

Spektroskopische und analytische Studien an Gadolinium mittels hochauflösender Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie

K. Blaum, B.A. Bushaw[†], S. Diel, Ch. Geppert, J. Maul, P. Müller, U. Ott[‡], W. Schreiber[#], N. Trautmann*, K. Wendt

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

[#] Universitätsklinik Mainz, Klinik für Radiologie, Mainz

[‡] MPI für Chemie, Abteilung Kosmochemie, Mainz

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

Hochauflösende Laserresonanzionisations-Massenspektrometrie zeichnet sich durch nahezu vollständige Isobarenunterdrückung, sehr hohe Isotopenselektivität und gute Effizienz aus [1]. Das Verfahren wurde zur Detektion des Ultrapurenisotops ⁴¹Ca genutzt, gegenwärtige Anwendungen beim Gadolinium betreffen sowohl atomspektroskopische als auch analytische Messungen. Das Verfahren kombiniert dabei eine dreistufige optische Anregung in autoionisierende Zustände mittels kontinuierlicher Diodenlaser mit einem Quadrupolmassenspektrometer und nachfolgender Ionenzählung.

Die optische Anregung erfolgt entlang des Pfades $[Xe] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s 6p \ ^9F_7 \rightarrow 6s 8s \ ^9D_6 \rightarrow AI(J=7). 6s 6p \ ^9F_7$. Für den dritten Anregungsschritt wurde eine starke autoionisierende Resonanz mit $J=7$ gefunden, deren Ionisationswirkungsquerschnitt etwa fünf Größenordnungen über dem eines nichtresonanten Kontinuumübergangs liegt. Dazu wurde ein weiter Bereich des Spektrums autoionisierender Zustände von Gd am Pacific North West Laboratory (PNNL) mit hoher Auflösung aufgenommen. Aufgrund der extrem kleinen Linienbreite von etwa 20 MHz der autoionisierenden Resonanz war eine Untersuchung der Isotopieverschiebung im Ionisationsschritt wichtig. Zusätzlich konnte durch Hyperfeinzustandsselektion eine Zuordnung von J -Werten für eine Vielzahl autoionisierender Zustände durchgeführt werden [2].

Für das Verfahren konnte anhand synthetischer Proben eine Isobareselektivität von über 10^8 und eine Gesamtnachweissensitivität von 3×10^{-5} unter Verwendung von Titan zur Reduktion von Gd-oxid demonstriert werden, so daß man eine Nachweisgrenze von 10^9 Gd-Atomen, entsprechend 1 pg Gd, erzielt. Das Verfahren erwies sich dabei über mehr als sechs Größenordnungen von 10^{10} bis 10^{16} eingesetzten Gd-Atomen als linear und reproduzierbar.

In ersten analytischen Untersuchungen mit biomedizinischer Zielsetzung wurde der Gd-Gesamtgehalt in Gewebeproben einer Nacktmaus bestimmt, der das Magnetopharmakum Gd-DTPA injiziert wurde. Aufgrund der starken paramagnetischen Eigenschaften des Gd stellt Gd-DTPA das gängigste Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie (MRT) dar. Zur

Erstellung einer eindeutigen Zuordnung zwischen Kontrastmittelkonzentration und MRT-Signal wird eine orts aufgelöste Bestimmung des Gd-Gehalts in verschiedenen Gewebeproben benötigt. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wurden dazu 16 verschiedene Proben aus Tumor und gesundem Gewebe von jeweils etwa 50 mg mit der Lasermassenspektrometrie mehrmals vermessen. Die Gehalte der Mehrfachbestimmung waren in guter Übereinstimmung; sie liegen für unterschiedliche Gewebe im Bereich von 10^{12} bis 10^{15} Atomen Gd [3].

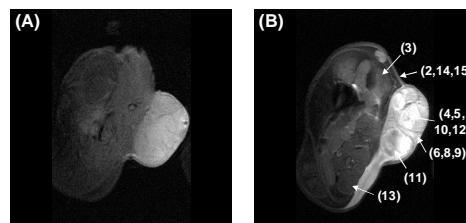


Abbildung 1: Kernspintomografische Schnitte durch eine Maus, links ohne, rechts mit Kontrastmittel. Die Stellen der Probenahme sind eingezeichnet.

Weiterführend sind kosmochemische Studien von Isotopenhäufigkeitsanomalien beim ¹⁵²Gd/¹⁵⁴Gd in präsolaren Meteoriteneinschlüssen vorgesehen, aus denen man Rückschlüsse über die Temperatur bei der Entstehung beider Isotope aus ¹⁵¹Sm, jeweils über verschiedene s-Prozeß-Pfade, ziehen kann. Da in den Meteoritenproben bei einer Gesamtprobenmenge von etwa 100 µg und bei einem erwarteten prozentualen Gd-Gehalt von ~100 ppb nur etwa 8×10^7 Atome des selteneren Isotops ¹⁵²Gd vorliegen, ist eine Nachweissensitivität von etwa 10^{-4} bei vollständiger Vermeidung von Kontaminationen erforderlich. Zur notwendigen Steigerung der Atomisationseffizienz werden Voruntersuchungen mit verschiedenen Probenträgermaterialien und Reduktionsschichten durchgeführt.

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, W. Nörtershäuser, Phys. Rev. A **62**, 2506 (2000)
- [3] Ch. Geppert, K. Blaum, S. Diel, P. Müller, W.G. Schreiber, K. Wendt, RIS 2000, AIP Conference Proceedings, in press