

# Procurement & Quality Control of Depleted Germanium II

Peter Grabmayr

GERDA Collaboration

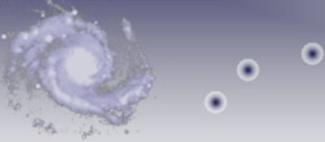
Eberhard Karls Universität Tübingen  
Germany

EBERHARD KARLS  
UNIVERSITÄT  
TÜBINGEN



**bmb+f** - Förderschwerpunkt  
Astroteilchenphysik  
Großgeräte der physikalischen  
Grundlagenforschung

Kepler Center for Astro and Particle Physics



# reason

---



MPI – P in Munich has bought

~50 kg  $\text{GeO}_2$  enriched in  $^{76}\text{Ge}$  to 86% (37.5kg Ge)  
50 kg  $\text{GeO}_2$  depleted in  $^{76}\text{Ge}$  to 0,6%

Aim: to produce Phase II detectors: enriched

test complete path with depleted

reduction to metal ( $76+2*16=108 \rightarrow 76/108 \sim 0,70$ )

zone refinement

crystal pulling

detector production

have detectors with same history, but no  $^{76}\text{Ge}$

Now we also have the “BEGe – line” (p-type)

we need another 34kg of depleted material

# history

---



- 2007 decision for checking “BEGe-line” as alternative
- 2007 grant requests by Tü,DD,ZH,MI,...
- 2008 telephone discussions with ECP, Krasnojarsk
- 2009 Feb 23-28, visit to Moscow
  - negotiations Leonid, Vassily,Elena Nikitina+Galina,PG
  - goal: delivery of 34000g before May 1
  - advance payment in case bank guarantee is available before March 15,
  - otherwise payment within 10 day
- April 30, arrival of 2 boxes
  - checking weights
  - filling of 36 samples for ICPMS an NAA
  - At LNGS, RAS, Geel and Tü/FRM2
- May 5, analysis by S. Nisi (LNGS)
- May 6, transport to PPM (33850g arrived)
- June 23, received 21488g Ge-metall with  $\rho > 50 \Omega \text{cm}$  (~1,3kg)

# paper work

PACKING LIST № 53/1815		Contract № 276/07623106/49416339				
УПАКОВОЧНЫЙ ЛИСТ №		Контракт №				
<b>THE SELLERS:</b> <b>ПРОДАВЕЦ</b> JSC «PA ECR» 663690, Zelenogorsk ul. Pervaya Pionerskaya, 2 Krasnoyarsk region, Russia Tel: 8 (391-69) 9-48-56, Fax: 8 (391-69) 9-34-86 E-mail: msk@ecr.kcs.ru OAO «ПЭЗС», 663690, г. Зеленогорск, ул. Первая Пioneрская, 2 Красноярский край, Россия Телефон: 8 (391 69) 9-48-56 Факс: 8 (391 69) 9-34-86	<b>THE CONSIGNEE:</b> <b>ГРУЗОПОЛУЧАТЕЛЬ:</b> Senator International Spedition GmbH Jacob-Brodbeck-Strasse 6 70794 Filderstadt-Plattenehardt Germany Tel.: +49-711-60134-0 Fax: +49-711-60134-24 E-mail: stuttgart@senator-international.com Фирма Фризон (США)ФТ ИНТЕРНАЦИОНАЛ Снейдам ГмбХ Jacob-Brodbeck-Strasse 6, 70794 Филдерштатт-Платтенхардт Германия Тел.: +49-711-60134-0 Факс: +49-711-60134-24 Эл. почта: stuttgart@senator-international.com	<b>THE BUYERS:</b> <b>ПОКУПАТЕЛЬ:</b> Eberhard Karls University of Tubingen, auf der Morgenstelle 14 D-72076, Tubingen, Germany Phone: + 49 7071 29-74450 Fax: + 49 7071 29-5373				
Description of Goods Вид товара	Package Nos. Номер упаковки	Lot № Партия №	Weight net, g. Вес нетто, г.	Type of packages Вид упаковки	Gross weight, kg Вес брутто, кг.	Dimension, cm Размеры, см.
Germanium depleted in stable isotope Ge-76 in the form of dioxide ("Ge<sup>16</sup>O") CAS # 20619-16-3  Германий, обедненный по стабильному изотопу Ge-76, в виде диоксида ("Ge<sup>16</sup>O") CAS # 20619-16-3	1	2280	7371.194	8 (1+8)double polyethylene packets in the plywood case 8 (1+8)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике	24.5	53x33x27
		2234	3841.837	4 (1+4)double polyethylene packets in the plywood case 4 (1+4)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике		
		1745	1001.525	1 double polyethylene packet in the plywood case 1 двойной полиэтиленовый пакет в фанерном ящике		
		2233	5850.855	6 (4+9)double polyethylene packets in the plywood case 6 (4+9)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике		
		2233	2900.979	3 (1+3)double polyethylene packets in the plywood case 3 (1+3)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике		
		2285	9987.946	10 (1+10)double polyethylene packets in the plywood case 10 (1+10)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике		
		1943	3045.664	3 (1+3)double polyethylene packets in the plywood case 3 (1+3)двойных полиэтиленовых пакетов в фанерном ящике		
<b>Total:</b> Всего	<b>2</b>		<b>34000.000</b>		<b>46.5</b>	
<small>ISO TOP, STABLE (NON-RADIOACTIVE), RESEARCH GRADE; ИТСО 2845.90.0000 (USA) (OTHER ISOTOPES (CONCENTRATED, ENRICHED, DEPLETED) - BATE DUTY FREE (ИСОТОП СТАБИЛЬНЫЙ (концентрированный, обогащенный, обедненный) - бате пошлины свободен) содержащий германий изотоп 2845.90.0000 (USA) (Другие изотопы стабильные, концентрированные, обогащенные, обедненные) - бате пошлины свободен. Пакет 418 35 double polyethylene packets in 2 plywood cases. В 2 фанерных ящиках содержится 35 двойных полиэтиленовых пакетов.</small>						
<small>It is hereby certified that the quality of goods mentioned in this packing list is in conformity with the Russian standards and specifications, and the goods may be exported. Здесь, что качество товаров, упомянутых в этом упаковочном листе, соответствует российским стандартам и спецификациям, и что товары могут быть экспортированы.</small>						
Documentation is in package № 1 Документация в упаковке №				 O.A. Mirozov 17.04.2009 г.		

**ЭКСПОРТ**  
Made in Russia

Производитель:  
ОАО «ПО «Электрохимический завод»  
г.Зеленогорск, Россия

Контракт  
276/07623106/49416339

**THE CONSIGNEE:**  
**ГРУЗОПОЛУЧАТЕЛЬ:**  
Senator International Spedition GmbH  
Jacob-Brodbeck-Strasse 6  
70794 Filderstadt-LATTENHARDT Germany  
Tel.: +49-711-60134-0  
Fax: +49-711-60134-24  
E-mail: stuttgart@senator-international.com

**THE BUYERS:**  
**ПОКУПАТЕЛЬ:**  
Eberhard Karls University of Tubingen,  
auf der Morgenstelle 14  
D-72076, Tubingen, Germany  
Phone: + 49 7071 29-74450  
Fax: + 49 7071 29-5373

1/2

Lot № Партия №	Case № Место №	Weight Gross, kg Брутто, кг	Weight net, g Нетто, г
2280	1	24.5	7371.194
2234			3841.837
1745			1001.525
2233			5850.855

Документация в ящике №1      Documentation in Case №1

Packing material is completely free of bark and apparently free from live plant pests.

**ЭКСПОРТ**  
Made in Russia

Производитель:  
ОАО «ПО «Электрохимический завод»  
г.Зеленогорск, Россия

Контракт  
276/07623106/49416339

**THE CONSIGNEE:**  
**ГРУЗОПОЛУЧАТЕЛЬ:**  
Senator International Spedition GmbH  
Jacob-Brodbeck-Strasse 6  
70794 Filderstadt-LATTENHARDT Germany  
Tel.: +49-711-60134-0  
Fax: +49-711-60134-24  
E-mail: stuttgart@senator-international.com

**THE BUYERS:**  
**ПОКУПАТЕЛЬ:**  
Eberhard Karls University of Tubingen,  
auf der Morgenstelle 14  
D-72076, Tubingen, Germany  
Phone: + 49 7071 29-74450  
Fax: + 49 7071 29-5373

2/2

Lot № Партия №	Case № Место №	Weight Gross, kg Брутто, кг	Weight net, g Нетто, г
2233	1	22.0	2900.979
2285			9987.946
1943			3045.664

Документация в ящике №1      Documentation in Case №1

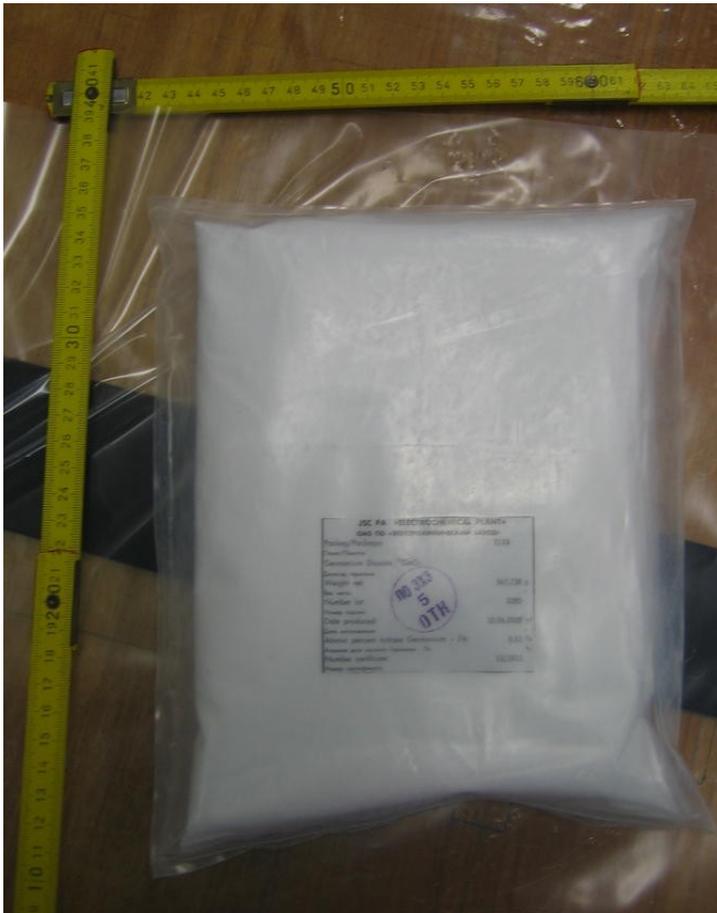
Packing material is completely free of bark and apparently free from live plant pests.

# unpacking

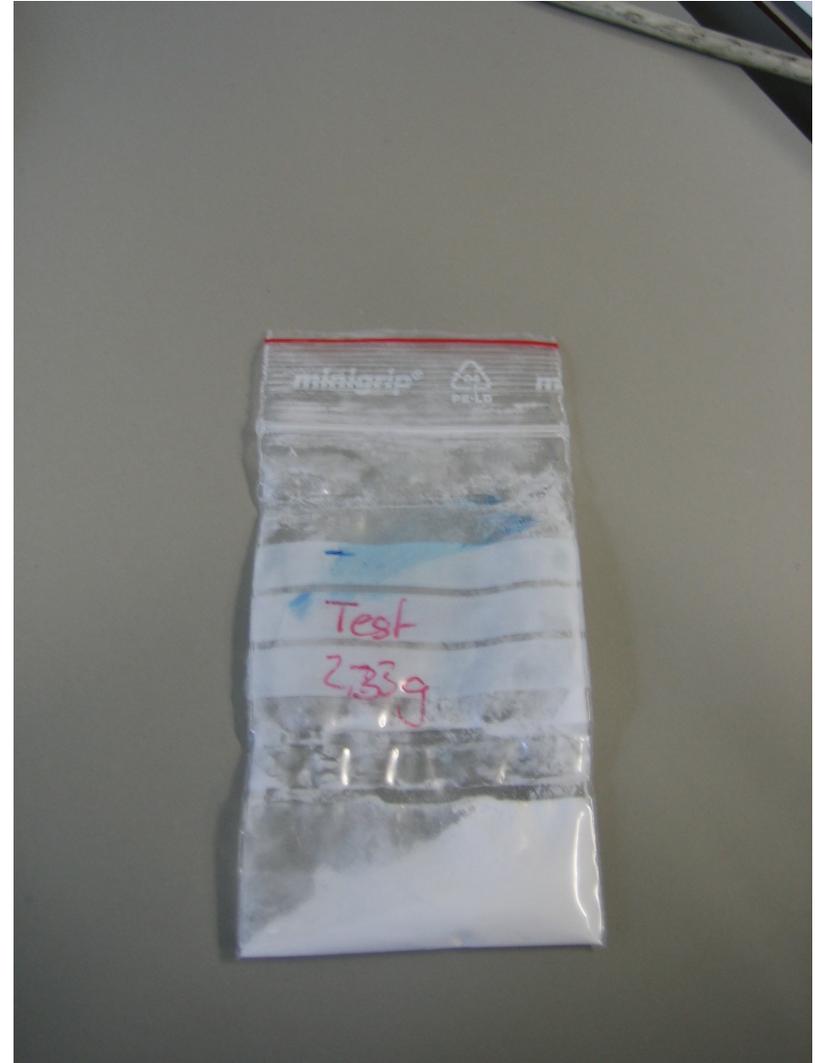


JSC PA «ELECTROCHEMICAL PLANT» ОАО ПО «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»	
Package/Packages	7/10
Пакет/Пакеты	
Germanium Dioxide $^{76}\text{GeO}_2$	
Диоксид германия	
Weight net:	947.738 g
Вес нетто:	2285
Number lot:	
Date produced:	10.04.2009 г
Дата изготовления	
Atomic percent isotope Germanium - $^{76}\text{Ge}$	0.51 %
Атомная доля изотопа Германия $^{76}\text{Ge}$	
Number certificate:	53/1811
Номер сертификата	

100 3X3  
5  
OTK



# samples



# certificates



**QUALITY CERTIFICATE**  
**СЕРТИФИКАТ КАЧЕСТВА**

Manufacturer: JSC "PRODUCTION ASSOCIATION "ELECTROCHEMICAL PLANT"  
Производитель: ОАО "Промышленное Объединение "Электрохимический завод"

Performer of analysis: JSC "PA "ELECTROCHEMICAL PLANT" CENTRAL PLANT LABORATORY  
Исполнитель анализа: Центральная заводская лаборатория ОАО "ПО "Электрохимический завод"

CERTIFICATE № 53/1811  
СЕРТИФИКАТ №

Name of Product: *Germanium Dioxide, depleted in stable isotope Ge-76 in the form as powder*  
Наименование продукта: Диоксид германия, обедненный по стабильному изотопу Ge-76 в форме порошка

Contract №: №276/07623106/49416339 Addendum №:  
Контракт Дополнение

Lot №: 2285 Cans (Batches) №: 1-10  
Партия № Упаковки №

**CHARACTERISTICS OF ISOTOPE - DEPLETED PRODUCT**  
**ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗОТОПНО - ОБЕДНЕННОГО ПРОДУКТА**

1. **Weight of Isotope - Depleted Product**  $GeO_2$   
Вес изотопно - обедненного продукта

Compound weight: 9987.946 g.  
Массовый вес: г.

2. **Isotopic content**  $Ge$   
Изотопный состав

Isotopes Изотопы	70	72	73	74	76
Content (atomic percent) Содержание (атомные проценты)	22.21	29.98	8.43	38.87	0.51

3. **Chemical admixtures**  $GeO_2$   
Химические примеси

Elements Элементы	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	Sr	Zn
Abundance (parts per million, ppm) Содержание (частей на миллион, ppm)	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	20	<10	<10

4. **Remark:** Weight percent of Germanium Dioxide in material 99.9840 %  
**Примечание:** Содержание диоксида германия в веществе  
Non - corrosive/Radiologically safe  
Не коррозионно-активный/Не радиоактивный

Date: 17.04.2009 JSC "PA ECP" Deputy Director for Quality  
Дата: 17.04.2009 ОАО "ПО ЭХЗ" Заместитель директора по качеству

\* - see page 2  
\* - смотри лист 2



JSC "PA "Electrochemical plant", The First Promyshlennaya str., 1, 663690, Zelenogorsk, Krasnoyarsk region, Russia  
ОАО "ПО "Электрохимический завод" 663690, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная, д. 1, Красноярский край, Россия  
tel: (+7 39169) 3-38-46, fax: (+7 39169) 9-42-43, e-mail: market@ecp.kts.ru, http://www.ecp.ru

**ORIGINAL**

weight

isotopic composition

impurities

# analysis



## weights:

Table 3: Summary of material withdrawn and sample weights in units of [g].

package	sample nr.	weight diff.	A	B	C	D	sum
2280;3/8	1	3,3	1,1	1,3	1,8	2,1	6,2
2280;7/8	2	4,8	1,7	1,7	2,2	1,9	7,5
2234;4/4	3	12,0	2,6	2,3	2,3	3,3	10,5
1745;1/1	4	8,1	1,5	1,9	2,2	2,4	8,0
2233;4/9	5	8,9	1,7	1,2	1,2	2,3	6,5
2233;6/9	6	3,9	0,6	1,1	1,0	1,0	3,8
2285;2/10	7	8,3	1,8	2,0	2,2	2,4	8,5
2285;6/10	8	20,5	1,7	1,2	1,9	1,8	6,6
1943;3/3	9	8,8	1,9	1,6	2,1	2,0	7,7
total		78,6	14,8	14,4	16,9	19,2	65,2

$$34000 - 79 = 33921 \text{ g}$$

arriving @ PPM 33850 g

Different scales, summing, priority : cleanness

# analysis



## Analysis results

	Lot1943 3/3		Lot1745 1/1		Lot2233 4/9		Lot2233 6/9		Lot2280 3/10	
	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%
<sup>70</sup> Ge/Tot	20.35	0.13	20.30	0.24	20.42	0.24	20.39	0.37	20.38	0.05
<sup>72</sup> Ge/Tot	30.30	0.07	30.44	0.11	30.35	0.02	30.41	0.22	30.41	0.10
<sup>73</sup> Ge/Tot	8.72	0.11	8.83	0.26	8.82	0.28	8.82	0.23	8.79	0.11
<sup>74</sup> Ge/Tot	39.97	0.02	39.79	0.20	39.75	0.08	39.71	0.15	39.76	0.07
<sup>76</sup> Ge/Tot	0.66	0.09	0.65	0.34	0.67	0.15	0.67	0.23	0.66	0.26
	Lot2234 4/4		Lot2280 7/10		Lot2285 2/10		Lot2285 6/10			
	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%	[ % ]	RSD%		
<sup>70</sup> Ge/Tot	20.39	0.13	20.39	0.25	20.45	0.32	20.45	0.04		
<sup>72</sup> Ge/Tot	30.43	0.24	30.44	0.06	30.43	0.19	30.36	0.05		
<sup>73</sup> Ge/Tot	8.80	0.11	8.80	0.28	8.81	0.21	8.81	0.08		
<sup>74</sup> Ge/Tot	39.73	0.16	39.72	0.16	39.74	0.19	39.80	0.04		
<sup>76</sup> Ge/Tot	0.65	0.55	0.65	0.16	0.58	0.12	0.57	0.31		

S. Nisi, LNGS  
 V. Karandashev, RAS  
 P. Vermaerke, Mol  
 (G. Meierhofer)

Sample/Isotope	70	72	73	74	76
Lot1745 P1/1; Abundance,%	22,75 ± 0,06	30,05 ± 0,08	8,30 ± 0,03	38,30 ± 0,09	0,60 ± 0,01
Lot1943 P3/3; Abundance,%	22,75 ± 0,06	30,07 ± 0,08	8,25 ± 0,03	38,35 ± 0,09	0,59 ± 0,01
Lot2233 P4/9; Abundance,%	22,74 ± 0,06	30,03 ± 0,08	8,33 ± 0,03	38,32 ± 0,09	0,59 ± 0,01
Lot2233 P6/9; Abundance,%	22,73 ± 0,06	30,04 ± 0,08	8,33 ± 0,03	38,27 ± 0,09	0,59 ± 0,01
Lot2234 P4/4; Abundance,%	22,77 ± 0,06	30,06 ± 0,08	8,32 ± 0,03	38,27 ± 0,09	0,60 ± 0,01
Lot2280 P3/10; Abundance,%	22,75 ± 0,06	30,05 ± 0,08	8,26 ± 0,03	38,32 ± 0,09	0,59 ± 0,01
Lot2280 P7/10; Abundance,%	22,78 ± 0,06	30,04 ± 0,08	8,31 ± 0,03	38,33 ± 0,09	0,59 ± 0,01
Lot2283 P2/10; Abundance,%	22,73 ± 0,06	30,03 ± 0,08	8,30 ± 0,03	38,32 ± 0,09	0,60 ± 0,01
Lot2283 P6/10; Abundance,%	22,72 ± 0,06	30,06 ± 0,08	8,29 ± 0,03	38,33 ± 0,09	0,60 ± 0,01

Table 4: results using the k0-NAA approach- \* refers to an estimated value based upon the assumption that these isotopes are "enriched" proportionally in the same extent as the Ge-76 is depleted. In the absolute approach a relative expanded uncertainty of about 1.32 % has to be taken into account, meaning e.g. a result of <sup>76</sup>Ge of (0.501 ± 0.007) %

Sample	1745 P1/1	1943 P3/3	2233 P4/9	2233 P6/9	2234 P4/4	2280 P3/10	2280 P7/10	2285 P2/10	2285 P6/10
$\theta_{76}/\theta_{74}$	0.01479	0.01435	0.01456	0.01491	0.01426	0.01493	0.01470	0.01264	0.01300
<sup>70</sup> Ge	21.98	21.99	21.98	21.98	21.99	21.98	21.98	22.00	22.00
<sup>72</sup> Ge	29.46	29.46	29.46	29.46	29.46	29.45	29.46	29.48	29.48
<sup>73</sup> Ge	8.37	8.37	8.37	8.37	8.37	8.37	8.37	8.38	8.38
<sup>74</sup> Ge	39.61	39.61	39.61	39.60	39.61	39.60	39.61	39.64	39.63
<sup>76</sup> Ge	0.585	0.588	0.577	0.590	0.565	0.591	0.582	0.501	0.515

# analysis



Isotopic composition has been measured by method of surface ionization with SECTOR-54 mass-spectrometer.

previous

	Ge1a, %	Ge1b, %	Ge2b, %	Ge3b, %	Ge4b, %	Ge n., %.
<b>70</b>	22.8	22.7	22.8	22.8	22.8	21.2
<b>72</b>	30.1	30.0	30.00	30.00	30.00	27.8
<b>73</b>	8.32	8.30	8.33	8.33	8.32	7.75
<b>74</b>	38.2	38.4	38.3	38.3	38.3	35.9
<b>76</b>	0.59	0.60	0.59	0.59	0.60	7.35

Sample **Ge1a** and **Ge1b** are depleted  $\text{GeO}_2$ ;

Sample **Ge2b - Ge4b** are depleted Ge metal (regulus after reduction at PPM Pure Metals);

Table 4: Averaged results on the isotopic composition of the depleted  $\text{GeO}_2$  samples. Individual results are compiled in Tables 5 – 7

new

Ge-isotope	70	72	73	74	76
	averaged over all samples				
Certificate	21.50	29.90	8.45	38.92	0.57
LNGS 2	20.40	30.39	8.80	39.77	0.64
Moscow	22.74	30.05	8.30	38.42	0.60
Geel INAA	22.44	29.65	8.32	39.05	0.54
Geel k0-NAA	22.44	29.65	8.32	39.06	0.53
Tübingen	22.66	29.56	8.35	38.85	0.–
total avara	22.03	29.87	8.42	39.02	0.58
previous	<b>22.8</b>	<b>30.1</b>	<b>8.31</b>	<b>38.3</b>	<b>0.60</b>

# zone refinement



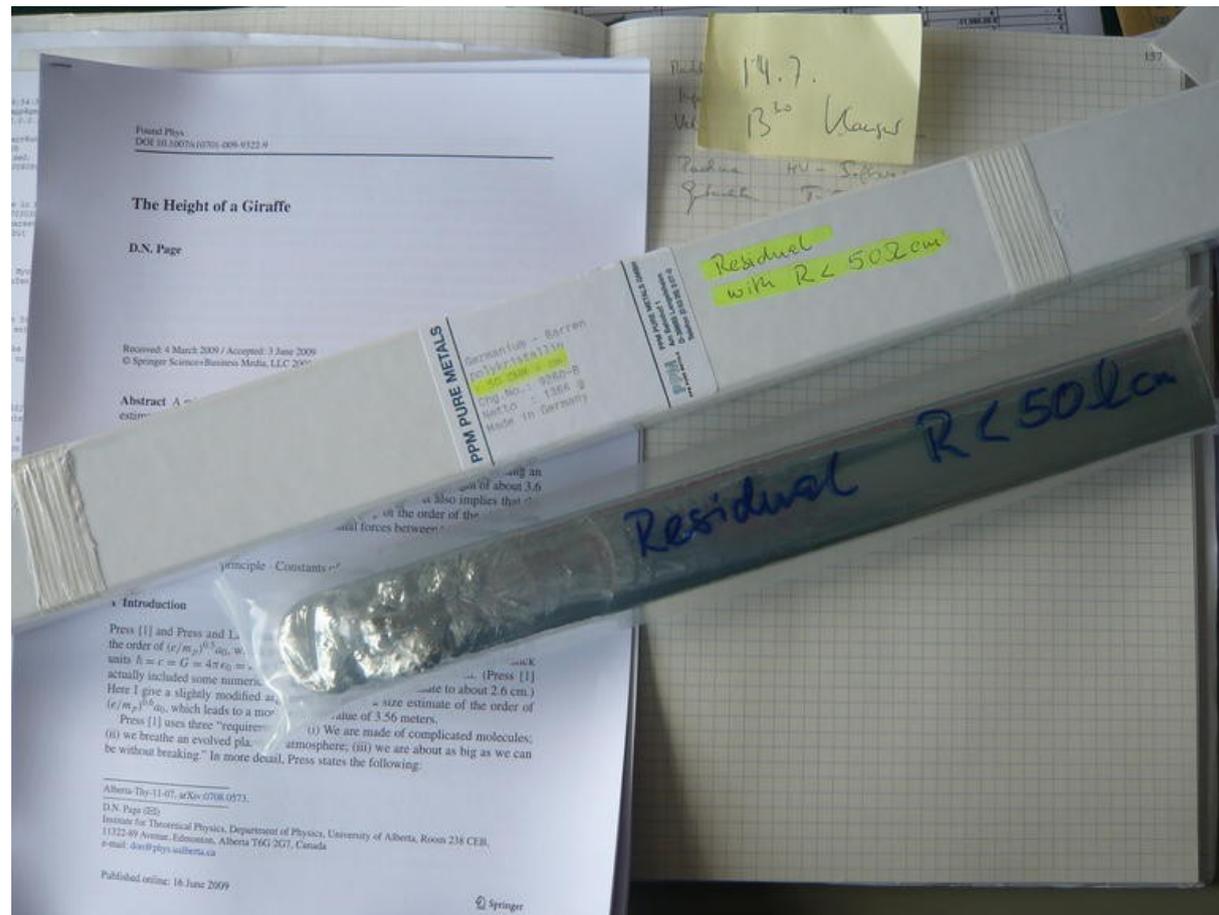
**PPM**  
PPM PURE METALS  
RECYLEX - GROUP

23.6.2009  
man. by Stefan Schöner

1/1

Chg.Nr.	Reduktion Nr.	>50Ωcm
9203	15/1 + 16/1	1307 g
9204	17/1 + 18/1	1265 g
9205	15/2 + 16/2	1347 g
9206	17/2 + 18/2	1322 g
9211	15/3 + 16/3	1313 g
9212	17/3 + 18/3	1265 g
9213	15/4 + 16/4	1213 g
9214	17/4 + 18/4	1292 g
<b>Σ</b>		<b>10324 g</b>

number on box  
↓  
1317g (1)  
1275g (2)  
1358g (3)  
1331g (4)  
1322g (5)  
1275g (6)  
1223g (7)  
1301g (8)  
↑  
measured with PE bag



# summary

---



- INR provided good contact to ECP
- visit and personal contacts of actual buyer was very useful for reduction of bureaucratic misunderstandings, preparation of custom papers & custom exemption
- Checking of weights, isotopic composition and impurities within
- 7 days for payment was very tight
- consistent results
- larger variation for impurities

# summary

---



GERDA Scientific / Technical Report: **GSTR-09-003**

June 22, 2009

## Procurement and analysis of depleted $\text{GeO}_2$ (batch-II) and reduction at PPM

P. Grabmayr<sup>a</sup>, L. Bezrukov<sup>c</sup>, K. Freund<sup>a</sup>, M. Hult<sup>e</sup>, J. Jochum<sup>a</sup>, V. Karandashev<sup>d</sup>, M. Knapp<sup>a</sup>, V. Kornoukhov<sup>c</sup>, G. Meierhofer<sup>a</sup>, S. Nisi<sup>b</sup>, F. Ritter<sup>a</sup>, C. Sailer<sup>a</sup>, L. Verheyen<sup>f</sup>, and P. Vermaerke<sup>f</sup>