

# Ultrapurennachweis von Plutoniumisotopen mit In-Source-Resonanzionisations-Massenspektrometrie\*

N. Stöbener<sup>1</sup>, S. Raeder<sup>2</sup>, A. Hakimi<sup>3</sup>, M. Franzmann<sup>3</sup>, N. Trautmann<sup>1</sup>, T. Reich<sup>1</sup>, K. Wendt<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz;

<sup>2</sup>TRIUMF, Vancouver, BC, Canada;

<sup>3</sup>Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Für den Nachweis des radiotoxischen Elements Plutonium werden hochempfindliche und selektive Verfahren benötigt. Massenspektrometrischen Methoden kommt dabei eine besondere Bedeutung zu, da ihre Empfindlichkeit nicht durch die lange Halbwertszeit einiger Isotope (<sup>239</sup>Pu,  $t_{1/2} = 2,4 \times 10^4$  a, <sup>242</sup>Pu,  $t_{1/2} = 3,8 \times 10^5$  a) limitiert ist. Neben etablierten Verfahren wird die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) seit vielen Jahren erfolgreich für den Ultrapurennachweis von Pu-Isotopen in verschiedenen Matrices eingesetzt. Bei RIMS werden die Pu-Atome mit Laserstrahlung in mehreren Schritten resonant angeregt, ionisiert und die Laserionen anschließend massenspektrometrisch nachgewiesen. Da die Wellenlängen der Laserstrahlen genau auf die optischen Übergänge von Pu abgestimmt sind, verläuft die Ionisation elementselektiv. Isobare Interferenzen wie <sup>238</sup>U<sup>1</sup>H ( $m/z = 239$ ) werden so unterdrückt. Mit der im Institut für Kernchemie aufgebauten Apparatur wird für Pu eine Nachweisgrenze (LOD) von  $1 \times 10^6$  Atomen erreicht. Das Pu wird hier von einem heißen Filament abgedampft. Elektroden auf negativem und positivem Potential unterdrücken vom Filament emittierte Elektronen bzw. oberflächenionisierte Ionen (s. Abb. 1a), wodurch quasi untergrundfreie Massenspektren erhalten werden. Die Untergrundunterdrückung erfordert jedoch eine rechtwinklige Überlagerung von Atomstrahl und gepulster Laserstrahlung, was zu einer relativ niedrigen Ionisationseffizienz von etwa  $10^{-5}$  führt.

Eine deutliche Steigerung der Effizienz in den Promille- bis Prozentbereich kann durch In-Source-Ionisation erreicht werden, wie in Abb. 1b skizziert. Hier wird die Probenlösung auf Titanfolie eingetrocknet und in einem Graphitröhrchen auf Temperaturen zwischen 1100 und 1500 °C gebracht. Die Laserstrahlung wird im Graphitröhrchen mit dem Atomstrahl überlagert. Durch Stöße zwischen den abgedampften Pu-Atomen und der Wand des Röhrchens wird die Verweilzeit der Atome in der Wechselwirkungsregion mit der Laserstrahlung erhöht, was zu der hohen Ionisationseffizienz führt.

Die im Institut für Physik aufgebaute In-Source-Apparatur MABU (Mainz Atomic Beam Unit) wurde erstmals zum Nachweis von geringsten Mengen Pu eingesetzt. Zur resonanten Anregung und Ionisation des Elements wurde das in Abb. 1c gezeigte dreistufige Anregungsschema verwendet. Die benötigte Laserstrahlung wurde durch drei Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) bereitgestellt. Zur Erzeugung der kurzwelligen Laserstrahlung von 420,76 nm für den ersten Anregungsschritt

wurde die Strahlung aus einem Ti:Sa-Laser frequenzverdoppelt.

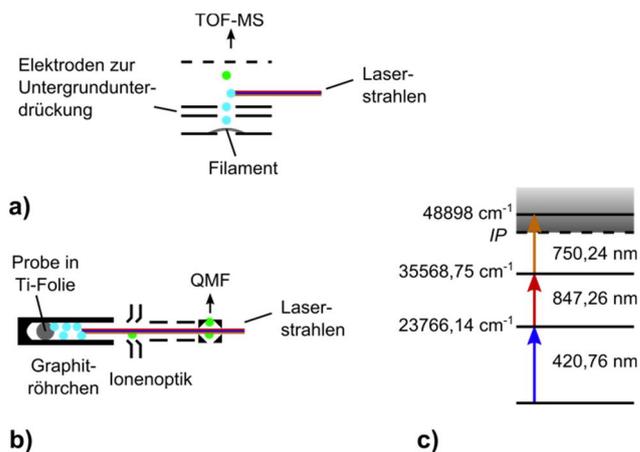


Abb. 1: Aufbau der Ionenquellen von a) Filament-RIMS und b) In-Source-RIMS. Die abgedampften Pu-Atome (blau) werden mit Laserstrahlung resonant ionisiert, die Pu<sup>+</sup>-Laserionen (grün) in Flugzeit- (TOF-MS) bzw. Quadrupol- (QMF) Massenseparatoren beschleunigt. c) Anregungsschema für <sup>244</sup>Pu.

Anhand einer Reihe von Proben mit bekannten Mengen zwischen  $10^4$  und  $10^9$  Atomen Pu wurde für die In-Source-RIMS eine mittlere Nachweisgrenze von  $1 \times 10^5$  Atomen für das Element demonstriert. Zur Validierung der Methode wurden die Verhältnisse der in einem Standardreferenzmaterial (NIST SRM996) enthaltenen Pu-Isotope <sup>238-242</sup>Pu zu <sup>244</sup>Pu bestimmt. Die zertifizierten Verhältnisse im Bereich von  $2 \times 10^{-2}$  und  $4 \times 10^{-5}$  konnten bis auf unter 10 % reproduziert werden. Aufgrund der erzielten hervorragenden Empfindlichkeit und guten Präzision bietet sich die In-Source-RIMS auch für die Untersuchung von Umweltproben an. Testmessungen hierzu befinden sich in Vorbereitung.

*Danksagung:* Diese Arbeit wurde unterstützt durch die DFG im Rahmen des GRK 826.

## Literatur

\* S. Raeder et al., Anal. Bioanal. Chem., 404, 2163 (2012)