

Resonante Lasermassenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen

K. Blaum, B.A. Bushaw†, S. Diel, Ch. Geppert, A. Kuschnick, P. Müller, W. Nörtershäuser†, U. Ott‡, A. Schmitt, N. Trautmann*, K. Wendt

Institut für Physik, *Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

‡ MPI Chemie, Abteilung Kosmochemie, Mainz

† Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, USA

Durch Kombination der Diodenlaser-Resonanzionisations-Spektroskopie mit einem konventionellen Quadrupol-Massenspektrometer wurde für Calcium ein spurenanalytisches Bestimmungsverfahren entwickelt, das nahezu vollständige Isobarenunterdrückung, extrem hohe Isotopenselektivität und gute Effizienz gewährleistet [1,2]. Dieses Verfahren wird zur Zeit auf das Element Gadolinium für Isotopenhäufigkeitsanalysen ausgeweitet.

Primäre Zielsetzung der selektiven Ultraspurenbestimmung beim Gadolinium ist die Bestimmung des $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ -Isotopenverhältnisses in primordialem Sternstaub, um aufgrund von auftretenden Isotopenhäufigkeits-Anomalien Aussagen über Sternentstehungsmechanismen machen zu können. Die wesentlichen experimentellen Anforderungen an das Projekt lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei einer Atomzahl von etwa 7×10^7 Atomen ^{152}Gd in einer Probe muß um eine Genauigkeit im Isotopenverhältnis im Bereich von wenigen Prozent zu erzielen eine *Gesamteffizienz* von mindestens 10^{-5} erreicht werden.
- Das Isobarenverhältnis $^{152}\text{Sm}/^{152}\text{Gd}$ kann einen Wert von etwa 10^3 erreichen, was die erforderliche *Isobarenselektivität* von $> 10^7$ festlegt.
- Das eingesetzte massenspektrometrische Nachweisverfahren muß eine *Isotopenselektivität* von $> 10^5$ gewährleisten. Darüber hinaus muß das Untergrundverhalten von direkt eingebrachten Meteoritenproben experimentell untersucht werden.

Wie die in Abb. 1 dargestellten experimentellen Ergebnisse und Ionenflugbahnsimulationsrechnungen verdeutlichen, wird die geforderte Isotopenselektivität bereits durch die Selektivität des Massentrennungsschrittes (Nachbarmassenunterdrückung) erfüllt, und stellt somit für das Gesamtsystem keinerlei Probleme dar.

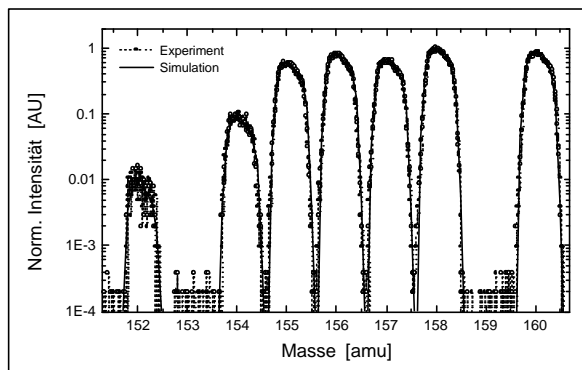


Abb. 1: Gemessenes (Punkte) und simuliertes (Linie) Massenspektrum von Gadolinium zur Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung mit dem Quadrupolmassenspektrometer.

Um die notwendigen hohen Nachweiseffizienzen und Isobarenselektivitäten in der optischen Anregung und Ionisation zu gewährleisten, waren zahlreiche spektroskopische Voruntersuchungen zum Auffinden einer geeigneten Anregungsleiter notwendig [3]. Als ideales und mit einem Diodenlasersystem sehr leicht zu realisierendes Anregungsschemata erwies sich: $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2 \ ^9\text{D}_6 \rightarrow 6s 6p \ ^9\text{F}_7 \rightarrow \ ^9\text{D}_6 \rightarrow \text{Gd}^+$ mit Wellenlängen von 422,7 nm, 790,6 nm und 859,2 nm. Für alle Übergänge wurden die Isotopieverschiebungen erstmalig sowie die Hyperfeinstrukturparameter mit verbesserter Genauigkeit vermessen [4]. Ein typisches Spektrum für die Bestimmung der Isotopieverschiebung im ersten Anregungsschritt zeigt Abb. 2.

Besonders interessant bei diesen Messungen war das Auffinden starker Autoionisierender (AI) Zustände mit Überhöhungen der Ionisationseffizienz von bis zu fünf Größenordnungen gegenüber der Ionisation ins Kontinuum. Mittels der stärksten AI-Resonanz wurden an synthetischen Proben Nachweiseffizienzen von 3×10^{-5} , Isotopenselektivitäten von größer 1×10^{-7} und reproduzierbar Genauigkeiten von $\sim 1\text{-}2\%$ für Isotopenverhältnismessungen demonstriert.

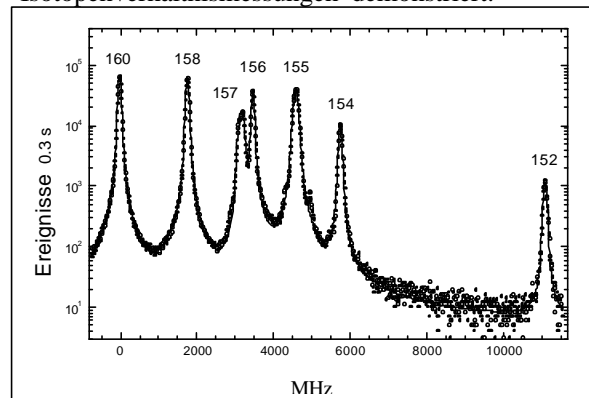


Abb. 2: Spektrum des $6s^2 \ ^9\text{D}_6 \rightarrow 6s6p \ ^9\text{F}_7 \rightarrow \text{Gd}^+$ Übergangs (422,7 nm) für alle stabilen Gd-Isotope.

Referenzen:

- [1] K. Wendt, K. Blaum, B.A. Bushaw, F. Juston, W. Nörtershäuser, N. Trautmann, B. Wiche, Fresenius J. Anal. Chem. **359**, 361 (1997).
- [2] K. Blaum, B.A. Bushaw, Ch. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, E.W. Otten, A. Schmitt, N. Trautmann, K. Wendt, Int. J. Mass Spec. Ion Process., **181**, 67 (1998).
- [3] K. Blaum, B.A. Bushaw, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, A. Schmitt, N. Trautmann, K. Wendt, RIS 98, AIP Conference Proceedings, **454**, 275 (1998).
- [4] K. Blaum, B.A. Bushaw, Ch. Geppert, S. Diel, A. Kuschnick, P. Müller, W. Nörtershäuser, A. Schmitt, K. Wendt, EPJD (2000), in print.