

Dreistufig resonante Laserionisations-Massenspektrometrie zur Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca

K. Blaum, S. Diel, Ch. Geppert, A. Kuschnick, J. Maul, P. Müller, P. Schumann, N. Trautmann*, K. Wendt
Institut für Physik, *Institut für Kernchemie,
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie kombiniert Laser-Anregung und -ionisation von Atomen mit der Nachbarmassenunterdrückung eines Massenspektrometers zu einem hochselektiven Ultraspurenbestimmungsverfahren [1]. Die Verwendung von schmalbandigen Diodenlasern und einem kommerziellen Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) bietet dabei den Vorteil kompakter Bauweise und begrenzten experimentellen Aufwands. Derzeit wird das Verfahren primär anhand der Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca auf seine Leistungsfähigkeit und Einsetzbarkeit getestet. Die Ausweitung des Verfahrens auch auf Spurenisotope anderer Elemente ist vorgesehen. Entwicklungsstand und erste Anwendungen des Verfahrens werden vorgestellt.

Für verschiedenste Anwendungen muß das Isotop ^{41}Ca in Häufigkeiten von 10^{-8} bis hinab zu 10^{-15} relativ zum häufigsten Nachbarisotop ^{40}Ca nachgewiesen werden. Dazu sind Isotopenselektivitäten von 10^{15} bei einer Nachweiseffizienz des Gesamtsystems von etwa 10^{-4} nötig. Die Verwendung mehrstufig resonanter Anregungen mit schmalbandigen Lasern führt bei typischen Linienbreiten von weniger als 10 MHz bereits in der optischen Anregung zu einer extrem hohen Isotopenselektivität. Zusätzlich wird eine starke Unterdrückung von Isobarenkontaminationen der Ca-Isotope, wie etwa $^{40,41}\text{K}$ und $^{46,48}\text{Ti}$, erreicht. Zur Bestimmung der Spezifikationen des Systems wurden Untersuchungen mit dreistufiger resonanter Anregung und nachfolgender unselektiver Ionisation durchgeführt. Die Anregung der Calcium-Isotope in einem kollimierten Atomstrahl geschieht über das Schema: $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s4d\ ^1D_2 \rightarrow 4snf\ ^1F_3$ ($n=15$ oder 17). Das für den ersten Schritt verwendete blaue Laserlicht (422 nm) wird durch Frequenzverdopplung von Diodenlaserlicht, die resonanten Übergänge für den zweiten und dritten Schritt im nahen Infrarot werden direkt durch kommerzielle Diodenlaser induziert. Ionisiert werden die Rydberg-Atome durch einen leistungsstarken CO_2 -Laser bei $10,6\ \mu\text{m}$. Experimentell wird in diesem Prozess eine rein optische Selektivität von $>10^9$ erreicht [2].

Durch eine Ionenoptik werden die derart erzeugten Photoionen in das QMS fokussiert, wo sie nach ihrem m/z -Verhältnis getrennt und in einem Channeltron-Detektor nachgewiesen werden. Zur Nachbarmassenunterdrückung und zu den Peakformen des QMS wurden theoretische Vorhersagen und Simulationsrechnungen erstellt, die in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment stehen. Erreichte Nachbarmassenunterdrückungen des QMS liegen im Bereich des Calciums bei etwa 10^8 [3,4]. Damit konnte bei einer Gesamteffizienz des Nachweissystems von $>10^{-5}$ eine Selektivität von 10^{13} demonstriert werden [5]. Limitiert werden diese

Spezifikationen derzeit durch den Untergrund neutraler Atome, der durch Umbau des QMS-Aufbaus in naher Zukunft reduziert werden soll.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt stehen als Anwendungen biomedizinische Isotopentracer-Studien und der Ultraspurennachweis des Isotops ^{41}Ca im Mittelpunkt des Interesses.

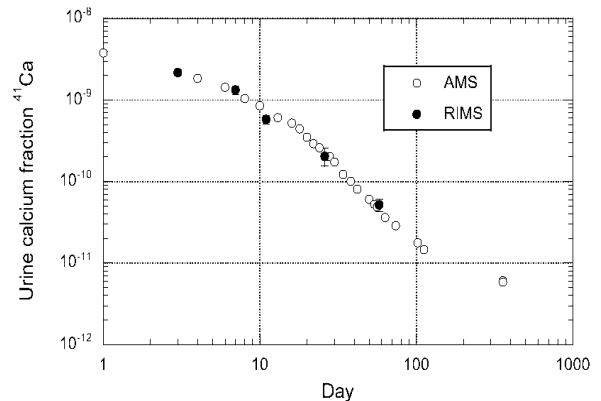


Abb.1: ^{41}Ca -Gehalt in Urin-Proben in Abhängigkeit von der Zeit, dargestellt in doppelt-logarithmischem Maßstab. Offene Kreise sind AMS-Vergleichsmessungen [6]. Die schwarzen Punkte sind die Ergebnisse der RIMS-Messungen

Im Rahmen des „Fifth Framework“-Projekts der Europäischen Union wird die Verwendung von ^{41}Ca -Tracer zur Osteoporose-Untersuchung und Prävention vorbereitet. Dabei wird nach Gabe von ^{41}Ca -Tracer die Ausscheidung im Urin in Abhängigkeit verschiedener medizinischer Therapien und ernährungswissenschaftlicher Studien beobachtet. Erste Demonstrationsmessungen wurden an biomedizinischen Urin-Proben durchgeführt. Sie sind in Abb. 1 im Vergleich zu der bisher verwendeten Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) dargestellt [6]. Das Diagramm zeigt das Abklingen des $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Verhältnisses im Urin einer Testperson. Die Resultate der AMS und des kompakten RIMS-Aufbaus sind in sehr guter Übereinstimmung.

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] W. Nörtershäuser, B.A. Bushaw, P. Müller, K. Wendt, Applied Optics **30**, 5590 (2000)
- [3] 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).
- [4] K. Blaum, Ch. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, K. Wendt, B.A. Bushaw, Int. J. Mass Spec. Ion Process., **202**, 81 (2000).
- [5] P. Müller, B.A. Bushaw, K. Blaum, S. Diel, Ch. Geppert, A. Nähler, N. Trautmann, K. Wendt, Fresenius J. Anal. Chem., in press
- [6] S.P.H.T. Freeman, B. Beck, J. Bierman, M. Caffee, R. Heaney, L. Holloway, R. Marcus, J. Southon, J. Vogel, Nucl. Instr. Meth. B, **172**, 930 (2000)