

### 3. Experimentelle Aspekte der $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Methode

Die Anwendbarkeit des  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Systems zur Datierung von Wasserproben beruht auf hochempfindlicher statischer Gasmassenspektrometrie. Einzig diese Methode erlaubt die genügend genaue Bestimmung der sehr kleinen Konzentrationen von  $^3\text{H}$  und  $^3\text{He}$  im Wasser sowie des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisses.

An der ETH Zürich wurde die zur Extraktion der leichten Edelgase aus dem Wasser notwendige Apparatur im Rahmen der Dissertation von R. Kipfer aufgebaut (Kipfer, 1991). Zusammen mit den von H. Baur im Labor für Isotopengeologie konstruierten Edelgasmassenspektrometern entstand eine für die Anwendung der  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Methode in Seen geeignete Anlage. Die technischen Details wurden von Kipfer (1991) behandelt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Apparatur zum ersten Mal in grösserem Umfang zur Messung von  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Wasseraltern eingesetzt. Daher lassen sich Fragen nach Genauigkeit, Reproduzierbarkeit oder Nachweisgrenzen der Apparatur jetzt besser beurteilen. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf diesbezüglichen Analysen der seit 1990 gemachten Erfahrungen.

#### 3.1. Messprinzip und Apparatur

Jede Probe durchläuft einen Zyklus, der die Probennahme, die Helium- und Neon-Messung (im folgenden kurz He-Ne-Messung genannt), eine Lagerung sowie die Tritiumbestimmung via Messung des Zerfallsproduktes  $^3\text{He}$  ( $^3\text{H}$ -Bestimmung genannt) umfasst. Die einzelnen Schritte werden in den folgenden Abschnitten genauer beschrieben. Hier folgt ein kurzer Überblick.

Die Wasserproben werden mit Niskin-Flaschen aus dem See geschöpft und in spezielle Behälter aus Kupferrohren auf sogenannten Quetschen abgefüllt. Die Probenbehälter können direkt an die unter Ultrahochvakuum (UHV) stehende Extraktionslinie angeschlossen werden. Die gelösten Gase werden aus dem Wasser extrahiert (sog. Gasextraktion) und gereinigt bis nur noch Helium und Neon zurückbleiben. An einem Kryostaten werden schliesslich auch diese beiden Edelgase voneinander getrennt und in separaten Massenspektrometern gemessen (He-Ne-Messung).

Das entgaste Wasser wird im selben Kupferrohr wieder verschlossen und einige Monate gelagert. In dieser Zeit zerfällt genug Tritium, um eine messbare  $^3\text{He}$ -Menge zu erzeugen. Diese wird nach einer weiteren Extraktion ( $^3\text{He}$ -Extraktion genannt) gemessen, um daraus den Tritiumgehalt der Proben zu berechnen ( $^3\text{H}$ -Bestimmung). Damit ist ein

Probenzyklus abgeschlossen. Die Quetsche wird mit einem neuen Kupferrohr bestückt und ist bereit zu einer neuen Probenahme.

Sämtliche Schritte von der Extraktion bis zur Messung folgen einem computergesteuerten Ablauf. Der Operateur hat nur wenige Handgriffe (Quetschenwechsel, Auffüllen von flüssigem Stickstoff, Bedienen noch nicht automatisierter Ventile) selbst auszuführen. Der Ablauf der Probenaufbereitung sowie der Messung ist in jederzeit veränderbaren Programmen festgelegt. Diese Programme sind integriert in die von H. Baur entwickelte Steuersoftware "Ionic".

### 3.1.1. Probenahme und Probenbehälter

Da Helium ein sehr leichtflüchtiges Gas ist, sind besondere Massnahmen erforderlich, um bei Probenahme, Transport und Lagerung einen Austausch von Helium zwischen der Probe und der Umgebungsluft zu verhindern. Die Probenahme auf dem See kann mit den üblichen Schöpfflaschen vorgenommen werden. Wir verwenden sogenannte Niskin-Flaschen. An Bord des Schiffes muss das Wasser jedoch schnellstmöglich in UHV-dichte Behälter transferiert werden, um den Gasaustausch zu unterbinden. Der Transfer erfolgt via ein kurzes Schlauchstück in ca. 1.2 m lange Kupferrohre (Innendurchmesser 7.7 mm), die eine Weile durchgespült werden, um alle Luftblasen zu entfernen (s. Fig. 3.1).

Die Kupferrohre sind auf teleskopartig verstellbaren Aluminiumträgern mit beidseitigen Quetschvorrichtungen montiert. Diese bestehen aus Stempeln aus verzinktem Stahl und können durch Zudrehen einer Schraube soweit zusammengepresst werden, dass eine UHV-Dichtfläche entsteht (s. Fig. 3.1). Dazu wird das Rohr mit einer Wandstärke von 0.9 mm auf eine Dicke von 0.6 mm zusammengequetscht. Bei Verwendung von besonders duktilem und reinem Kupfer können diese Quetschstellen ohne Bruch durch seitlichen Druck wieder geöffnet werden (Details s. Kipfer, 1991).

Nach ausreichender Spülung des Rohres wird zuerst der auslaufseitige, dann der zulaufseitige Stempel geschlossen. In den Kupferrohren können die Proben praktisch unbegrenzt gelagert werden. Die Leckrate von Helium durch die Dichtstellen wird im folgenden Abschnitt behandelt. Insgesamt erwies sich die Probenahme als erstaunlich problemlos (vgl. Kap. 3.1.6).

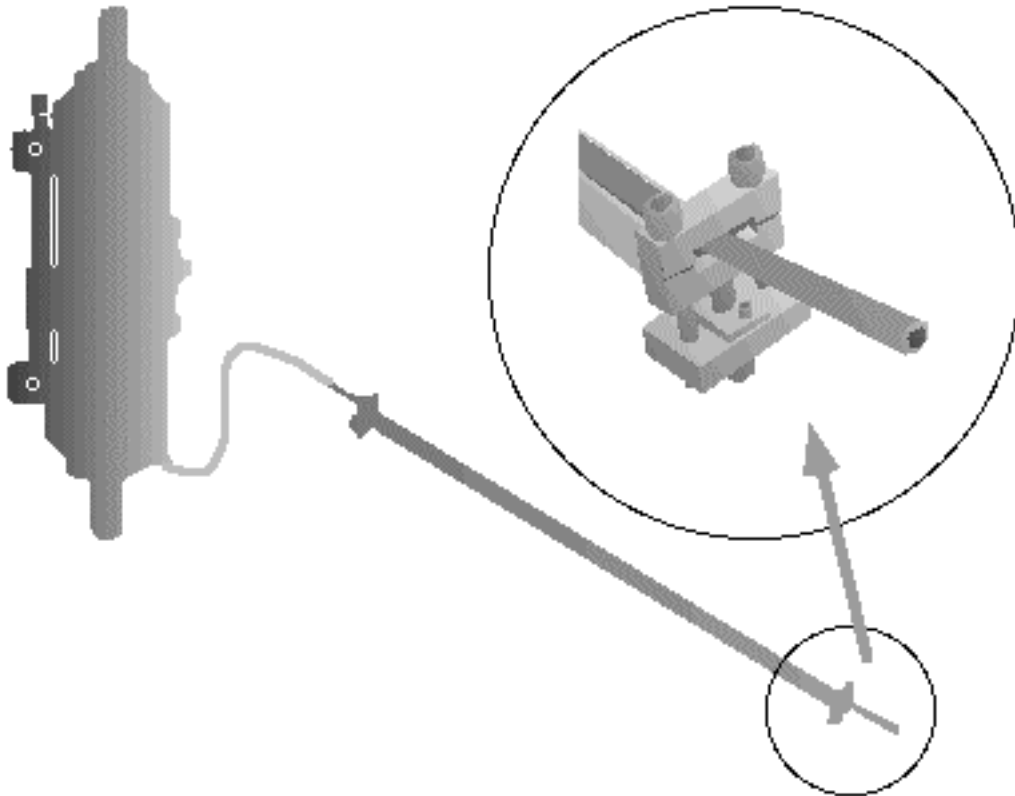


Fig. 3.1. Probenahme und Probenbehälter: Anordnung beim Transfer von der Schöpfflasche (links) in den Probenbehälter (Kupferrohr auf Halterung). Vergrößert gezeigt ist rechts oben die Quetschvorrichtung zum Verschliessen des Rohres.

### 3.1.2. Extraktion

Der Extraktions- und Reinigungsteil der Apparatur ist in Fig. 3.2 schematisch dargestellt. Die Kupferrohre werden direkt an eine UHV-Extraktionslinie angeschlossen. Die Dichtung erfolgt durch Pressen der Stirnseite des Rohres auf eine Schneide mittels einer Spannzange. Durch Verkürzung des teleskopischen Trägers wird die Quetschstelle freigelegt und mit einer speziellen Zange geöffnet. Das Wasser fließt in ein Expansionsgefäß (ca. 0.5 l) und wird während fünfminütigem Schütteln entgast. In einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle wird der freiwerdende Wasserdampf angefroren, wodurch ein Dampf- und Gasstrom durch eine dazwischengeschaltete Kapillare (eine gewöhnliche Injektionsnadel, Durchmesser 0.5 mm) entsteht. Diese verhindert eine Rückdiffusion des Gases gegen den Wasserdampfstrom und erlaubt dadurch eine fast vollständige Trennung der Gasphase vom Wasser.

Gegenüber der Beschreibung von Kipfer (1991) wurden am Extraktionsteil einige Änderungen vorgenommen. Das Schütteln der Probenbehälter während der Extraktion wurde durch einen Druckluftzylinder automatisiert. Das dadurch verschärfte Problem des Brechens des flexiblen Balges, der das bewegliche Expansionsgefäß mit dem festen Reinigungsteil verbindet, wurde durch den Einbau eines längeren Balges gelöst. Im

Zusammenhang mit Extraktionsproblemen wurde die Kapillare von ca. 4 auf 2 cm verkürzt und ein auf Raumtemperatur gehaltener Zeolith zur Fixierung des Wasserdampfes durch eine Kühlfalle ersetzt. Diese Massnahmen führten zu einer Erhöhung der pro Extraktion durch die Kapillare beförderten Wasserdampfmenge von 0.25 g auf rund 0.5 g.

Kipfer (1991) hat die Vollständigkeit der Extraktion mit grösser als 99.95 % angegeben. Die mittlerweile gesammelte Erfahrung von rund 450 Proben ermöglicht eine genauere Bestimmung der Extraktionseffizienz.

#### *Extraktionseffizienz und Leckrate*

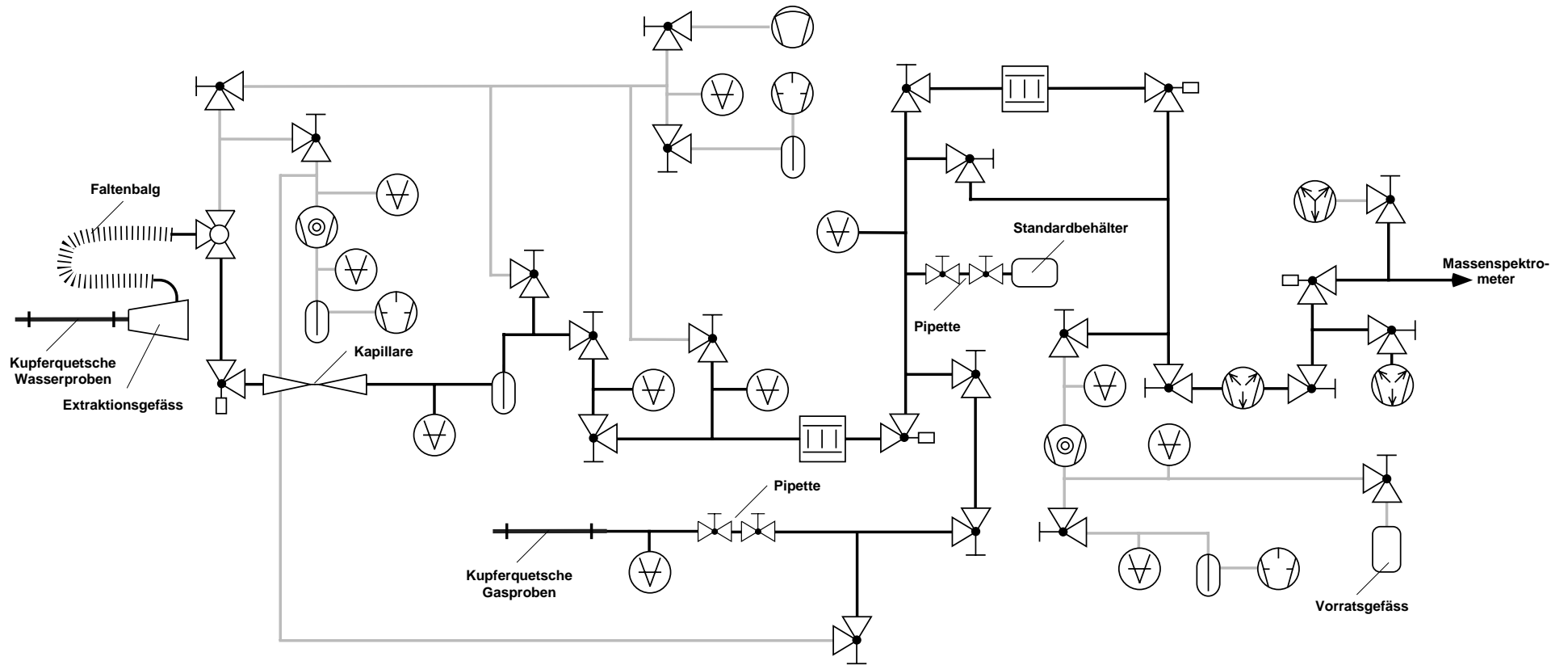
*Gasextraktion:* Bei der ersten Extraktion für die Messung von Helium und Neon enthält die Probe noch gelöste atmosphärische Gase, die möglicherweise die Extraktion erleichtern. Zur Bestimmung des Blindwertes wird hin und wieder unmittelbar nach der He-Ne-Messung eine zweite Extraktion vorgenommen. Wenn dabei gegenüber dem normalen Untergrund erhöhte Signale auftreten, können diese als Folge einer unvollständigen ersten Extraktion interpretiert werden. Die relativ wenigen Blindwertmessungen erlauben nur eine grobe Abschätzung. Diese ergibt, dass die Gasextraktion zu 99.99% vollständig ist.

Eine bessere Statistik erhält man aus den  $^4\text{He}$ -Signalen bei den  $^3\text{H}$ -Bestimmungen, die im Grunde nichts anderes als zeitlich verzögerte Nachextraktionen sind. Die bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung gefundene Menge  $^4\text{He}$  kann entweder einer unvollständigen Gasextraktion oder einem Hineinlecken von atmosphärischem Helium zugeschrieben werden. Aus der Analyse dieser Grösse lassen sich somit Grenzwerte für die Extraktionseffizienz sowie die Leckrate bestimmen, aufgetrennt werden können die beiden Beiträge normalerweise nicht.

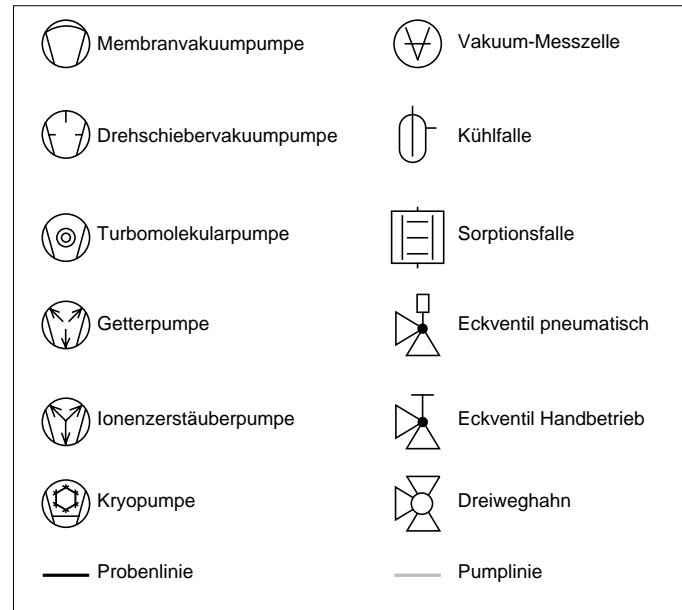
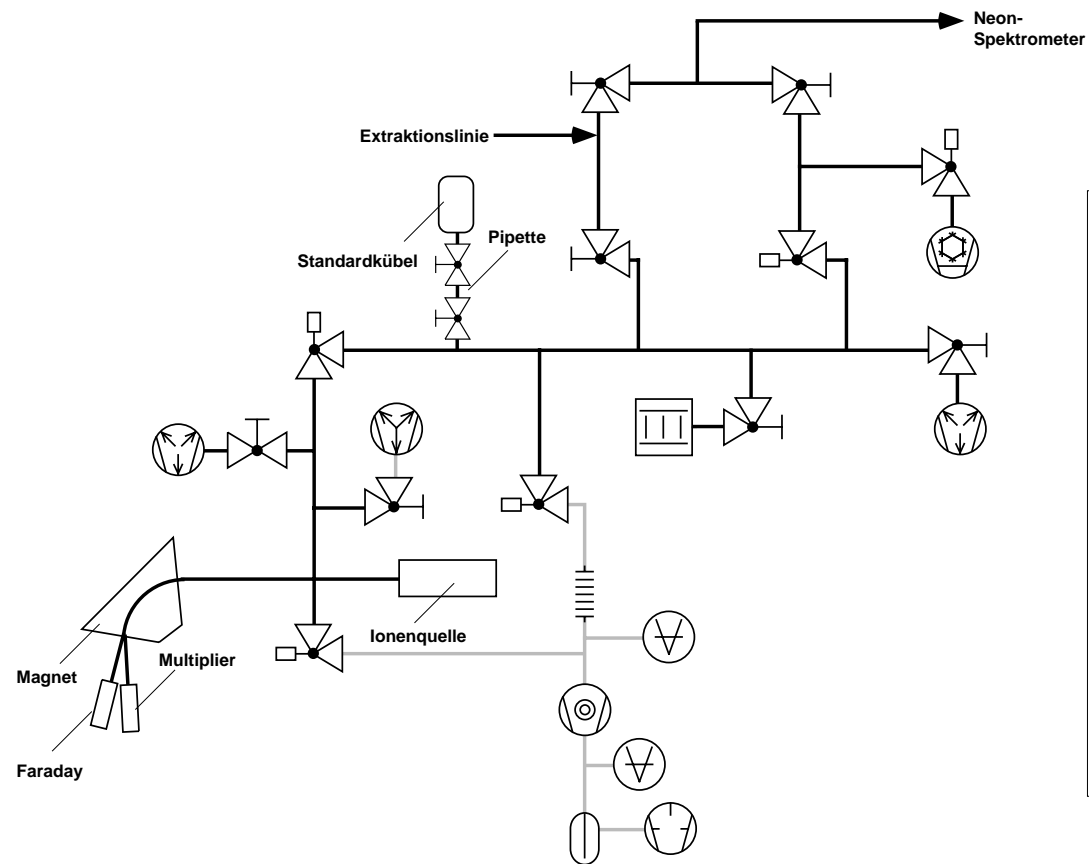
Bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung finden wir in den meisten Fällen  $^4\text{He}$ -Mengen  $< 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$  (s. Fig. 3.4). Der Mittelwert liegt bei rund  $10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$ . Das sind nur 0.005% der in Seeproben typischen Menge von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP}$ . Die Vollständigkeit der Gasextraktion ist daher typischerweise besser als 99.995%.

Werden die bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung gefundenden  $10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$   $^4\text{He}$  einem Leck während der Lagerung zugeschrieben, ergibt sich mit einer typischen Lagerzeit von 100 Tagen eine Leckrate von  $10^{-12} \text{ cm}^3\text{STP } ^4\text{He/d}$  bzw. rund  $10^{-17} \text{ cm}^3\text{STP } ^4\text{He/s}$ . Dies bestätigt den von Kipfer (1991) bestimmten Maximalwert von  $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3\text{STP/s}$ .

Bei etwa 12 % der  $^3\text{H}$ -Proben treten deutlich erhöhte  $^4\text{He}$ -Mengen auf, die auf unvollständige Extraktion oder ein Leck hindeuten (Fig. 3.4). Es ist zu beachten, dass beispielsweise eine Menge von  $10^{-9} \text{ cm}^3\text{STP } ^4\text{He}$  bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung sofort auffällt, während sie bei der He-Ne-Messung gegenüber der typischen Gasmenge von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP}$  nicht nachweisbar ist.



Figur 3.2. Schema des Extraktions- und Reinigungsteils der Apparatur. Zur Erläuterung der Symbole siehe Fig. 3.3.



Figur 3.3. Schema des Helium-Massenspektrometers.

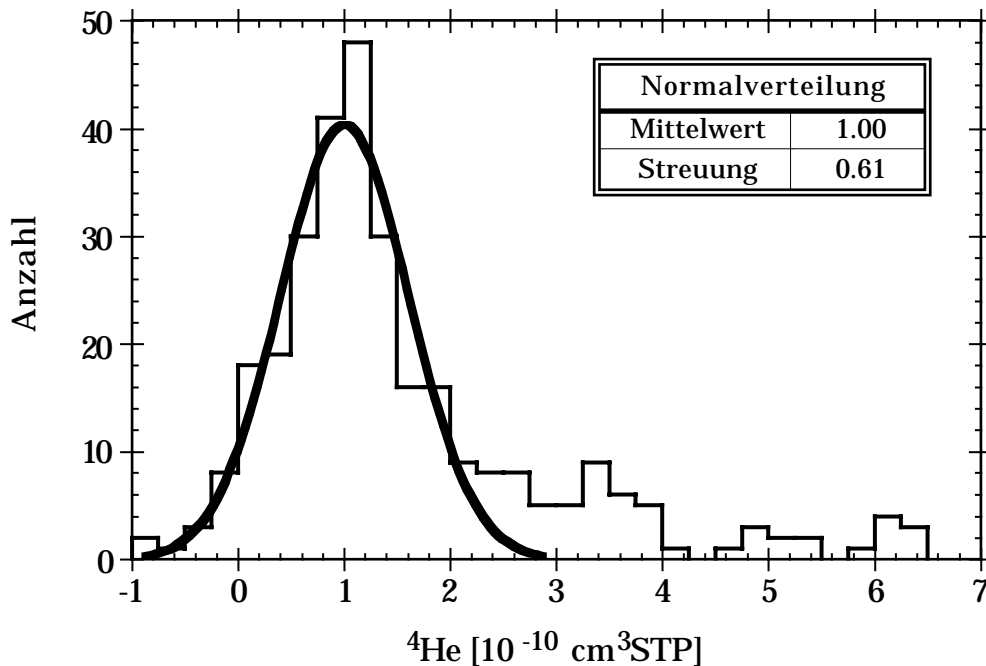


Fig. 3.4. Verteilung der bei total 336  $^3\text{H}$ -Bestimmungen gefundenen  $^4\text{He}$ -Mengen. Die meisten Werte liegen um  $10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$  und können durch eine Normalverteilung approximiert werden. Bei ca. 12 % der Messungen findet man signifikant höhere  $^4\text{He}$ -Mengen, die auf unvollständige Gasextraktion oder Lecks zurückzuführen sind (nur zum Teil gezeigt). Negative Werte ergeben sich, wenn die Blindwertkorrektur das Signal der Probe übertrifft.

Bei einigen wenigen Proben lässt sich die erhöhte  $^4\text{He}$ -Menge bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung eindeutig als Rest aus der Gasextraktion erkennen. Es handelt sich um Grund- und Thermalwasserproben aus Belgien und der Türkei. Diese Wässer enthalten einige Größenordnungen mehr Helium als typische Seeproben (bis zu  $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\text{STP}$ ), so dass auch sehr geringe Reste noch nachweisbar sind. Ausserdem sind diese Proben praktisch tritiumtot, so dass ihr meist sehr tiefes  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis bis zur  $^3\text{H}$ -Bestimmung erhalten bleibt und klar zeigt, dass es sich nicht um hineingeleckte Luft handeln kann. Die Untersuchung zehn solcher Proben ergab Extraktionseffizienzen zwischen 99.9987 und 99.9998% (Mittelwert 99.9994%). Obwohl nur rund ein hunderttausendstel des ursprünglichen Gases zurückblieb, war dieser Rest in allen Fällen grösser als  $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$  und somit eindeutig nachweisbar (vgl. Fig. 3.4).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Gasextraktion im Normalfall zu mindestens 99.995%, eher aber 99.999% vollständig ist. Die Leckrate während der Lagerung beträgt höchstens  $10^{-12} \text{ cm}^3\text{STP } ^4\text{He}$  pro Tag.

*$^3\text{He}$ -Extraktion:* Bei der Extraktion zur  $^3\text{H}$ -Bestimmung enthalten die Proben nur eine geringe Menge tritiogenes  $^3\text{He}$  sowie allfällige Reste atmosphärischer Gase. Vielleicht liegt hierin die Ursache für die gegenüber der Gasextraktion wesentlich häufigeren Extraktionsprobleme. Zu jeder  $^3\text{H}$ -Probe wird mit einer Nachextraktion ein Blindwert bestimmt, was eine breite Datenbasis zur Abschätzung der Extraktionseffizienz ergibt.

Die  $^3\text{He}$ -Signale der Proben liegen typischerweise um 1.5 Ionen/s, je nach  $^3\text{H}$ -Konzentration und Lagerungszeit. In den Nachextraktionen messen wir im Mittel über mehrere hundert Proben (unter Ausschluss der Problemfälle) 0.015 Ionen/s mit einer Streuung von 100 % (vgl. Kap. 3.3.4). Von diesem totalen Blindwert muss der im isolierten Spektrometer gemessene Blindwert abgezogen werden, um den effektiv von der Extraktion stammenden Teil zu identifizieren. Darüber liegen wesentlich weniger Daten vor, jedoch scheint der Spektrometer-Blindwert mit ca. 0.01 Ionen/s etwas niedriger als der totale Blindwert zu sein. Der Blindwertanteil von der Extraktion beträgt somit rund 0.005 Ionen/s oder 3 % des typischen Probensignals, allerdings mit einem Fehler von über 100 %. Die Effizienz der  $^3\text{He}$ -Extraktion kann nicht besser als auf  $(99.7 \pm 1.2)$  % abgeschätzt werden.

#### *Extraktionsprobleme*

Bei der  $^3\text{He}$ -Extraktion traten zeitweise Probleme auf. Rund 14 % der  $^3\text{He}$ -Extraktionen waren eindeutig unvollständig, was sich durch erhöhte  $^3\text{He}$ -Signale in den Nachextraktionen manifestierte. Bisweilen wurden über 50% des Gases erst in der Nachextraktion gemessen. Durch Addition der Signale von Probe und Nachextraktion konnte in solchen Fällen dennoch ein brauchbares, wenn auch mit grösserem Fehler behaftetes Resultat bestimmt werden.

Die Identifikation der Ursache der unvollständigen Extraktionen gestaltete sich wegen ihres nicht reproduzierbaren Auftretens schwierig. Es konnte kein kontinuierlicher Übergang von vollständigen zu eindeutig unvollständigen Extraktionen festgestellt werden. Die Probleme traten vermehrt auf, nachdem der Balg verlängert wurde, um die Häufigkeit von Balgdefekten zu verringern. Der Einbau einer Kühlfalle anstelle eines Zeolithen zum Fixieren des Wasserdampfes löste das Extraktionsproblem ebensowenig wie längeres oder intensiveres Schütteln der Proben. Einigen Erfolg brachte erst das leichte Heizen des Balges auf 40 °C. Möglicherweise misslingen die Extraktionen wenn die Temperatur im Balg tiefer liegt als im Expansionsgefäss, so dass Wasserdampf im Balg kondensiert und die Strömung abgeschwächt wird.

Weitere Erfahrungen zeigten allerdings, dass das Problem dadurch nicht völlig behoben wurde, da weiterhin bei rund 5% der Proben die Extraktion misslang. Neueste Erkenntnisse deuten darauf hin, dass bei ungenügender Öffnung der Quetschstelle ein Teil des Wassers im Kupferrohr verbleibt und nicht entgast wird. Durch stärkeres seitliches Zusammenpressen der Quetschstelle beim Öffnen konnte diese Fehlerquelle behoben werden. Seither sind fast keine unvollständigen Extraktionen mehr aufgetreten.

Das Problem beschränkt sich mehrheitlich auf die  $^3\text{He}$ -Extraktion. Bis jetzt wurden nur 4 von 449 Gasextraktionen eindeutig als unvollständig identifiziert. Es ist jedoch möglich, dass ein grosser Teil der erhöhten  $^4\text{He}$ -Werte bei  $^3\text{H}$ -Proben auf geringfügige (<1%) Reste der ersten Extraktion zurückzuführen sind. Solch kleine Effekte sind bei

der He-Ne-Messung nicht eindeutig identifizierbar. Nur knapp 2% der  $^3\text{H}$ -Proben weisen  $^4\text{He}$ -Mengen auf, die 1% der typischen Gehalte der He-Proben übersteigen. Das Promillenniveau wird in ca. 5% der Proben erreicht.

### 3.1.3. Gasreinigung

Um eine einwandfreie Messung von Helium und Neon zu gewährleisten, müssen alle anderen Gase abgetrennt werden. Fig. 3.2 zeigt ein Schema des Reinigungsteils. Die erste Reinigungsstufe, eine Kühlfalle zur Entfernung des Wasserdampfes, gehört zum Extraktionsteil und wurde schon besprochen. Die Entfernung der atmosphärischen Gase erfolgt an zwei ebenfalls mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zeolithfallen. Schon während der Extraktion sinkt der Druck am ersten Zeolithen unter die Nachweisgrenze des Pirani Manometers von  $10^{-3}$  Torr. Nachgeschaltete Getter (Zirkon-Titan, NP 10, SAES C50) sowie mit flüssigem Stickstoff gekühlte Aktivkohlen dienen zur weiteren Reduktion der reaktiven Gase. Durch diese Massnahmen wird der Untergrund an  $\text{H}_2$ , HD,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und Ar so weit reduziert, dass weder die Helium- noch die Neommessung durch Interferenzen gestört wird.

Der heikelste Schritt in der Aufbereitung der Gase ist die Trennung von Helium und Neon am Kaltkopf eines Kryostaten bei 14 K. Das Problem der allmählichen Belegung des Edelstahlinters im Kaltkopf durch Argon und andere nicht vollständig entfernte Gase konnte durch den Einbau eines zweiten kalten Zeolithen, wie von Kipfer (1991) vorgeschlagen, behoben werden. Durch periodisches Ausheizen kann das Adsorptionsvermögen des Kryostaten für Neon erhalten werden. Probleme mit der Temperaturstabilität des Kryostaten können durch Reinigung des als Kühlmedium verwendeten Heliums beseitigt werden.

Bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung kann die Gasreinigung erheblich vereinfacht werden, da ausser Wasserdampf und  $^3\text{He}$  keine weiteren Gase mehr in der Probe erwartet werden. Auf die Abtrennung des Neons wird daher verzichtet. Die übrigen Schritte werden in einem beschleunigten Verfahren durchlaufen.

### 3.1.4. Messung im Massenspektrometer

Nach dem Anfrieren des Neons am Kryostaten wird das einzig noch in der Gasphase verbliebene Helium in ein Massenspektrometer expandiert. Anschliessend wird das Neon bei 50 K wieder freigesetzt und in einem zweiten Spektrometer parallel zur He-Messung analysiert. Die Anforderungen an das He-Spektrometer sind wegen des extrem kleinen und variablen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses erheblich höher als an das Ne-Spektrometer. Im folgenden wird daher nur auf das für Helium verwendete Massenspektrometer ("Tom Dooley") eingegangen (Schema s. Fig. 3.3).

Es handelt sich beim "Tom Dooley" um ein statisch betriebenes, Ganzmetall-Massenspektrometer mit einem magnetischen Sektorfeld von  $90^\circ$  und 210 mm Bahnradius. Der Ionennachweis erfolgt mit separaten Auffängern für  $^4\text{He}$  (Faraday) und  $^3\text{He}$  (Multiplier). Es wurde von H. Baur im Labor für Isotopengeologie der ETH Zürich speziell für die Analyse von terrestrischem Helium gebaut.

Als Ionenquelle wird eine Baur-Signer Quelle (Typ GS 98) verwendet. Diese rotations-symmetrische Elektronenstoss-Ionenquelle wurde im Hinblick auf maximale Linearität gebaut (Baur, 1980). Das als Elektronenquelle dienende Wolframfilament wird mit einem Heizstrom von 4 A betrieben, was einen Elektronenemissionsstrom von  $250 \mu\text{A}$  ergibt. Eine höhere Emission würde die Empfindlichkeit des Spektrometers erhöhen, aber die Linearität (sowie die Lebensdauer des Filaments) deutlich verringern. Die Emission wird durch eine elektronische Regelung mit einer relativen Genauigkeit von  $10^{-5}$  stabilisiert. Die Ionisationselektronen werden auf 100 eV, die erzeugten positiven Ionen anschliessend auf 3 keV beschleunigt.

Schwankungen in der Empfindlichkeit, die oft einen ausgeprägten Tagesgang zeigen, dürften u. a. auf chemische Veränderungen auf der Oberfläche des Filaments zurückzuführen sein (Bildung bzw. Abtrag einer Carbidschicht). Dadurch wird die Austrittsarbeit der Elektronen verändert. Die Messung von mehreren Empfindlichkeitskalibrationen ("Fastcals") pro Tag ermöglicht die Berücksichtigung solcher Empfindlichkeitschwankungen (s. Kap 3.2.2).

Der Ionenstrahl wird im  $90^\circ$ -Sektor Magneten abgelenkt, wobei sich die Ionen entsprechend ihrer Masse aufgliedern. Nach grösseren Änderungen des Magnetfeldes wird die Remanenz des Magneten durch schnelle Oszillationen um den gewünschten Feldwert beseitigt. Die Stabilisierung des Magnetfeldes geschieht in einem Regelkreis mit einer Hallsonde als Feldsensor. Die Temperaturstabilisierung dieser Hallsonde ist heikel. Bei ungenügender Funktion der Klimaanlage kann die Temperatur im Labor soweit ansteigen, dass die Stabilisierung des Sensors auf  $35^\circ\text{C}$  zusammenbricht. Das kann zu einer unerwünschten Drift des Magnetfeldes führen. Eine bessere Isolation sowie ein neuer Magnetfeldregler wurden 1993 installiert. Die bisherigen Erfahrungen bestätigen die erhoffte Verbesserung der Stabilität.

Der  $^4\text{He}$ -Ionenstrom wird mit einem Faraday Auffänger gemessen. Der Strom auftretender Ladungen wird mittels eines Strom/Spannungskonverters umgewandelt, verstärkt, anschliessend digitalisiert und von einem Digitalvoltmeter integriert. Typische Ströme sind rund  $10^{-11}$  A, entsprechend einer Spannung von rund 1V über dem verwendeten  $10^{11} \Omega$  Widerstand.

Das  $^3\text{He}$ -Signal ist zu klein, um genügend genau direkt als Strom gemessen zu werden. Die Signale der  $^3\text{He}$ -Ionen werden daher mittels eines 16 stufigen, Cu-Be Diskretdynoden Sekundärelektronenvervielfachers (Multiplier) verstärkt und nach Analyse durch

einen Diskriminator als einzelne Ladungspulse gezählt. Der Diskriminator unterdrückt Pulse mit Amplituden unter einem einstellbaren Schwellenwert oder in zu dichter Folge (Totzeit 50 ns) und wandelt die akzeptierten Pulse (rund 80%) in gut zählbare Rechteckpulse um. Da die typischen Zählraten rund 50 Ionen/s betragen, spielt die Totzeitkorrektur keine Rolle.

Die Heliumisotopenanalyse stellt hohe Anforderungen an die Auflösung, d. h. die minimale unterscheidbare Massendifferenz  $\delta m$  von verschiedenen Ionen. Die Auflösung ist definiert als Verhältnis der mittleren Masse  $\bar{m}$  zum Massenabstand  $\delta m$  zweier hypothetischer, gleichhoher Peaks, die durch ein Tal mit 50% (oder 10%) Peakhöhe getrennt sind. Das unvermeidbare Restgas Wasserstoff enthält HD-Moleküle, deren Massendifferenz zu  $^3\text{He}$  nur 0.0059 amu beträgt. Trotz aller Massnahmen zur Reduktion der Restgase ist der HD-Partialdruck im Spektrometer in derselben Größenordnung wie derjenige von  $^3\text{He}$  in einer Probe. Somit ist eine völlige Trennung, d. h. eine minimale Auflösung von  $3/0.0059 \approx 500$  erforderlich. Beim "Tom Dooley" sind die Spaltblenden in der Ionenquelle sowie den Auffängern variabel, so dass die Auflösung durch Verengung der Spalte erhöht werden kann, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit sowie der Linearität. Normalerweise sind die Spalten soweit geschlossen, dass die Auflösung rund 750 beträgt. Die Transmission, d. h. der Anteil der erzeugten Ionen, die auf die Auffänger treffen, wird dadurch von 80 auf rund 40 % verringert.

Die Linearität, d. h. die Unabhängigkeit der Empfindlichkeit von der Probengröße, ist trotz des teilweisen Abschneidens des Ionenstrahls an den Blenden ausgezeichnet. In dem für Seeproben typischen, relativ geringen Bereich von Probengrößen ist keine Korrektur für Nichtlinearität notwendig. Tests von H. Baur haben gezeigt, dass auch bei der 20fachen Heliummenge die Empfindlichkeit um weniger als 1 % zurückgeht.

Die Messung im Spektrometer wird von einem Messprogramm gesteuert. Gewöhnlich werden die beiden Ionenströme 120mal pro Messung gleichzeitig abgelesen, wobei bei  $^4\text{He}$  über rund 5 s und bei  $^3\text{He}$  über 10 s pro Ablesung integriert wird. Zudem werden 30 Nullpunktsablesungen bei überbrücktem Ionenstrahl ( $^4\text{He}$ ) oder dejustiertem Magnetfeld ( $^3\text{He}$ ) gemacht und von den Signalen subtrahiert. Insgesamt dauert eine Messung somit knapp 30 Minuten.

### 3.1.5. Probengewicht

#### *Quetschengewichte*

Pro Probenzyklus wird jede Quetsche achtmal mit einer Mettler-Waage (Typ PM 6100) mit einer Ablesegenauigkeit von 0.01 g bei Gewichten bis 6000 g gewogen. Die Erfahrung von mehreren hundert Proben erlaubt eine statistische Analyse der Reproduzierbarkeit der Wägungen. Es werden die folgenden Gewichte erhoben:

Gewicht	Zeitpunkt	Quetschenzustand
$m_1$	"Laden" der Quetsche	leer (mit Cu-Rohr, ohne Probe)
$m_v$	nach Probenahme	voll (mit Probenwasser)
$m_{v2}$	vor He-Ne-Messung	voll (mit Probenwasser)
$m_{v\text{He}}$	vor He-Ne-Messung	voll, 1. Cu-Rohrende zugeschnitten
$m_{n\text{He}}$	nach He-Ne-Messung	voll, entgast, 1. Seite verkürzt
$m_{n\text{He}2}$	vor $^3\text{H}$ -Bestimmung	voll, entgast, 1. Seite verkürzt
$m_{v\text{Tr}}$	vor $^3\text{H}$ -Bestimmung	voll, entgast, 2. Rohrende zugeschn.
$m_{n\text{Tr}}$	nach $^3\text{H}$ -Bestimmung	leer, Cu-Rohr gekürzt

Tab. 3.1. Gewichte der Kupferquetschen im Probenzyklus

Die Gewichte  $m_v$  und  $m_{v2}$  sowie  $m_{n\text{He}}$  und  $m_{n\text{He}2}$  sollten im Prinzip gleich sein, jedoch liegen zwischen ihrer Bestimmung oft mehrere Monate, während der die Proben im Labor gelagert werden. Bei rund 3% der über 200 untersuchten Proben traten Differenzen grösser als 0.1 g auf, die wahrscheinlich auf ungenügendes Trocknen der Quetsche oder auf falsche Einträge zurückzuführen sind. Bei den restlichen Proben sind die Differenzen nahezu normalverteilt mit folgenden charakteristischen Werten:

	Mittelwert (g)	Streuung (g)	Anzahl Proben
$m_v - m_{v2}$	0.001	0.020	166
$m_{n\text{He}} - m_{n\text{He}2}$	0.002	0.026	226

Tab. 3.2. Verteilung der Gewichtsunterschiede von Kontrollmessungen, ohne Ausreisser.

Die Mittelwerte der Differenzen liegen sehr nahe bei null, was beweist, dass keine effektive Gewichtsveränderung während der Lagerung stattfindet. Die Streuungen von rund 0.02 g dürften durch die Instabilität der Waage zustandekommen.

### Probengewichte

Das Probengewicht bei der He-Ne-Messung ergibt sich aus der Differenz des Quetschengewichts im vollen und leeren Zustand:  $m_{\text{He}} = m_v - m_1$ . Nach der He-Ne-Messung bestimmt man den Wasserverlust  $\Delta m = m_{v\text{He}} - m_{n\text{He}}$ . Bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung kann das Probengewicht unabhängig davon als  $m_{\text{Tr}} = m_{v\text{Tr}} - m_{n\text{Tr}}$  bestimmt werden. Wenn keine systematischen Fehler während der Behandlung der Quetsche aufgetreten sind, muss  $m_{\text{Tr}} = m_{\text{He}} - \Delta m$  gelten. Eine mögliche Fehlerquelle wäre z. B. Verschmutzung der Quetsche im Feld, d. h. zwischen der Bestimmung von  $m_1$  und  $m_v$ . Die entsprechende Gewichtsveränderung würde dann fälschlicherweise dem Probengewicht  $m_{\text{He}}$  zugerechnet. Die Bestimmungen von  $\Delta m$  und  $m_{\text{Tr}}$  wären dagegen korrekt.

Von den insgesamt 287 untersuchten Proben zeigen relativ viele, nämlich 48, Abweichungen über 0.1 g. Es fällt auf, dass in 47 dieser Fälle  $m_{\text{He}}$  grösser ist als  $m_{\text{Tr}} + \Delta m$  und 27 davon Proben vom Van- oder Nemrutsee aus der Türkei sind. Dies legt den Verdacht nahe, dass die Quetschen während der Probenahme durch Verschmutzung (z. B.

traten bei den Vansee-Proben Salzkrusten auf) an Gewicht zulegen. Eine weitere mögliche Ursache der Abweichungen ist die Verwendung einer anderen, weniger genauen Waage bei den frühesten He-Ne-Messungen im Rahmen dieser Arbeit.

Lässt man alle zweifelhaften Proben weg, bleiben über 200 Proben, bei denen die Differenz  $m_{\text{He}} - (m_{\text{Tr}} + \Delta m) \leq 0.1$  g ist. Diese Differenzen sind normalverteilt mit dem Mittelwert  $(-0.003 \pm 0.033)$  g. Aufgrund dieses Resultates wird für die Probengewichte ein  $1\sigma$ -Fehler von 0.05 g verwendet. Dies entspricht einem relativen Fehler des Probengewichts von ca. 0.1 %, was gegenüber anderen Fehlern (Kap. 3.2) von untergeordneter Bedeutung ist.

Interessant ist eine Analyse der Verteilung der Probengewichte. Die Quetschen wurden im wesentlichen in 2 verschiedenen Serien gefertigt. Eine Varianzanalyse zeigt, dass der Unterschied der mittleren Probengewichte der beiden Serien hochsignifikant ist (Verwerfung der Hypothese der Gleichheit auf dem Signifikanzniveau von 1 %). Die Abweichung zwischen den beiden Serien spiegelt sehr wahrscheinlich einen kleinen Unterschied in der Quetschenlänge wieder. Die Varianz der Probengewichte innerhalb der beiden Serien dürfte sich hauptsächlich aus der unterschiedlichen Biegung der Kupferrohre und Variationen des Rohrdurchmessers ergeben. Dichteunterschiede des Wassers spielen nur bei Salzwasser (Vansee!) eine Rolle. Somit hat man einen recht gut definierten Erwartungswert für das Probengewicht, was bei fehlerhaften Gewichtsbestimmungen nützlich sein kann.

Quetschenr.	$m_{\text{He}}$ [g]	$m_{\text{Tr}}$ [g]	$\Delta m$ [g]
1 - 113	$45.36 \pm 0.41$	$43.32 \pm 0.76$	$2.05 \pm 0.54$
114 - 273	$45.05 \pm 0.20$	$42.70 \pm 0.72$	$2.36 \pm 0.73$

Tab. 3.3. Erwartungswerte der Probengewichte für die beiden Quetschenserien

### 3.1.6. Zuverlässigkeit der gesamten analytischen Methode

Hier werden die innerhalb von 449 Probenzyklen aufgetretenen Fehler, ihre Folgen und ihre Häufigkeit diskutiert. Es sind die folgenden prinzipiellen Fehlerquellen zu unterscheiden, die in Tab. 3.4 noch weiter aufgegliedert werden:

- 1) Kontamination mit Luft (bei der Probenahme oder durch Lecks bei der Messung) oder anderen Fremdgasen (Vermischung bei der Aufbereitung). Luftkontamination ist je nach Ausmass korrigierbar, allerdings unter Vergrößerung der Fehler.
- 2) Unvollständige Extraktion. In der Nachextraktion kann das fehlende Gas meist doch noch gemessen und addiert werden, aber die Messfehler werden beträchtlich erhöht.
- 3) Abpumpen. Bei der Aufbereitung des Probengases können Proben durch Fehlmanipulationen an den Ventilen ganz oder teilweise abgepumpt werden.
- 4) Probleme bei der Aufbereitung des Neons, die zum Verlust der Ne-Messung führen.

- 5) Vereinzelte Verluste aus diversen Gründen, z. B. Datenverlust.  
 6) Verlust der Probe für die  $^3\text{H}$ -Bestimmung, z. B. durch Belüften beim Schliessen oder durch Abbrechen des zweiten Kupferrohrendes.

Problemfälle bei der Messung	Helium	Neon	Tritium
Totale Anzahl Proben	449	449	346
1a) Kontaminaton bei Probenahme	1	1	-
1b) Leck bei Extraktion	4	4	3
1c) Bruch des Kupferrohres	2	2	1
1d) $^3\text{H}$ -Kontam. durch unv. Gasextraktion	-	-	1
1e) Luft aus unidentifizierter Quelle	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	15 <sup>b</sup>
1f) Kontamination mit Fremdgas	2	7	0
2) Unvollständige Extraktion	4 <sup>c</sup>	4 <sup>c</sup>	48
3a) Vollständig abgepumpt	4	7	8
3b) Teilweise abgepumpt	2	2	-
4a) Ne nicht angefroren (Kryostat)	-	8	-
4b) Ne fraktioniert (Durchlass an Zeos)	-	6	-
4c) "Dreck" in Ne-Fraktion (Kohle warm)	-	5	-
5) Verlust aus diversen Gründen	2	3	2
6) Verlust für $^3\text{H}$ nach He-Ne-Messung	-	-	5
Total Problemfälle	21	49	83
Davon vollständige Verluste	14	42	28
Anmerkungen:			
<sup>a</sup> In 1a) - d) sind nur eindeutig identifizierte Fälle aufgeführt. Weitere leichte Fälle (wenige Prozent Luft) sind durchaus möglich (vgl. Häufigkeit bei $^3\text{H}$ ).			
<sup>b</sup> Alle Proben mit $^4\text{He} > 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3\text{STP}$ ( $\approx 1\%$ der ursprünglichen He-Menge).			
<sup>c</sup> Nur eindeutig identifizierte Fälle (Gas in der Nachextraktion oder bei der $^3\text{H}$ -Bestimmung). Bei 7 weiteren Proben scheint deutlich Gas zu fehlen, ohne dass dieses bei der $^3\text{H}$ -Bestimmung gefunden wurde (3 Fälle ohne $^3\text{H}$ -Bestimmung). Weitere Fälle geringfügig unvollständiger Extraktion können nicht ausgeschlossen werden (vgl. Anmerkung b und Häufigkeit bei $^3\text{H}$ ).			

Tab. 3.4. Ursachen und Häufigkeiten von Probenverlusten

Die Ausfallquote für Helium ist mit rund 5% (3% Totalverluste) relativ gering (Tab. 3.4). Deutlich schlechter sieht es beim Neon aus (ca. 10% Verluste). Die unter Punkt 4 erwähnten Neon Fehlerquellen sind aber mittlerweile gut bekannt und unter Kontrolle. Die Zuverlässigkeit der Ne-Messung dürfte daher in Zukunft nicht wesentlich schlechter als die der He-Messung ausfallen. Verbesserungen konnten auch bei der Luftkontamination (Punkt 1) erzielt werden, da durch den längeren Balg praktisch keine Balglecks mehr auftreten. Neuerdings scheint auch das leidige Problem der unvollständigen Extraktion (Punkt 2) behoben worden zu sein.

Das gewichtigste verbleibende Problem ist "menschliches Versagen", das zu Verlusten durch Abpumpen (Punkt 3) führt. Dagegen ist schwer anzukommen.

Die  $^3\text{H}$ -Bestimmung ist viel empfindlicher für Luftkontamination (Punkt 1) als die He-Ne-Messung. Daher erstaunt es nicht, dass scheinbar mehr  $^3\text{H}$ -Proben (ca. 6%) davon betroffen sind. Das häufige Problem der unvollständigen Extraktion führt glücklicherweise nur selten zum totalen Verlust der Probe.

Abschliessend kann gesagt werden, dass über 90% aller Proben zu vollständigen Resultaten geführt haben, abgesehen von gelegentlicher Erhöhung des Fehlers der  $^3\text{H}$ -Bestimmung aufgrund unvollständiger Extraktion .

## **3.2. Helium-Neon-Messung: Genauigkeit und Reproduzierbarkeit**

In diesem Kapitel werden hauptsächlich die mit der anspruchsvolleren He-Messung verbundenen Probleme behandelt. Für die Ne-Messung gelten oft analoge Überlegungen.

### **3.2.1. Fehler der Einzelmessung**

Die Probengasatome werden während der Messung durch Elektronenbombardement in der Ionenquelle ionisiert, elektrostatisch beschleunigt, im Magnetfeld abgelenkt und schliesslich in einem Detektor aufgefangen. Die vorhandene Gasmenge nimmt während der Messung durch Verbrauch der erzeugten Ionen ab (Pumpeffekt). Daneben erfolgt aber durch Freisetzung von in den Wänden implantierten Resten früherer Messungen ein Anstieg des Signals (Memoryeffekt). Ausserdem kann die Empfindlichkeit des Spektrometers während der ca. 30 Minuten dauernden Messung driften. Alle diese Effekte werden von dem verwendeten Messprogramm berücksichtigt, in dem über die einzelnen Ablesungen der Ionenströme jeder Messung eine lineare Regression auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses berechnet wird. Im Fall von  $^4\text{He}$  definieren die alle 10 Sekunden gemachten Ablesungen einen linearen Trend. Das Signal einer einzelnen  $^4\text{He}$ -Messung kann auf ca. 0.03% genau bestimmt werden. Beim  $^{20}\text{Ne}$  ist die Genauigkeit aufgrund kürzerer Messzeit mit 0.1 bis 0.3 % geringer.

Bei den rund 1 Million mal schwächeren Ionenströmen des  $^3\text{He}$  fällt das unvermeidliche zählstatistische Rauschen ins Gewicht. Gemäss der Poissonstatistik ist der relative Fehler bei der Zählung von  $N$  statistisch verteilten Ereignissen gegeben durch  $1/\sqrt{N}$ . Bei jeder  $^3\text{He}$ -Ablesung wird über 10 Sekunden integriert, so dass bei einer typischen Zählrate von 50 Ionen/s 500 Ionen gezählt werden. Das statistische Rauschen der einzelnen Ablesungen beträgt demnach 4.5 %. In den normalerweise 120 Ablesungen einer Messung werden gesamthaft rund 60'000 Ereignisse gezählt. Der gesamte relative Zählfehler beträgt somit 0.4 %. Dieser Fehler lässt sich nur durch Erhöhung der Anzahl gezählter Ionen erniedrigen, was entweder durch grössere Proben, höhere Emission der

Ionenquelle oder längere Messzeit erreichbar wäre. Alle diese Optionen haben ihre Nachteile, und der Nutzen geht nur mit der Wurzel von N.

Durch das zählstatistische Rauschen wird der Trend der  $^3\text{He}$ -Ableseungen während der Messzeit verwischt; die lineare Regression ist schlecht definiert. Daher werden die  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse der 120 Ableseungen zu einem mittleren  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Signal gemittelt, und durch Multiplikation mit dem  $^4\text{He}$ -Signal wird das entsprechende  $^3\text{He}$ -Signal berechnet. Der Fehler dieses Signals ist, wie derjenige des Isotopenverhältnisses, vollkommen von der Zählstatistik dominiert, und beträgt mithin typischerweise 0.4 %.

### 3.2.2. Kalibration und Stabilität

Zur Umrechnung der Messsignale von *Proben* (P) in absolute Gasmengen bzw. Isotopenverhältnisse benötigt man *Kalibrationen* (K), bei denen möglichst genau bekannte Mengen Helium und Neon gemessen werden. Die Präzision der Mengenmessung wird begrenzt durch die Genauigkeit, mit der die Eichgasmenge bekannt ist, sowie durch die Schwankungen des von ihr erzeugten Signals. Diese Schwankungen lassen sich in mehr oder weniger regelmässige Empfindlichkeitsschwankungen des Spektrometers (z. B. Tagesgang) sowie unkontrollierbare statistische Effekte einteilen. Die letzteren versucht man durch Mittelung über viele Kalibrationen zu minimieren, die ersteren sollen durch schnelle Standardmessungen, sogenannte *Fastcals* (F), aufgefangen werden. Im Unterschied zu den Kalibrationen durchläuft das Fastcal-Gas nicht die gesamte Probenaufbereitung, sondern wird direkt ins Spektrometer gelassen. Die Fastcals geben also nur die Empfindlichkeitsschwankungen des Spektrometers wieder. Veränderungen bei der Aufbereitung erscheinen als statistische Schwankungen.

Der systematische Teil der Schwankungen der Kalibrationssignale kann durch die parallelen Schwankungen der Fastcal-Signale erklärt und korrigiert werden. Dieser Teil lässt das Verhältnis der Kalibrationssignale zu den unmittelbar vor- und nachher gemessenen Fastcal-Signalen konstant. Das statistische Rauschen auf den Kalibrations- und Fastcal-Signalen führt zu einer Streuung der gemessenen Verhältnisse. Diese Streuung geht in den Fehler der Eichung ein.

Anstelle des Kalibrations/Fastcal-Verhältnisses betrachten wir als Zwischengrößen bei der Berechnung der Gasmengen die sogenannten Fastcal-Amounts FA. Diese sind virtuelle Gasmengen, die den Fastcal-Signalen entsprechen:

$$FA_i = KM_i \cdot \frac{\overline{FS}_i}{KS_i} \quad [\text{cm}^3\text{STP}] \quad (3.1)$$

mit:  $FA_i$  : Fastcal-Amount zu der Kalibration i [ $\text{cm}^3\text{STP}$ ]

$KM_i$  : Gasmenge in der Kalibration i [ $\text{cm}^3\text{STP}$ ] (0.4 ‰ Verdünn. pro Schritt)

$\overline{FS}_i$  : Mittleres Signal der Fastcals zu Kalibration i [A]

$KS_i$  : Signal der Kalibration i [A]

Zur Berücksichtigung der momentanen Empfindlichkeit werden auch die gemessenen Probensignale auf den Mittelwert der unmittelbar vor- und nachher gemessenen Fastcal-Signale bezogen. Durch Multiplikation mit dem mittleren Fastcal-Amount  $\overline{FA}$  des gesamten Messlaufes berechnet sich schliesslich die Gasmenge in den Proben:

$$PM_j = \overline{FA} \cdot \frac{PS_j}{FS_j} \quad [\text{cm}^3\text{STP}] \quad (3.2)$$

mit den Bezeichnungen wie bei (3.1), P (Probe) statt K (Kalibration).

Die Fehler der einzelnen Signale (KS, FS, PS) sind sehr klein (ca. 0.03%, s. Kap. 3.2.1.). Auch der Fehler der Gasmenge in der Kalibration (KM) aufgrund der Ungenauigkeit des Pipettenvolumens ist mit 0.3 % relativ gering (abgesehen von möglichen systematischen Fehlern, vgl. Kap 3.2.4). Der entscheidende Fehler ist derjenige des mittleren Fastcal-Amounts  $\overline{FA}$ . Die relative Streuung der Fastcal-Amounts ist nach (3.1) identisch mit der bereits besprochenen Streuung der Signalverhältnisse von Kalibrationen und zugehörigen Fastcals.

Die *Streuung der FA* um ihren Mittelwert ist unser Mass für die Reproduzierbarkeit des gesamten Ablaufs von Probenaufbereitung bis zur Messung im Massenspektrometer. Sie wird für jeden Messlauf ("Run") berechnet und zusammen mit dem Fehler der Kalibrationsmenge für die Fehlerrechnung verwendet. Die FA-Streuung liegt im Mittel über alle Messläufe von 1990 bis August 1993 für  $^4\text{He}$  bei 0.69 % und für  $^{20}\text{Ne}$  bei 0.94 %. Sowohl für He als auch für Ne weicht die FA-Streuung in nur zwei Runs signifikant ( $2\sigma$ ) vom Mittelwert ab. Schliesst man diese Runs aus, ergeben sich mittlere Streuungen von 0.53 % für  $^4\text{He}$  und 0.82 % für  $^{20}\text{Ne}$ . Solch gute Stabilitäten wurden in jüngerer Zeit regelmässig erzielt oder gar übertroffen. Die Problematik der Kontrolle der Stabilität wird im nächsten Kapitel an einem Beispiel erläutert.

Während der Fehler der Gasmengen weit mehr durch die Reproduzierbarkeit als durch die Ungenauigkeit der Einzelmessung bestimmt ist, erwartet man für das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis genau das Gegenteil. Die meisten denkbaren Ursachen der Instabilität beeinflussen das Isotopenverhältnis nicht. Hingegen ist der Fehler der  $^3\text{He}$ -Einzelmessung aufgrund der Zählstatistik relativ gross. Die  $^3\text{He}$ -Zählrate beträgt bei Kalibrationen ca. 75 Ionen/s, was nach 1200 s zu einem statistischen Fehler von 0.33 % führt. Bei den Fastcals werden rund 130 Ionen/s registriert, was einen Fehler von 0.25 % erwarten lässt.

Tatsächlich ergibt die Betrachtung der  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse der Fastcal-Amounts aller Messläufe eine Streuung von 0.42 %, was genau der quadratischen Addition der Einzelfehler entspricht. Die Genauigkeit des Isotopenverhältnisses wird also vorwiegend durch die Zählstatistik und kaum durch Empfindlichkeitsschwankungen beeinflusst. Das belegt auch das folgende Beispiel.

### 3.2.3. Beispiel zur Stabilität der Eichung

Als Beispiel für das Thema Kalibration und Stabilität dient der Run WA13, der im Juli 1991 stattfand und 70 Proben, 18 Kalibrationen sowie 97 Fastcals umfasste.

*Helium-Gasmenge:*

Fig. 3.5a zeigt den Verlauf der gemessenen  $^4\text{He}$ -Signale in den Fastcals (FC) und Kalibrationen (Slowcals, CA) in Abhängigkeit der Nummer der Messung (Step). Die Abnahme der Gasmenge infolge fortlaufender Entnahme von Eichgasschlücken aus den Reservoirs wurde korrigiert. Die Signale sind normiert mit ihrem jeweiligen Mittelwert über den ganzen Messlauf und stellen so ein Mass für die Empfindlichkeit dar.

Auffallend ist ein gewaltiger Empfindlichkeitssprung zwischen Step Nr. 55 und 56. Dieser ist auf eine Neufokussierung des Ionenstrahles durch Veränderung der elektrostatischen Potentiale in der Ionenquelle (Tuning) zurückzuführen. Dass damit die Empfindlichkeit um mehr als 10% erhöht wurde ist weniger wichtig als die ebenfalls erzielte Verbesserung der Stabilität. Da bei optimaler Fokussierung des Strahles weniger Ionen auf die Blenden der Quellen- und Auffängerspalt treffen, ist diese Einstellung weniger empfindlich auf kleine Veränderungen des Strahlenganges.

Vor dem Tuning ist im Verlauf der Fastcal-Signale ein ausgeprägter Tagesgang zu erkennen. Die erste Messung jedes Tages (volle Punkte) ist am höchsten, gefolgt von einer ziemlich linearen Abnahme der Signale um 5 bis 10%. Nach dem Tuning verschwindet dieses Muster, wodurch sich die Streuung der Fastcal-Signale im zweiten Teil auf einen Fünftel des ersten Teils reduziert.

Fig. 3.5a zeigt, dass die Slowcals die Bewegungen der Fastcals im wesentlichen mitmachen. Demnach sollten die Fastcal-Amounts, die ja proportional zu den Signalverhältnissen von Slowcals und zugehörigen Fastcals sind, weniger streuen als die Fastcals für sich genommen. Das wird durch die Figur 3.6a, welche den Verlauf der normierten FA zeigt, bestätigt. Insbesondere ist der durch das Tuning verursachte Empfindlichkeitssprung hier nicht mehr klar zu sehen.

Hingegen manifestiert sich die deutlich bessere Stabilität im zweiten Teil durch eine kleinere Streuung. Auch sind die FA-Mittelwerte vor und nach dem Tuning deutlich verschieden. Aus diesem Grund wurde der Run für die Auswertung in zwei Teile getrennt. Der Teil vor dem Tuning ist mit einer FA-Streuung von 1%, verursacht durch den ausgeprägten Tagesgang der Empfindlichkeit, ein Beispiel für einen schlechten Run. Der zweite Teil dagegen zeigt die Maschine unter praktisch optimalen Bedingungen. Die Streuung der  $^4\text{He}$ -Fastcal-Amounts von 0.38% zeigt, dass Gasmengen mit einer Reproduzierbarkeit unter einem halben Prozent gemessen werden können, wie das für ozeanographische Anwendungen gefordert und praktiziert wird.

*Helium-Isotopenverhältnis:*

Die Fig. 3.5b und 3.6b zeigen den Verlauf des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses in den Fastcals, Slowcals und Fastcal-Amounts des Runs WA13. Wie erwartet wirken sich die bei den Gasmengen beobachteten Empfindlichkeitsveränderungen, auch der massive Sprung beim Tuning, nicht auf das Isotopenverhältnis aus. Dennoch weisen die Messsignale schwache, langfristige Trends auf, zuerst eine langsame Zunahme, dann eine recht schnelle Abnahme gegen Ende des Runs. Diese Trends sind sowohl in den Fast- als auch in den Slowcals zu sehen, so dass sie bei den Fastcal-Amounts verschwinden.

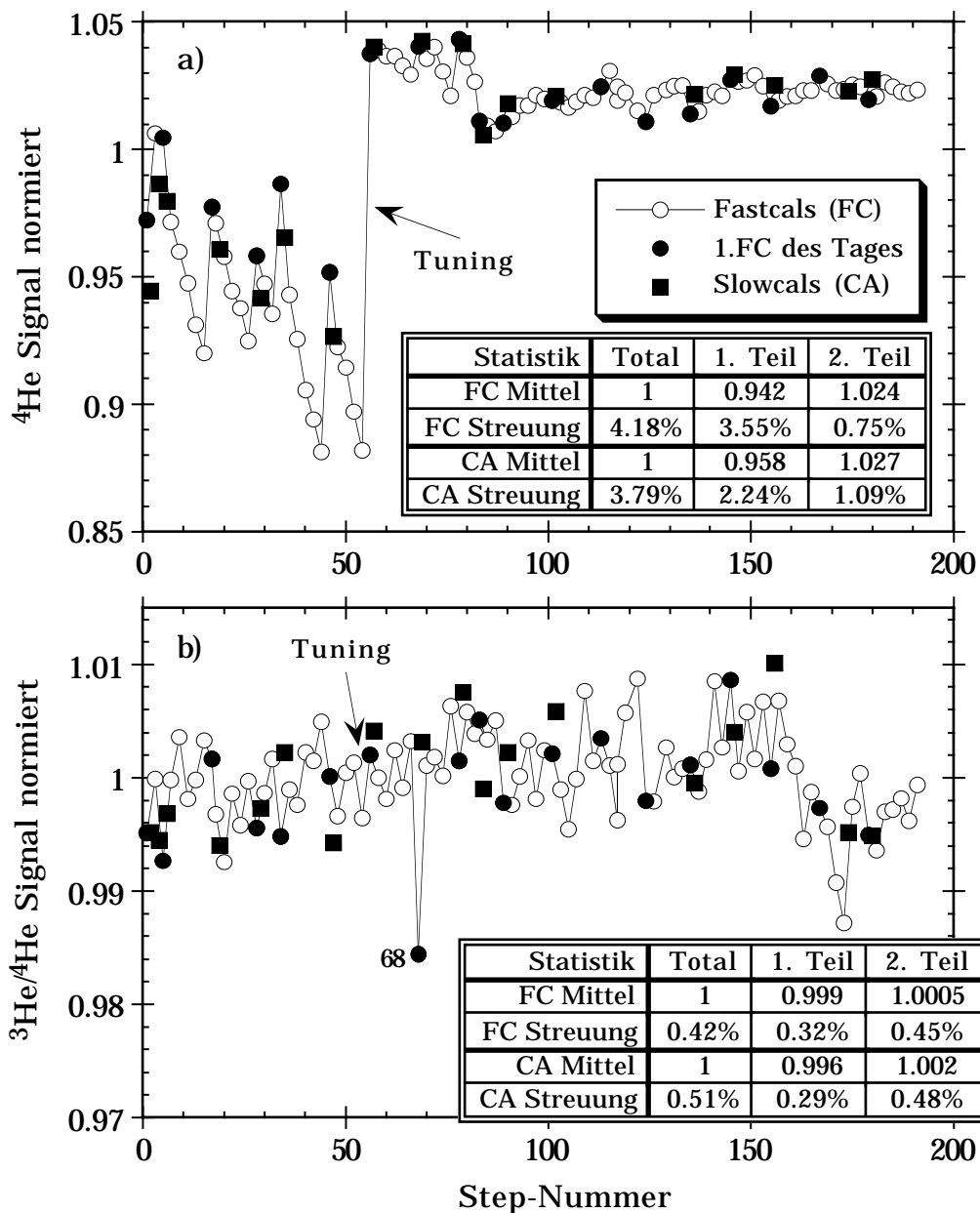


Fig. 3.5. Im Run WA13 gemessene Signale für a)  $^4\text{He}$ , b)  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , aufgetragen in ihrer durch die sog. Step-Nummer gegebenen Reihenfolge, normiert auf den jeweiligen Gesamtmittelwert (Fastcals (FC) und Slowcals (CA) getrennt). Trennung in 2 Teile durch Tuning. Step 68 in b) zeigt die Folgen einer Magnetfeldinstabilität ("vom Peak fallen"). FC-Streuung ohne Step 68: Total 0.39 %, 2. Teil 0.41 %.

Das sehr tiefe Isotopenverhältnis in der Fastcal 68, das auch zum tiefsten FA-Wert bei der Kalibration 131 führt, ist auf eine Instabilität der Magnetfeldregelung (vgl. Kap. 3.1.4) zurückzuführen und sollte als Ausreißer behandelt werden. Veränderungen des Magnetfeldes wirken sich beim  $^3\text{He}$  viel stärker als beim  $^4\text{He}$  aus, da wegen der hohen Auflösung der  $^3\text{He}$ -Peak viel schmalere ist.

Die Streuungen der Messwerte für das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis liegen nicht wesentlich über dem aufgrund der Zählstatistik zu erwartenden Wert (0.33% für Cals, 0.25% für Fast-cals). Andere Fehlerquellen sind somit unerheblich.

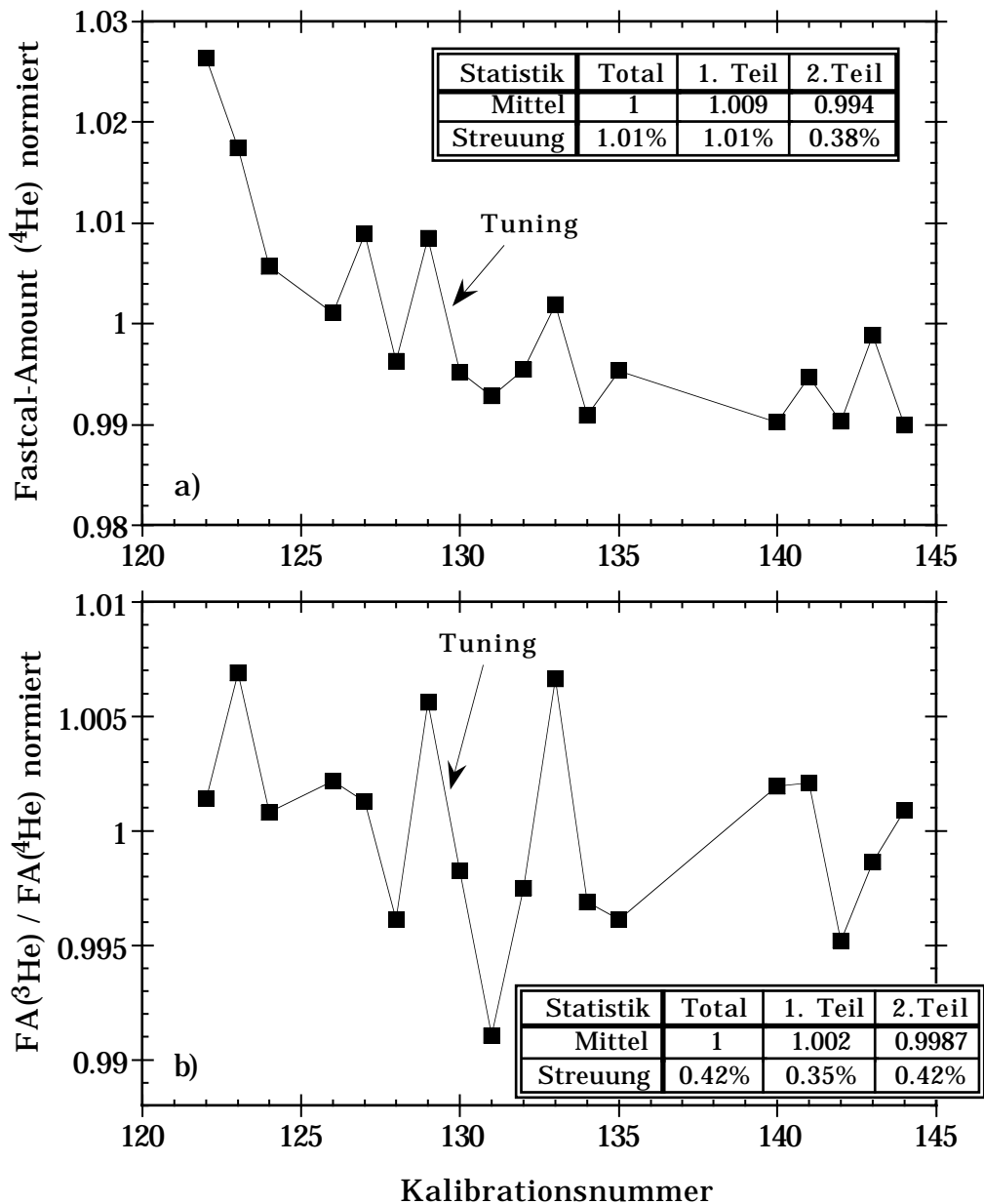


Fig. 3.6. Zu den Kalibrationen des Runs WA13 bestimmte Fastcal-Amounts für a)  $^4\text{He}$ , b)  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , aufgetragen in der Reihenfolge der Kalibrationen, normiert auf den jeweiligen Gesamtmittelwert. Die Kalibrationsnummer (Cal-Nr.) gibt die Anzahl bisheriger Entnahmen von Aliquots aus dem Eichgasreservoir an. Trennung in 2 Teile durch Tuning wie bei Fig. 3.5.

### 3.2.4. Absolutgenauigkeit des Luftstandards

Alle Helium- und Neonmessungen werden mit einem Luftstandard geeicht. Dabei handelt es sich um ein Reservoir mit einem sehr genau (auf ca. 0.1 ‰) bestimmten Volumen (rund 2 l), das unter Messung von Druck, Temperatur und Luftfeuchtigkeit mit Umgebungsluft gefüllt wurde. Diesem Reservoir werden fortlaufend Eichgasschläuche mit einer rund 0.7 cm<sup>3</sup> grossen Pipette entnommen. Die genaue Bestimmung des Pipetenvolumens ist schwierig. Mit Wägung des zur Füllung benötigten Wassers wird eine Genauigkeit von ca. 0.3 % erreicht.

Vergleichsmessungen an einem zirkulierenden Luftstandard durch die Heliumlabors in Bremen, Heidelberg, Lamont sowie Zürich haben ergeben, dass unsere Resultate für Gasmengen ca. 1.5 bis 2.5% tiefer liegen als die der anderen Labors. Der Grund für die Abweichungen ist höchst wahrscheinlich in den von den individuellen Labors verwendeten Luftstandards zu suchen, obwohl alle Labors die Gasmengen im Standard mit denselben Literaturwerten für die Helium- und Neonkonzentrationen und Isotopenverhältnisse in der Luft (s. Kap. 2.1) berechnen. Um einen allfälligen systematischen Fehler bei unserem Standard nachzuweisen, wurde kürzlich ein neuer Standard mit einer neu geeichten Pipette abgefüllt. Die provisorischen Ergebnisse erster Vergleichsmessungen der beiden Standards deuten auf eine Korrektur unserer Resultate um ca. 1 % nach oben hin. Es bleibt aber weiterhin eine Diskrepanz zu anderen Labors bestehen. Auf jeden Fall zeigt sich, dass die Bestimmung absoluter Gasmengen unterhalb des Prozentbereichs äusserst schwierig ist, selbst wenn die Reproduzierbarkeit durchaus unter 0.5% gedrückt werden kann.

Beim  $^3\text{He}/^4\text{He}$ - sowie dem He/Ne-Verhältnis ergaben die genannten Vergleichsmessungen gute Übereinstimmung der Labors untereinander sowie mit den berechneten Werten. Die Verhältnismessung ist deutlich unproblematischer als die Mengemessung. Die tatsächlichen, absoluten atmosphärischen Verhältnisse bleiben aber ungewiss, da alle Labors nur relativ zu ihrem eigenen Luftstandard gemessen haben (vgl. Kap 2.1.3).

### 3.2.5. Untergrund und Blindwert

Alle Messsignale müssen um die Untergrunds- und Blindwerte korrigiert werden. Mit *Untergrunds- oder Nullpunktssignal* sind hier diejenigen Messsignale gemeint, die man selbst dann erhält, wenn nominell überhaupt keine Ionen auf die Auffänger treffen sollten. Dies wird beim  $^3\text{He}$  durch Einstellen eines Magnetfeldwertes neben dem  $^3\text{He}$ -Peak erreicht. Zur Messung des  $^4\text{He}$ -Nullpunkts wird der Ionenstrahl unterbrochen. Der Untergrund besteht aus folgenden Beiträgen:

- Elektronisches Rauschen der Detektoren.
- Streuionen, hauptsächlich HD-Ionen beim  $^3\text{He}$ .

Bei jeder Messung werden neben 120 Peakablesungen auch 30 Nullpunktsablesungen gemacht. Die Nullpunktssignale werden vom Messprogramm von den Peaksignalen subtrahiert. Sie sind im allgemeinen gegenüber den Messsignalen vernachlässigbar.

Unter *Blindwerten oder Blanks* sind Signale zu verstehen, die man bei einer normalen Messung inklusive Nullpunktskorrektur, aber in nomineller Abwesenheit von Proben-gas, erhält. Es sind dabei die folgenden Beiträge zu unterscheiden:

- Unvollständige Nullpunktskorrektur.
- Restgas im Spektrometer: sogenanntes Memory.
- Restgas aus der Probenaufbereitung.

Der erste Beitrag ist vor allem beim  $^3\text{He}$  von Bedeutung. Die  $^3\text{He}$ -Nullpunkte werden gemessen, indem der Feldwert neben den  $^3\text{He}$ -Peak gesetzt wird. Diese Einstellung des Feldes ist etwa doppelt so weit vom HD-Peak entfernt wie die  $^3\text{He}$ -Peakeinstellung. Es ist daher möglich, dass ein minimales HD-Signal beim  $^3\text{He}$ -Feldwert durch die Nullpunktmessung nicht vollständig korrigiert wird.

Der zweite Anteil der Blindwerte ist auf die Freisetzung von bei früheren Messungen in die Wände des Spektrometers implantierten Ionen zurückzuführen. Das reine Memory sieht man bei Messung im zuvor gepumpten Spektrometer, ohne das Einlassventil je geöffnet zu haben (Spektrometer-Blank). Der Anstieg des Memorysignals wird durch die Regression auf den Zeitpunkt des Probeneinlasses korrigiert, dennoch bleibt im Mittel ein positives Signal übrig. Es handelt sich vermutlich vornehmlich um das in den 30 Sekunden zwischen dem Schliessen der Pumpventile und dem Einlassen der Probe akkumulierte Memory. Dieses Signal ist deutlich von der Grösse der vorgängig gemessenen Gasmengen abhängig.

Ob auch der dritte Beitrag zu den Blindwerten, Restgas von der Probenaufbereitung, eine Rolle spielt, wird durch trockene Extraktionsblanks überprüft. Dabei wird die Extraktionslinie wie bei einer Probenmessung mit dem Spektrometer verbunden, ohne allerdings den Probenbehälter zu öffnen. Im Rahmen der relativ geringen Anzahl und grossen Streuung der Erfahrungswerte können trockene Blanks nicht von Spektrometer-Blanks unterschieden werden. Ein Hineinlecken von Luft während der Probenaufbereitung kann somit praktisch ausgeschlossen werden.

Als integrales Blindwertmass wird hin und wieder eine Nachextraktion einer unmittelbar zuvor bereits entgasten Probe durchgeführt (nasser Extraktionsblank). Dadurch wird der mögliche Einfluss des Vorhandenseins von Wasser überprüft. Ebenfalls sichtbar würde ein eventueller Gasrest aus der ersten Extraktion. Die nassen Blanks ergeben tendenziell etwas höhere Signale als die trockenen, obwohl der Unterschied wegen der hohen Streuung der Messwerte kaum signifikant und auf jeden Fall vernachlässigbar gering ist. Es könnte sich um minimale Überreste der ersten Extraktion handeln (vgl. Kap. 3.1.2). Das mittlere Signal der nassen Blanks eines Runs wird routinemässig von

den Probensignalen abgezogen. Es liegt typischerweise im Bereich von zehntel Promille der Proben.

### 3.2.6. Reproduzierbarkeit: Wasserstandards

Ein umfassendes Mass für die Reproduzierbarkeit der Messungen erhält man am einfachsten durch wiederholtes Messen identischer Proben. Dies wurde sporadisch mit Doppelproben aus Seen und systematischer mit einem Satz von 44 Wasserstandardproben durchgeführt. Sie wurden im Februar 1991 aus einem Löschwasserreservoir in der Nähe von Zürich entnommen.

Die statistische Analyse der Resultate von bisher 21 gemessenen Wasserstandards soll in erster Linie zeigen, ob die Fehlerabschätzung aufgrund der in Kap. 3.2.2 beschriebenen Stabilitätsbetrachtungen korrekt ist. Weiter können die während der Lagerung entstandenen Veränderungen der Gasgehalte, sei es durch Tritiumzerfall oder Lecks, überwacht werden.

#### *Helium*

Fig. 3.7a zeigt die in den Wasserstandards gemessenen Heliumkonzentrationen als Funktion der zwischen Probenahme und erster Extraktion vergangenen Zeit. Die in Kap. 3.1.2 abgeschätzte Leckrate von umgerechnet  $2.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{STP g}^{-1} \text{ d}^{-1}$  führt im vorliegenden Zeitrahmen von rund 1000 Tagen zu keiner merklichen Veränderung der Heliumkonzentration (0.5 ‰). Es sind daher zeitlich konstante Konzentrationen zu erwarten. Die Daten weisen einen sehr schwachen zunehmenden Trend auf, der jedoch statistisch nicht signifikant ist.

Die Streuung der Messwerte beträgt 0.61 % des Mittelwertes. Dies entspricht der in den zugehörigen Messruns gefundenen mittleren Stabilität der Fastcal-Amounts von 0.57 %. Die Fehlerrechnung der Einzelmessungen ergibt einen mittleren Fehler von 0.69 %. Insgesamt bestätigen somit die Resultate der Standardproben, dass die Berechnung der Messfehler vernünftig und die Leckrate über einen Zeitraum von mehreren Jahren vernachlässigbar ist.

#### *Neon*

Fig. 3.7b zeigt die in den Wasserstandards gemessenen Neonkonzentrationen als Funktion der seit der Probenahme vergangenen Zeit. Wiederum ist ein leichter aber nicht signifikanter zunehmender Trend zu sehen. Die Streuung der Messwerte beträgt 0.73 %, was etwas besser ist als der mittlere Einzelfehler von 0.95 % bzw. die mittlere Stabilität der Fastcal-Amounts der zugehörigen Messruns von 0.85 %. Die Abweichung erklärt sich weitgehend mit dem übergewichteten Beitrag eines schlechten Runs (WA13). Ohne diesen Run wäre der mittlere Messfehler mit 0.78 % in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Streuung.

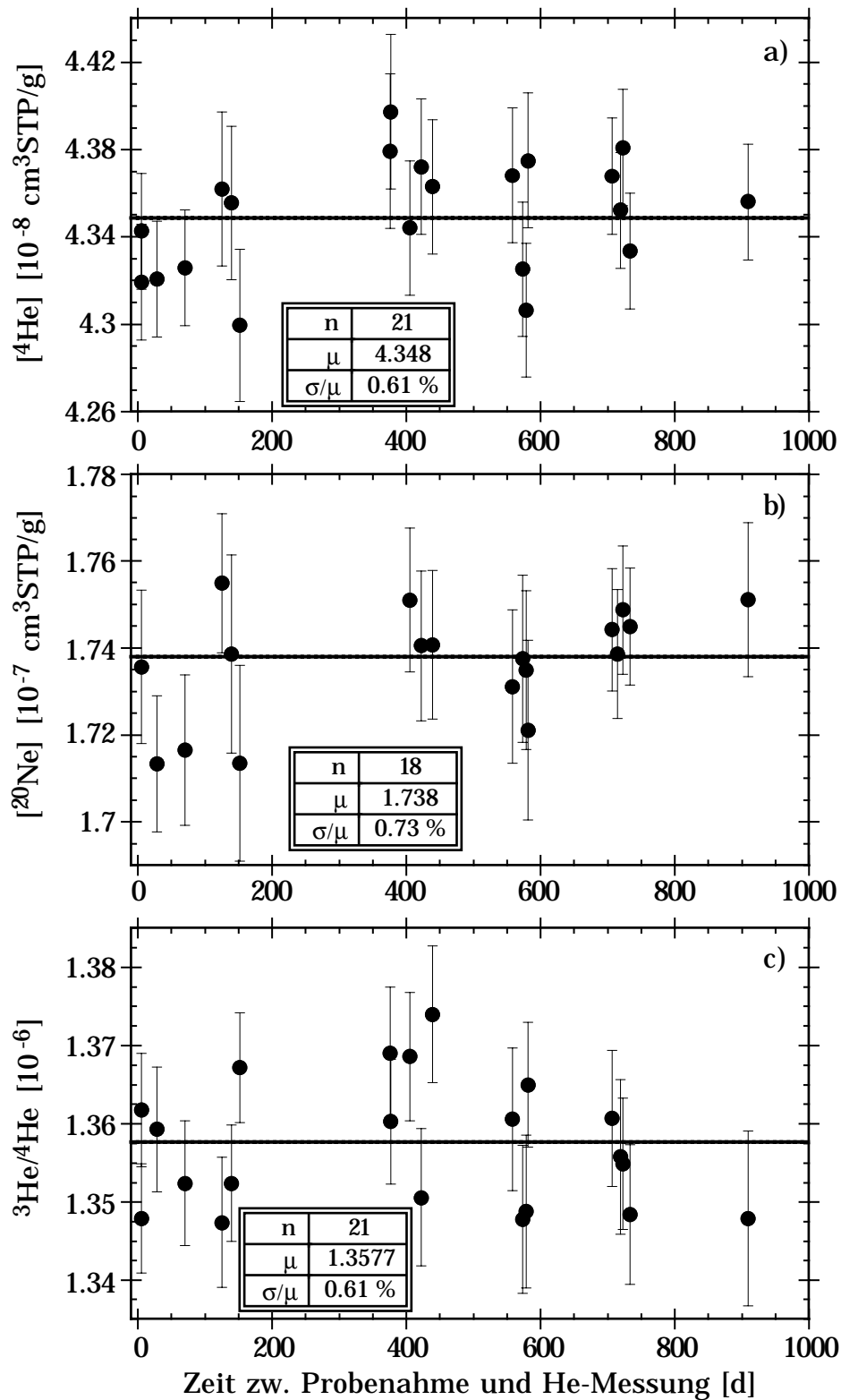


Fig. 3.7. He- und Ne-Resultate der Wasserstandardproben, aufgetragen gegen die zwischen Probenahme und He-Ne-Messung verstrichene Zeit. a)  $^4\text{He}$ -Konzentration. b)  $^{20}\text{Ne}$ -Konzentration. c)  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis. Angegeben sind jeweils die Anzahl Proben  $n$ , der gewichtete Mittelwert  $\mu$  (horizontale Linie), und die relative Grösse der Streuung  $\sigma$ .

### *Helium-Isotopenverhältnis*

Fig. 3.7c zeigt die in den Wasserstandards gemessenen Heliumisotopenverhältnisse in Funktion der seit der Probenahme vergangenen Zeit, korrigiert um den in dieser Zeitspanne durch den Tritiumzerfall bedingten Anstieg (vgl. Kap. 4.1.2). Ein zeitlicher Trend ist nach der Korrektur nicht mehr vorhanden.

Die Streuung der Messwerte beträgt 0.61 %, was deutlich höher ist als der aufgrund der quadratischen Addition der zählstatistischen Fehler von Proben (ca. 0.41 %) und Fast-cals (ca. 0.25 %) zu erwartende Wert von 0.48 %. Diese Abweichung kann durch den Fehler der mit der Wartezeit bis zur Messung anwachsenden Korrektur für tritiogenes  $^3\text{He}$  erklärt werden. In einem Jahr nimmt das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis beim vorliegenden Tritiumgehalt von ca. 30 TU (Kap. 3.3.5) um ca. 7 % zu. Die entsprechende Korrektur besitzt einen von der Tritiummessung stammenden relativen Fehler von 3 %. Sie trägt damit 0.21 % zum gesamten Fehler des korrigierten  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses bei. Die Messung der hier untersuchten Standards erstreckte sich über etwas mehr als 2 Jahre. Der Mittelwert der Einzelfehler, bei denen der durch die Korrektur entstandene Fehler berücksichtigt ist, stimmt mit 0.63 % sehr gut mit der Streuung überein. Dies bestätigt die Richtigkeit der durchgeführten Fehlerrechnung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die bei den Wasserstandards gefundene Reproduzierbarkeit in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Fehlerbetrachtungen ist. Die Fehler der Gasmengen sind durch die Streuung der Fast-cal-Amounts dominiert, während die Varianz des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses durch die Zählstatistik bedingt ist.

## **3.3. Tritium-Bestimmung: Genauigkeit und Nachweisgrenze**

### **3.3.1. Fehler der Einzelmessung**

Die Tritium-Bestimmung unterscheidet sich von der Helium-Messung darin, dass das Probengas praktisch reines tritiogenes  $^3\text{He}$  ist. Dieser Umstand hat weitreichende Konsequenzen bezüglich Fehler, Kalibration und Nachweisgrenze. Diese rühren daher, dass einerseits die Gasmenge viel kleiner, andererseits das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis viel grösser ist als bei der He-Messung.

Die gemessenen  $^4\text{He}$ -Signale in den Proben sind in der Regel nur wenig höher als in den Blindwerten, welche ihrerseits nicht signifikant von null verschieden sind. Entsprechend ausgeprägt ist der Memoryanstieg. Die lineare Regression auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses ergibt ein Resultat nahe null mit grossem Fehler .

Beim  $^3\text{He}$  ist wiederum die Zählstatistik die entscheidende Fehlerquelle. Da die Zählrate bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung typischerweise nur 1 bis 2 Ionen/s beträgt, werden in den

total 1200 s Messzeit nur wenige tausend Ionen gezählt. Der Zählfehler liegt daher gewöhnlich zwischen 2 und 3%.

Durch das zählstatistische Rauschen wird der Memoryanstieg der  $^3\text{He}$ -Signale während der Messzeit verwischt. Die lineare Regression ist schlecht definiert. Wegen des grossen Fehlers des rückextrapolierten  $^4\text{He}$ -Signals kann das anfängliche  $^3\text{He}$ -Signal nicht – wie bei der He-Messung – aus diesem berechnet werden. Hingegen ist der Memoryanstieg des  $^4\text{He}$ , d. h. die Steigung der Regressionsgeraden, auf einige Prozent genau bestimmt. Es wird angenommen, das Memory habe dasselbe  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis wie das Fastcal-Gas (etwas höher als Luft), da dieses am häufigsten gemessen wird. Mit diesem Isotopenverhältnis wird der Memoryanstieg des  $^4\text{He}$  auf  $^3\text{He}$  umgerechnet. Der gesamte Fehler der Memorykorrektur wird auf maximal 20% geschätzt. Da die Memorykorrektur gewöhnlich nicht mehr als ein Prozent ausmacht, wird durch sie der Fehler nur unwesentlich vergrössert.

Das Resultat der zur  $^3\text{H}$ -Bestimmung durchgeführten  $^3\text{He}$ -Messung soll die in der Zeit seit der Gasextraktion durch den  $^3\text{H}$ -Zerfall entstandene Menge  $^3\text{He}$  sein, woraus in einem weiteren Schritt die anfängliche  $^3\text{H}$ -Konzentration berechnet werden kann. Dazu muss für die gemessene  $^4\text{He}$ -Menge, die als atmosphärische Kontamination oder Überrest der Gasextraktion betrachtet wird, korrigiert werden. Da das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis in den  $^3\text{H}$ -Proben mehrere hundert mal grösser ist als in der Atmosphäre, ist auch diese Korrektur in der Regel klein und erhöht den Fehler nicht merklich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Fehler der einzelnen  $^3\text{H}$ -Bestimmung hauptsächlich durch die Zählstatistik bestimmt ist und rund 2 bis 3% beträgt.

### 3.3.2. Kalibration und Stabilität

Zur Kalibration könnte der selbe Luftstandard wie bei der He-Ne-Messung verwendet werden. Dies hätte den Nachteil, dass man das Neon abtrennen müsste, um eine saubere Messung der He-Fraktion sicherzustellen. Dieser zusätzliche Aufwand wird durch Verwendung des Reineliums der Fastcal als Eichgas vermieden.

Ein Problem der Kalibration mit dem Fastcal-Gas ist, dass dieses sowohl im Isotopenverhältnis als auch in der Gasmenge weit von den für  $^3\text{H}$ -Proben typischen Werten abweicht. Man verlässt sich stark auf die Linearität des Spektrometers, die insbesondere bei kleinen Gasmengen gewährleistet sein dürfte. Es ist nicht sinnvoll, mit einer so geringen Gasmenge wie in den Proben zu kalibrieren, da die Messgenauigkeit in diesem Bereich zu schlecht ist.

Ein wichtiger Unterschied zur He-Ne-Messung besteht im Wegfall der Fastcals. Es wird höchstens eine Kalibration pro Tag gemessen, da jede Messung grosser Gasmengen den Blindwert merklich erhöht und somit die Qualität der  $^3\text{H}$ -Bestimmung beeinträchtigt. Allerdings entfällt damit die Kontrolle über die Empfindlichkeitsschwankungen im

Tagesverlauf. Es wird angenommen, dass die Schwankungen bei der Messung von sehr kleinen Gasmengen gering sind, da es zu keinen starken Veränderungen am Filament kommt. Tatsächlich zeigen die Kalibrationen über einen  $^3\text{H}$ -Messrun in den meisten Fällen eine gute Stabilität. In der Statistik über alle Runs von April 90 bis März 93 ergibt sich eine Standardabweichung von rund 0.8%, also nur wenig schlechter als die Stabilität der Fastcal-Amounts bei den He-Messruns (vgl. Kap. 3.2.2). Allerdings mussten dabei einige wenige Fälle, bei denen eindeutig aufgrund äusserer Umstände ein Empfindlichkeitssprung auftrat, weggelassen werden.

Die Kalibration der  $^3\text{H}$ -Bestimmung erfolgt durch Multiplikation des Probensignals mit dem mittleren Verhältnis von Kalibrationsmenge und -signal. Der Fehler des Eichfaktors setzt sich aus der Streuung der Kalibrationssignale (0.8 %) und der Ungenauigkeit des Pipettenvolumens (0.3 %) zusammen. Der Fehler der Einzelmessung von 2 bis 3% wird durch die Kalibration nicht stark vergrössert, ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der He-Ne-Messung.

### 3.3.3. Absolutgenauigkeit des Standards

Die meisten Labors, welche  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Messungen durchführen, verwenden Luft als Eichgas sowohl für die He-Messung als auch die  $^3\text{H}$ -Bestimmung. Dadurch wird die absolute Genauigkeit der  $^3\text{H}$ -Bestimmung abhängig von den Fehlern der atmosphärischen Werte für Heliumkonzentration und  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis. Dies ist wichtig beim Vergleich mit Tritiummessungen mittels  $\beta$ -Zählung. Für die Altersbestimmung ist jedoch der Vergleich mit den  $^3\text{He}$ -Resultaten entscheidend. Da diese auf demselben Standard beruhen, spielt dessen absolute Genauigkeit keine Rolle (s. Kap. 2.1.3).

Wir verwenden für die Kalibration der  $^3\text{H}$ -Bestimmung nicht Luft, sondern das Reinhelium der Fastcal. Wenn wir sowohl Menge als auch Isotopenverhältnis dieses unbekanntes Heliums mit den Werten vom Luftstandard verknüpfen, ist diese Eichung äquivalent zu der direkten Anwendung des Luftstandards. Die Kalibrationen bei He- und  $^3\text{H}$ -Bestimmung sind dann konsistent.

Mengenmässig ist das Fastcal-Gas mit dem Luftstandard nur indirekt über verschiedene Vergleichsmessungen verknüpft, die auf eine von Kipfer (1991) vorgenommene Bestimmung des Heliumgehaltes der Atmosphäre zurückgehen. Dort wurde eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 5.24 ppm gefunden. Es besteht somit kein Widerspruch zwischen der für den Luftstandard angenommenen und der bei der Abfüllung des Fastcal-Gases berechneten Heliummenge.

Beim  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis besteht hingegen eine deutliche Abweichung zwischen der Bestimmung von Kipfer (1991) und dem für den Luftstandard verwendeten Wert von  $1.384 \cdot 10^{-6}$ . Das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des Fastcal-Gases wird daher durch Vergleich mit dem Luftstandard bestimmt. Dafür können alle bei He-Messungen vorgenommenen

Kalibrationen verwendet werden. Die Analyse von 154 Kalibrations-Fastcal Paaren ergibt, dass das Isotopenverhältnis im Fastcal-Gas um  $(6.90 \pm 0.04) \%$  grösser ist als im Luftstandard. Ausgehend vom fixierten Clarke'schen Wert für den Luftstandard beträgt das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des Fastcal-Gases somit  $(1.4795 \pm 0.0005) \cdot 10^{-6}$ .

### 3.3.4. Untergrund, Blindwert und Nachweisgrenze

Für die Ursachen von Untergrund und Blindwert gelten die Bemerkungen bei der Diskussion der He-Messung (Kap. 3.2.5). Die Bedeutung des Blindwertes ist dagegen bei der  $^3\text{H}$ -Bestimmung ungleich grösser, da die Probensignale hier viel kleiner sind. Die Nachweisgrenze für Tritium wird letztlich durch Grösse und Konstanz des Blindwertes bestimmt.

Zu jeder Probe wird eine Nachextraktion gemessen, deren Resultat als momentaner Blindwert vom Probensignal abzuziehen ist. Die Blindwertkorrektur beträgt typischerweise rund 1% (0.015 Ionen/s  $^3\text{He}$ -Signal im Blank, 1.5 Ionen/s in der Probe). Die bei den Nachextraktionen gemessenen Signale stellen nicht immer tatsächliche Blindwerte dar, sondern können durch unvollständige erste Extraktion oder durch Luftkontamination erhöht sein. Es gilt daher die echten Blindwerte von den verfälschten zu trennen. Weiter sollte die Verteilung der als echt akzeptierten Blindwertsignale untersucht werden, um zu entscheiden, ob sie systematische oder rein statistische Variationen aufweisen. Schliesslich soll bestimmt werden, mit welcher Sicherheit ein kleines Signal vom Blindwert unterschieden werden kann, was zur Festlegung der Nachweisgrenze führt.

#### *Identifikation echter Blindwerte*

Da gute Blindwertmessungen Signale nahe null ergeben, heben sich durch Luft oder Restgas kontaminierte Nachextraktionen meist deutlich ab und können klar identifiziert werden. Dennoch gibt es immer eine "Grauzone", in der es schwierig ist, zwischen statistischen und systematischen Gründen für ein erhöhtes Signal zu unterscheiden. Als Beispiel zeigt Fig. 3.8 einen Ausschnitt der Verteilung der  $^3\text{He}$ -Signale in den Nachextraktionen des Runs WA16. Drei Viertel der Werte (49 von 65) liegen zwischen -0.03 und +0.05 Ionen/s. Das verbleibende Viertel der Werte liegt aber deutlich höher (bis zu 1.2 Ionen/s) und ist in der Darstellung nur zum Teil gezeigt. Als Grenzfälle können die beiden Werte um 0.065 Ionen/s angesehen werden. Die Hälfte der erhöhten Werte kann auf Luftkontamination zurückgeführt werden, was durch gleichzeitig erhöhte  $^4\text{He}$ -Signale eindeutig erkennbar ist. Die andere Hälfte wird als Ergebnis unvollständiger Extraktion interpretiert. Diese Interpretation wird durch die Konsistenz der entsprechend korrigierten Resultate gestützt.

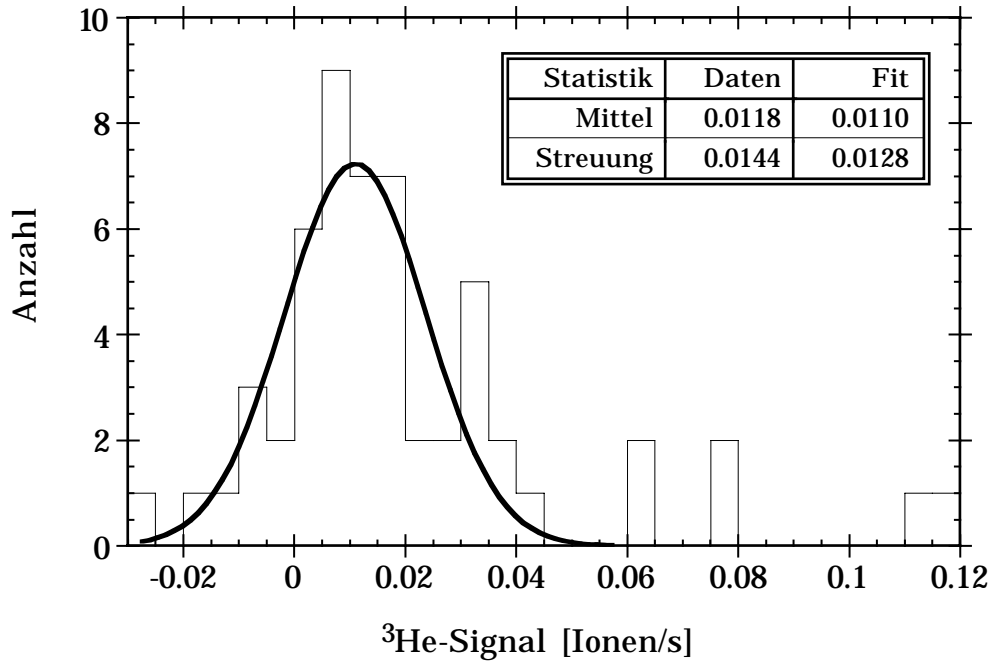


Fig. 3.8. Verteilung der  $^3\text{He}$ -Signale in den Nachextraktionen (Blindwerten) des Runs WA16. Echte Blindwerte sind  $\leq 0.05$  Ionen/s und normalverteilt (Parameter der Verteilung im Kasten). Blindwerte mit  $> 0.5$  Ionen/s werden als Folge von Luftkontamination oder unvollständiger erster Extraktion interpretiert. Negative Zählraten entstehen, wenn die Nullpunktkorrektur das Peaksignal übertrifft.

Fig. 3.8 veranschaulicht das Kriterium, das zur Unterscheidung zwischen echten und erhöhten Blindwerten benutzt wurde. Die echten Blindwerte sollten rein statistisch variieren, und daher normalverteilt sein. Die erhöhten Blindwerte verursachen eine starke Asymmetrie zu höheren Werten. Es gilt diesen "Schwanz" der Verteilung so abzuschneiden, dass eine möglichst symmetrische Verteilung übrigbleibt. Eine Anpassung einer Gaußkurve an die Daten wie in Fig. 3.8 zeigt deutlich, wo die Grenze zu ziehen ist.

Um den Aufwand in der Praxis in Grenzen zu halten, habe ich folgendes Kriterium angewandt: Bei einer Normalverteilung liegen nur 0.3% der Werte mehr als 3 Standardabweichungen vom Mittelwert entfernt. Punkte ausserhalb  $3\sigma$  vom Mittel der übrigen Werte können daher mit hoher Wahrscheinlichkeit als Ausreisser betrachtet werden. Folglich wird die Grenze zwischen echten und erhöhten Blindwerten auf den niedrigsten Wert festgesetzt, gemäss dem noch alle erhöhten Werte ausserhalb  $3\sigma$  vom Mittel der guten Werte liegen. Dieses Kriterium schliesst beispielsweise die beiden Blindwerte bei 0.065 Ionen/s im Run WA16 aus, da auch eine tiefere Grenze das Kriterium erfüllt. Andererseits kann die Grenze nicht tiefer als 0.05 Ionen/s angesetzt werden, da sonst Werte innerhalb  $3\sigma$  verworfen werden müssten.

Mit etwas mehr Aufwand kann auch getestet werden, ob die Verteilung der akzeptierten Werte tatsächlich eine Normalverteilung ist. Der entsprechende  $\chi^2$ -Test wurde für den Run WA16 durchgeführt. Setzt man den Maximalwert für echte Blindwerte bei 0.07 Ionen/s an, so muss die Hypothese einer Normalverteilung auf dem 5%-Signifikanz-

niveau verworfen werden. Setzt man hingegen die Grenze bei 0.05 Ionen/s, so weicht die Verteilung der verbleibenden echten Blindwerte nicht mehr signifikant von der Normalverteilung ab. Der korrekte statistische Test führt also zum selben Resultat wie die einfachere Methode mit den Standardabweichungen.

#### *Verteilung und Fehler der echten Blindwerte*

Die Analyse aller Runs zur  $^3\text{H}$ -Bestimmung bis März 93 zeigt, dass die Trennung nach obigem Kriterium befriedigend funktioniert und dass die echten Blindwerte tatsächlich annähernd normalverteilt sind. Ihr Mittel über alle Runs beträgt 0.015 Ionen/s, mit einer ebenso grossen Streuung. Die  $3\sigma$ -Grenze liegt demnach bei 0.06 Ionen/s. Bei der Auswertung werden alle Blindwerte, die höher als 0.045 Ionen/s ( $2\sigma$  über Erwartungswert) sind, einer besonderen Prüfung unterzogen.

Wie kommt die Varianz der Blindwerte zustande? Bei einer Zählrate von 0.015 Ionen/s über 1200 s Messzeit beträgt der zählstatistische Fehler nur rund 25%. Weist daher die 100 prozentige Streuung auf eine effektive Veränderung des Blindwerts hin?

Es ist zu beachten, dass das Blindwertsignal erst nach einer Reihe von Korrekturen zustande kommt: Das auf dem  $^3\text{He}$ -Peak gemessene Signal mag ursprünglich ( $0.060 \pm 0.007$ ) Ionen/s betragen. Davon abgezählt wird das Nullpunktssignal, das typisch 0.03 Ionen/s beträgt, aber nur über 300 Sekunden gemessen wurde. Sein zählstatistischer Fehler beträgt daher 0.01 Ionen/s. Der Memoryanstieg beim  $^4\text{He}$  ergibt umgerechnet auf  $^3\text{He}$  eine Korrektur von rund ( $0.015 \pm 0.003$ ) Ionen/s. Daraus errechnet sich der Blindwert von ( $0.015 \pm 0.013$ ) Ionen/s. Die Varianz der Blindwerte ist also zum grössten Teil auf die Zählfehler zurückzuführen, wobei der gewichtigste Anteil von der Nullpunktkorrektur stammt. Für Messungen nahe der Nachweisgrenze ist es daher ratsam, die Integrationszeit auf den Nullpunkten zu erhöhen.

Die obige Betrachtung und auch die Erfahrung zeigt, dass innerhalb der Fehler keine effektive Veränderung des Blindwertes nachzuweisen ist. Vermutlich stammt der  $^3\text{He}$ -Blindwert vorwiegend von der unvollständigen Nullpunktkorrektur für HD-Ionen sowie vom Memoryanstieg vor dem Probeneinlass (vgl. Kap. 3.2.5). Beide Beiträge sollten unter normalen Bedingungen recht konstant sein. Es erscheint daher sinnvoller, die Blindwertkorrektur mit dem Mittelwert aller Messungen eines Runs vorzunehmen, als den jeweils unmittelbar nach der Probe gemessenen Blindwert zu verwenden, dessen Resultat recht zufällig ausfällt.

#### *Fehler der $^3\text{H}$ -Bestimmung bei kleinen Zählraten und Nachweisgrenze*

Wie wir am obigen Beispiel eines Blindwertes gesehen haben, sind für kleine Zählraten die Fehler der Nullpunkts- und Memorykorrektur ebenso bedeutend wie der Zählfehler der Ablesungen auf dem  $^3\text{He}$ -Peak. Hinzu kommen für Proben die Blindwert- sowie die Luftkorrektur. Die ungefähr konstanten Fehler dieser Korrekturen können bei kleinen

Zählraten den mit der Wurzel der Anzahl registrierter Ionen wachsenden zählstatistischen Fehler überwiegen. Fig. 3.9 zeigt die Anteile der verschiedenen Fehlerkomponenten im Bereich der bei  $^3\text{H}$ -Bestimmungen auftretenden Zählraten. Der relative Fehler der Peakzählrate  $p$  [Ionen/s] ist gegeben durch  $1/\sqrt{1200 \cdot p}$ . Die Memorykorrektur wurde wie oben als  $(0.015 \pm 0.003)$  Ionen/s angenommen, die Nullpunktskorrektur als  $(0.03 \pm 0.01)$ . Die Blindwertkorrektur von  $(0.015 \pm 0.015)$  Ionen/s wurde aus Mittelwert und Streuung über alle Runs berechnet. Die Luftkorrektur ist für den typischen  $^4\text{He}$ -Gehalt von  $10^{-10} \text{ cm}^3\text{STP}$  (s. Kap. 3.1.2) mit  $(0.004 \pm 0.002)$  Ionen/s relativ unbedeutend. Auch bei wesentlich grösseren  $^4\text{He}$ -Mengen bleibt ihr Fehler klein. Erst bei massiver Belüftung ( $>10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP } ^4\text{He}$ ) wird ihr Fehler dominant, bis hin zur Unkorrigierbarkeit. Die gesamte Korrektur beträgt im Normalfall  $(0.064 \pm 0.018)$  Ionen/s.

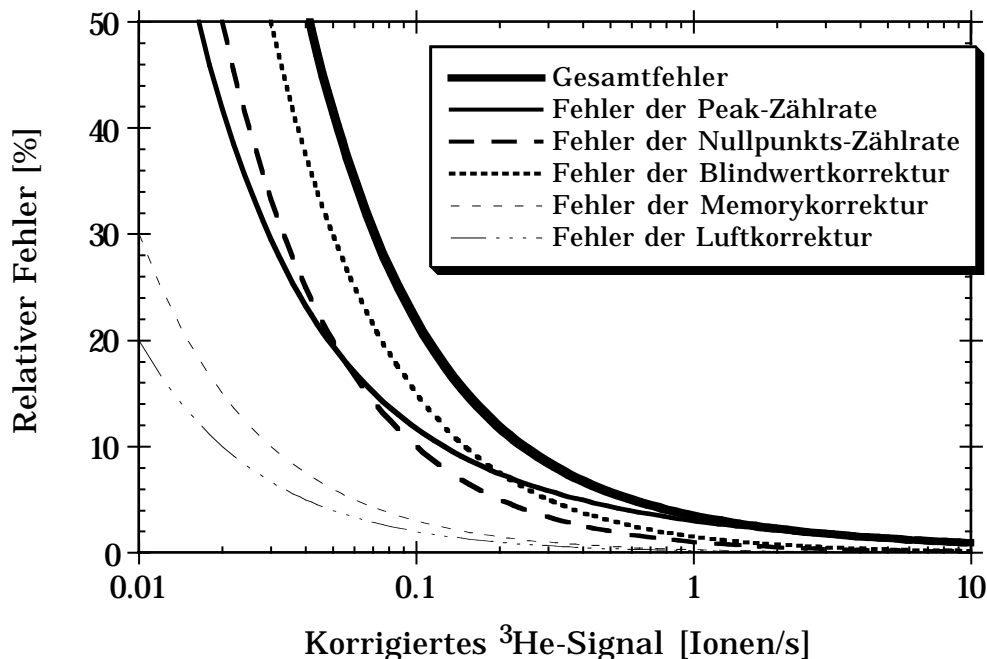


Fig. 3.9. Grösse der verschiedenen Fehlerkomponenten relativ zum effektiven  $^3\text{He}$ -Signal einer Probe. Der Gesamtfehler erreicht 50 % bei einer Zählrate von 0.04 Ionen/s, was als Nachweisgrenze betrachtet wird. Bei kleinen Zählraten dominiert der Fehler der Blindwertkorrektur, bei grossen Zählraten die Zählstatistik.

In Fig. 3.9 sind die Fehlerkomponenten relativ zur korrigierten Zählrate, d. h. dem effektiven Probensignal, aufgetragen. Bei einem Signal von etwa 0.2 Ionen/s sind die beiden wichtigsten Fehlerquellen, Peak-Zählstatistik und Blindwertkorrektur, mit je rund 7 % gleich wichtig. Bei grösseren Zählraten dominiert die Zählstatistik, bei kleineren die Blindwertkorrektur. Bei 0.04 Ionen/s erreicht der Gesamtfehler 50 %, bei 0.02 Ionen/s effektivem Signal schliesslich 100 %, so dass keine vernünftige Messung mehr möglich ist. Der absolute  $1\sigma$ -Gesamtfehler ist in diesem Bereich mit ca. 0.02 Ionen/s ziemlich konstant. Die Hauptbeiträge sind die Streuung der Blindwerte von 0.015

Ionen/s, der Zählfehler der Nullpunkte von rund 0.01 Ionen/s und der Peak-Zählfehler von rund 0.009 Ionen/s.

Der Gesamtfehler legt die Nachweisgrenze fest. Um auf dem  $2\sigma$ -Niveau von null unterschieden werden zu können, muss das effektive Signal zumindest 0.04 Ionen/s betragen. Dieses Signal wird durch rund 40'000  $^3\text{He}$  Atome in der Probe erzeugt (die Ausbeute für  $^3\text{He}$  beträgt ziemlich genau 1 Ion/s pro  $10^6$  Probenatome). Für die übliche  $^3\text{H}$ -Probengröße von 43 g und eine Lagerzeit von 6 Monaten entspricht diese Anzahl  $^3\text{He}$  Atome einer Tritiumkonzentration von 0.5 TU. Eine wesentliche Verbesserung der Nachweisgrenze lässt sich durch die Verwendung von 11-Proben erzielen. Bei einem Jahr Lagerzeit können damit noch 0.01 TU nachgewiesen werden. Die praktische Erreichbarkeit dieser Grenze wurde in einer Semesterarbeit überprüft. Dabei konnte in zwei Meerwasserproben (Low-Tritium Mischwasser aus Heidelberg) ein Tritiumgehalt von 0.05 TU mit einem Fehler von 0.007 TU problemlos gemessen werden. Der Fehler stimmt mit den Erwartungen für einen Wert fünfmal über der Nachweisgrenze überein.

Die obige Betrachtung zeigt, dass eine Senkung der Nachweisgrenze in erster Linie durch bessere Reproduzierbarkeit der Blindwerte erzielt werden könnte. Die Streuung der Blindwerte kann weitgehend durch die Zählstatistik, insbesondere der Nullpunktmessung, erklärt werden. Eine gewisse Senkung der Nachweisgrenze könnte daher allein durch Verlängerung der Nullpunkts-Messzeit erreicht werden. Eine Verdoppelung dieser Zeit würde die Fehler von Peak- und Nullmessung ausgleichen und den theoretischen Fehler der Blindwerte von 0.013 auf 0.010 Ionen/s senken. Der theoretische Gesamtfehler für eine Probe von 40'000 Atomen würde auf 0.016 Ionen/s sinken. Die Verlängerung der Nullpunktsmesszeit ist die derzeit effizienteste Methode zur Senkung der Fehler und sollte für Proben nahe der Nachweisgrenze in Betracht gezogen werden.

### 3.3.5. Reproduzierbarkeit: Wasserstandards

Die Reproduzierbarkeit der  $^3\text{H}$ -Bestimmungen kann ebenfalls mit unserem Satz von 44 Wasserstandardproben überprüft werden. Dabei sollte sich zeigen, ob die Fehlerabschätzung aufgrund der Zählstatistik sowie der Streuung der Blindwerte korrekt ist. Weiter kann der während der Lagerung ablaufende Tritiumzerfall verfolgt werden.

Fig. 3.10 zeigt die in den Wasserstandards gemessenen Tritiumkonzentrationen als Funktion der seit der Probenahme vergangenen Zeit, korrigiert um die durch den Zerfall bedingte Abnahme. Ein signifikanter zeitlicher Trend ist nach der Korrektur nicht mehr vorhanden (leichte, nicht signifikante Abnahme). In die folgende statistische Analyse wurden nur die Proben ohne Extraktionsprobleme (ausgefüllte Symbole in Fig. 3.10) einbezogen. Die Streuung der Messwerte beträgt 0.93 TU oder 3.10 %, was nur wenig

höher ist als der mittlere Einzelfehler von 0.80 TU. Damit ist die Korrektheit der Fehlerrechnung auch für die  $^3\text{H}$ -Bestimmung bestätigt.

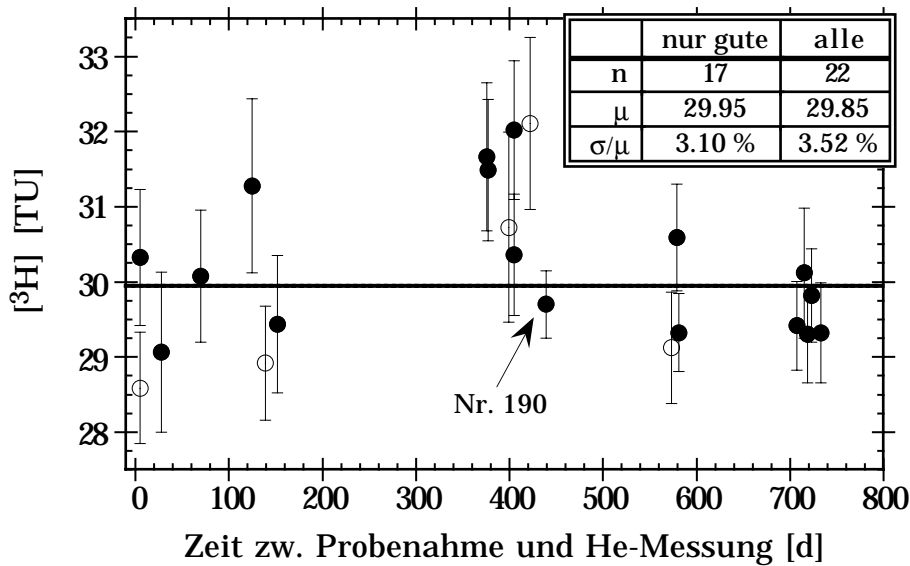


Fig. 3.10: Tritiumkonzentrationen in den Wasserstandardproben, zurückgerechnet auf den Zeitpunkt der Probenahme; aufgetragen gegen die zwischen Probenahme und He-Ne-Messung verstrichene Zeit. Ausgefüllte Punkte: 17 einwandfreie Messungen, offene Kreise: 5 Proben mit Korrektur für unvollständige Extraktion. Kasten: Anzahl Proben n, gewichteter Mittelwert  $\mu$  (horizontale Linie), und relative Grösse der Streuung  $\sigma$ , für a) nur die einwandfreien, b) alle Proben. Nr. 190: Probe mit kleinstem Messfehler aufgrund längster Lagerung zwischen He- und  $^3\text{H}$ -Bestimmung.

Mit rund 30 TU haben die Standardproben eine für viele Seen typische Tritiumkonzentration. Die Analyse zeigt, dass bei routinemässigem Umgang mit den Proben die Genauigkeit der Tritiummessung in diesem Konzentrationsbereich rund 3% beträgt. Durch längere Lagerung kann die Zählrate erhöht und der Fehler erniedrigt werden. Dies illustriert die Standardprobe 190 in Fig. 3.10, welche nach der He-Ne-Messung fast ein Jahr, statt der üblichen 3 bis 4 Monate, gelagert wurde. Entsprechend ist ihr Fehler nur etwa halb so gross wie im Mittel. Lange Lagerung führt dank der sehr kleinen Leckrate erst nach einer Lagerzeit von rund 10'000 Tagen ( $\approx 27$  Jahre) zu einer nennenswerten Beeinträchtigung der Genauigkeit durch Luftkontamination.