verlag Springer, Berlin 1962.

⁶ B. BOLIN, Proc. II. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy **18**, 336 [1958].

⁷ F. BEGEMANN, Proc. II. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy **18**, 545 [1958].

⁸ IAEA-List No. 1 (Jan. 1962) WP/17/1.

⁹ Diese nur in beschränkter Zahl verteilte Liste wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. B. GONSIOR, Institut für Kernphysik der Universität Köln, zur Verfügung gestellt.

¹⁰ H. G. ÖSTLUND u. P. E. WERNER, Tritium Symp. Wien 1961, Paper TTS/14.

¹¹ B. GONSIOR, Dissertation, Heidelberg 1960.

¹² B. GONSIOR, Z. angew. Phys. **13**, 545 [1961].

¹³ K. O. MÜNNICH, Dissertation, Heidelberg 1957.



Meßergebnisse

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der durchgeführten Tritium-Messungen. Die Wasserproben wurden jeweils dem während eines Monats gesammelten Niederschlag entnommen, stellen also monatliche Mittelwerte dar. Wenn nicht anders angegeben, wurden 12 ml Wasser verarbeitet und in der Trennkolonne angereichert. Bei der Angabe „Elektrolyse“ wurden 100 ml Wasser auf etwa 10% elektrolytisch eingengt und dann in der Trennanlage weiter angereichert.

Entnahmeort	Datum	Aktivität (T.U.)	Bemerkungen
Sindorf	März 60	121 ± 3	a
Sindorf	Apr. 60	132 ± 3	
Sindorf	Mai 60	214 ± 5	
Sindorf	Mai 60	206 ± 5	
Sindorf	Juni 60	161 ± 4	
Sindorf	Juli 60	102 ± 3,5	
Sindorf	Aug. 60	116 ± 3,4	
Sindorf	Sept. 60	99 ± 2,7	
Sindorf	Okt. 60	43,3 ± 2,7	
Sindorf	Nov. 60	23,7 ± 2,5	
Sindorf	Nov. 60	(16,7–17,9) ± 1	b
Sindorf	Dez. 60	53,6 ± 2,5	
Sindorf	Jan. 61	58,5 ± 2,9	
Sindorf	Feb. 61	49,8 ± 2,5	
Sindorf	März 61	80 ± 3,1	
Sindorf	Apr. 61	125 ± 3,4	
Sindorf	Mai 61	120 ± 3,4	
Sindorf	Juni 61	212 ± 5	
Heidelberg	3.–5. 6. 61	151 ± 4,2	

Tab. 1.

^a Kontrollmessung

^b Elektrolyse. Der angegebene Unsicherheitsbereich rührt daher, daß nach der elektrolytischen Anreicherung keine Deuterium-Analyse vorgenommen wurde und infolgedessen der genaue Trennfaktor nicht bekannt ist.

Die bei den Messungen angegebenen Fehler beziehen sich ausschließlich auf die mittleren statistischen Zählfelder. Berücksichtigt man alle Unsicherheiten, die außerdem in die Messung eingehen, so ergibt sich ein zusätzlicher mittlerer Fehler von etwa ± 3%; diese zusätzliche Unsicherheit rührt u. a. daher, daß die in der vorliegenden Arbeit verwendete Zählanlage für C-14- und nicht für Tritium-Messungen dimensioniert war.

Die gesamte Anlage wurde geeicht mit dem Tritium-Standard des National Bureau of Standards mit der Zerfallsrate „1,33 · 10⁴ (± 1,5%) Zerfälle pro sec und ml am 20. August 1954“¹⁴. Die Halb-

wertszeit von 12,26 a wurde der Ermittlung der zwischen Probengewinnung und Messung zerfallenen Tritium-Menge zugrunde gelegt.

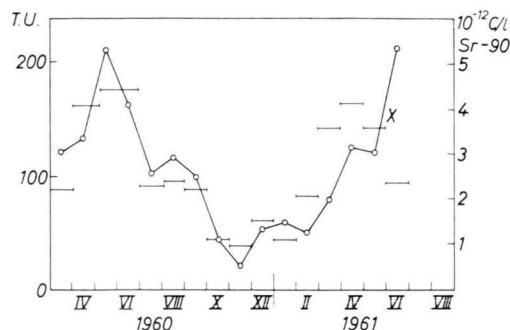


Abb. 1. Monatsmittel der Tritium- und Sr-90-Aktivität im Regen. ○ Sindorf: T im Regen, × Heidelberg: T im Regen, — Heidelberg: Sr-90 im Regen.

Abb. 1 zeigt den Jahresgang der monatlichen Mittel der Tritium-Aktivität des Regens in Sindorf. Zum Vergleich sind Mittelwerte der Sr-90-Aktivität im Heidelberger Regenwasser¹⁵ mit eingezeichnet. Im Mittel über den betrachteten Zeitraum ergibt sich, daß eine Sr-90-Aktivität von 10⁻¹² Curie/Liter Regenwasser einer T-Aktivität von 39,6 T.U. entspricht. Ebenso wie LIBBY³ im Jahre 1959 für Bedford, Mass., findet man eine deutliche Parallelität zwischen den Strontium-90- und den Tritium-Messungen (Abb. 1), die darauf hinweist, daß der

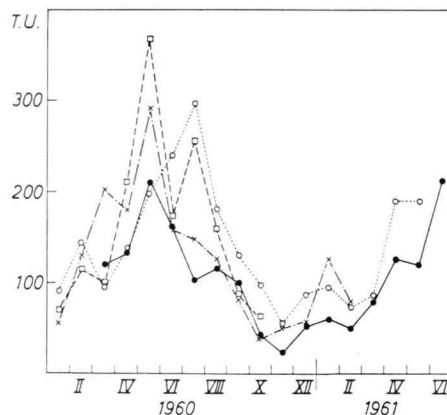


Abb. 2. Monatsmittel der Tritiumaktivität im Regen an verschiedenen Orten der nördlichen Hemisphäre. ●—● Sindorf 50° 55' N, 6° 49' E; ×—× Chicago 41° 47' N, 87° 44' W; ○—○ Ottawa 45° 50' N, 76° W; □—□ Huddinge 59° 14' N, 17° 59' E.

¹⁴ Der Tritium-Standard wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. F. BEGEMANN, MPI für Chemie, Mainz, zur Verfügung gestellt.

¹⁵ G. SCHUMANN, private Mitteilung.

Transportmechanismus von der Stratosphäre in die Troposphäre für beide Nuclide derselbe ist.

Abb. 2 gibt eine Zusammenstellung der monatlichen Tritium-Aktivität im Regen für Ottawa, Chicago, Huddinge⁸ und Sindorf. Die Übereinstimmung der Jahresgänge der verschiedenen Stationen ist sehr gut. Der Verlauf der Kurven stimmt teilweise bis in Details überein, z. B. der Frühjahrsanstieg in Sindorf und Ottawa oder die verschiedenen Maxima im Sommer 1960, von denen eines oder beide gleichzeitig an den einzelnen Stationen auftreten.

Man kann also annehmen, daß die einzelnen Schwankungen der Kurven nicht durch örtliche Einflüsse hervorgerufen werden, sondern für einen gewissen Breitenbereich charakteristisch sind. Unterschiede in den Absolutwerten zwischen den einzelnen Stationen sind zu erwarten infolge einer Breitenabhängigkeit der stratosphärischen Injektion, unterschiedlicher mittlerer Niederschlagsmenge und unterschiedlichem Anteil kontinental wiederverdampfter Feuchtigkeit.

In Tab. 2 ist das Tritium-/Sr-90-Verhältnis verschiedener Orte für 1959 bzw. 1960/61 zusammengestellt. Die Tritiumwerte von Chicago, Ottawa, Vancouver, Huddinge wurden der IAEA-Liste⁸, die Sr-90-Werte von 1959 für 30–50° nördl. Breite bei LIBBY und PALMER¹⁶ entnommen. Für das T/Sr-90-Verhältnis von Bedford, Mass., wurde der von LIBBY³ angegebene Wert eingesetzt.

Das T/Sr-90-Verhältnis 1960/61 für Sindorf ist etwa dasselbe wie 1959 für Chicago, Ottawa und Huddinge, während die Absolutwerte für den Tritium- bzw. Sr-90-Gehalt 1960 an allen Orten um etwa den Faktor 3 kleiner sind. Die Invarianz des Verhältnisses ist aber zu erwarten bei der Annahme,

daß Tritium und Sr-90 dieselbe stratosphärische Verweilzeit haben.

Apparaturbeschreibung

a) Die Elektrolyse

Abb. 3 zeigt die zur Elektrolyse verwendete Zelle. Die beiden Elektroden bestehen aus Platinblechen von je 20 cm² Oberfläche, deren Abstand durch zwei Teflonstreifen auf 2,5 mm gehalten wird. Nach Beendigung der Elektrolyse sind noch 10 cm² der Elektroden mit Elektrolyt bedeckt. Der OHMSche Widerstand wird dadurch genügend klein gehalten, und damit verhindert, daß sich der Elektrolyt zu stark erwärmt. Als Stromzuführung dienen zwei Platindrähte, die an den Elektroden angeschweißt und auf der anderen Seite in Glas eingeschmolzen sind.

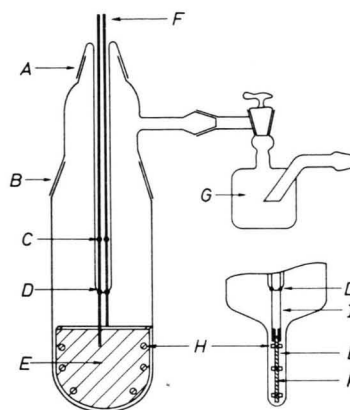


Abb. 3. Elektrolysezelle. A, B Schliffverbindungen, C Schweißstelle Cu—Pt, D Pt-Glasdurchführung, E Pt-Elektrode, F Stromzuführung (Cu), G Wassergefäß, H Teflon-Schrauben, I Pt-Stromzuführung, K Teflon-Streifen.

Bei der Elektrolyse werden im allgemeinen 100 cm³ Wasser zu 90% zersetzt. Als Elektrolyt dienen 2 g wasserfreies Na₂SO₄. Die Zersetzung erfolgt bei einem Querstrom von 5 A, der durch einen Vorwiderstand auf 10% stabilisiert ist. Die Temperatur des Elektrolyten,

T-Werte von:	Chicago	Bedford (Mass.)	Ottawa	Vancouver	Huddinge (Stockholm)	Sindorf
Geogr. Breite:	42° N	42° N	46° N	49° N	59° N	51° N
Sr-90-Werte von:	(30–50° nördlicher Breite)					Heidelberg
Zeitintervall:	(Januar 1959 bis November 1959)					März 1960–Juni 1961
T/Sr-90-Verhältnis in T.U./(10^{-12} C/l):	35	8,3	53	26	41,3	39,6

Tab. 2.

¹⁶ W. F. LIBBY u. C. E. PALMER, J. Geophys. Res. **65**, 3307 [1960].

Drahttemperatur ermittelt. Da experimentell nur dieser eine Wert vorliegt und über dessen Temperaturabhängigkeit nichts bekannt ist, wurde für die Berechnungen dieser Wert verwendet, obwohl die Drahttemperatur im vorliegenden Fall rund 300 °C höher lag.

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment ergab, daß die theoretischen Trennfaktoren und deren Druckabhängigkeit bis auf etwa 10% mit den gemessenen übereinstimmten. Im Gegensatz hierzu fanden andere Autoren^{21, 22} einen experimentellen Trennfaktor, der wesentlich kleiner war als der nach der Theorie zu erwartende. Diese Diskrepanz dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß die damals bekannte theoretische Abschätzung des Thermodiffusionsfaktors von $\alpha = 0,15 - 0,18$ zu hoch liegt.

GROVE und Mitarbeiter²³ haben für ein Gemisch, bestehend aus 50% H₂ und 50% He, die Korrektur-

faktoren $\alpha \cdot h$, k_c und k_d experimentell ermittelt. Die Verwendung dieser Faktoren im vorliegenden Falle ergab Trennfaktoren, die wesentlich kleiner waren als die experimentell gemessenen. Auch wurde der qualitative Verlauf der Druckabhängigkeit des Trennfaktors nicht wiedergegeben.

Herrn Prof. Dr. O. HAXEL danke ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit und sein ständiges Interesse. — Herrn Dr. K. O. MÜNNICH danke ich für viele wertvolle Ratschläge und zahlreiche Diskussionen. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. BRINKMAN, Bonn, für die freundliche Überlassung der Sindorfer Regenwasserproben. — Die Durchführung der Arbeiten wurde von der Heidelberger Akademie der Wissenschaften und der Deutschen Forschungsgemeinschaft mit Geldmitteln gefördert.

²¹ E. ALMQUIST, K. W. ALLEN u. J. H. SANDERS, Rev. Sci. Instrum. **26**, 649 [1955].

²² C. BOORMAN u. H. KRONBERGER, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation 1958.

²³ G. R. GROVE, K. W. FOSTER u. R. E. VALLEE, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation 1958.

NOTIZEN

Zur transversalen Überführung in flüssigen Metallen

VON A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. **17 a**, 929—930 [1962]; eingeg. am 10. September 1962)

H. KNOF¹ hat seinerzeit an unserem Institut Experimente angestellt, um nachzuweisen, daß die Partner einer flüssigen Metallegierung (Goldamalgam) senkrecht zu gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern relativ zueinander wandern (transversale Überführung). Später haben KNOF² von USA aus und FIKS³ physikalische Betrachtungen zu diesem Vorgang publiziert. Während KNOF versucht, den Effekt mit der magnetischen Widerstandsänderung in Zusammenhang zu bringen, hält ihn FIKS für eine Wirkung des HALL-Feldes und des transversalen Druckgradienten. Da das HALL-Feld im Experiment durch die Elektroden mehr oder weniger kurzgeschlossen ist, sollte man auch den transversalen Elektronenstrom berücksichtigen. In der vorliegenden Notiz wird die Phänomenologie von FIKS durch Hinzunahme des transversalen Elektronenstromes erweitert, und es wird das Ergebnis mit dem experimentellen Befund von KNOF verglichen.

In der Flüssigkeit seien in x -Richtung die Stromdichte i_x und in z -Richtung das Magnetfeld H_z angelegt. Dann wirkt auf die Flüssigkeit in y -Richtung indirekt die LORENTZ-Kraft pro Volumeneinheit

$$K_L = -i_x H_z, \quad (1)$$

und diese bewirkt, wenn die Flüssigkeit ruht, den transversalen Druckgradienten

$$dp/dy = -i_x H_z. \quad (2)$$

Die Ionenarten 1 und 2, aus denen die Flüssigkeit, abgesehen von den Elektronen, bestehe, sind dann folgenden in y -Richtung wirkenden partiellen Volumenkräften ausgesetzt:

1. Kräfte infolge des transversalen Elektronenstromes und des HALL-Feldes:

$$K_{L1} = -c_1 L_1 i_x H_z, \quad (3)$$

$$K_{L2} = -c_2 L_2 i_x H_z. \quad (4)$$

Für diese Kräfte gilt

$$K_{L1} + K_{L2} = K_L, \quad (5)$$

und man hat deshalb

$$c_1 L_1 + c_2 L_2 = 1. \quad (6)$$

c_1 und c_2 sind die Molkonzentrationen der Ionenarten. Es sei

$$c = c_1 + c_2 \quad \text{und} \quad L = 1/c. \quad (7), (8)$$

2. Kräfte infolge des transversalen Druckgradienten:

$$K_{P1} = -c_1 V_1 dp/dy, \quad (9)$$

$$K_{P2} = -c_2 V_2 dp/dy. \quad (10)$$

Hier ist

$$K_{P1} + K_{P2} = -dp/dy, \quad (11)$$

und deshalb

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = 1. \quad (12)$$

¹ H. KNOF, Z. Naturforschg. **15 a**, 745 [1960].

² H. KNOF, Z. phys. Chem., N.F. **32**, 91 [1962].

³ V. B. FIKS, Soviet Phys.-Solid State **3**, 2094 [1962].