

⁴¹Ca - Methodenvergleich zwischen hochauflösender resonanter Laserionisations-Massenspektrometrie und Beschleunigermassenspektrometrie

Ch. Geppert, P. Müller, A. Schmitt, P. Schumann, N. Trautmann*, K. Wendt
Institut für Physik, *Institut für Kernchemie,
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ch. Schnabel, H.-A. Synal[§]
ETH, [§]Paul Scherrer Institut
Hönggerberg, Zürich

Zum Ultraspurennachweis seltener Isotope wird in Zusammenarbeit des Instituts für Physik mit dem Institut für Kernchemie die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) eingesetzt. Dabei werden Atome durch Laserlicht mehrerer spektral schmalbandiger Anregungslaser aus dem Grundzustand in einen Rydbergzustand angeregt und von dort ionisiert. Der Schwerpunkt der Arbeiten liegt zum gegenwärtigen Zeitpunkt bei der Ultraspurenbestimmung des Isotops ⁴¹Ca.

Calcium besitzt sechs stabile Isotope im Massenbereich von 40 amu bis 48 amu. Durch Höhenstrahlung wird aus dem häufigsten Isotop, ⁴⁰Ca, das langlebige Radioisotop ⁴¹Ca mit einer Lebensdauer von $1,04 \cdot 10^5$ a gebildet, wobei an der Erdoberfläche ein natürliches Isotopenverhältnis ⁴¹Ca/⁴⁰Ca von nur ca. 10^{-15} erreicht wird. Dieses ist bisher der direkten Bestimmung durch analytische Verfahren nicht zugänglich. Im Bereich der biomedizinischen Forschung sowie im Umfeld kerntechnischer Anlagen ist aber auch die Bestimmung merklich angereicherter Proben mit ⁴¹Ca-Gehalten im Bereich von 10^{-8} und darüber von Bedeutung. Hier bietet sich neben der aufwendigen Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) das kompakte Verfahren der hochauflösenden RIMS an.

Dazu wird das Calcium aus der zu untersuchenden Probe chemisch abgetrennt, in die Nitratform überführt und in einem elektrothermisch geheizten Graphitrohrchen bei bis zu 2000° C verdampft, wobei ein kollimierter Atomstrahl erzeugt wird. Zur resonanten Anregung dieser Atome wird Laserlicht von drei spektral schmalbandigen Diodenlasern mit einer Linienbreite von wenigen MHz eingesetzt. Aufgrund der Isotopieverschiebung von mehreren hundert MHz gibt es nur mit einem Isotop eine Wechselwirkung. Die derart gebildeten Rydberg-Atome werden von einem leistungsstarken CO₂-Laser nichtresonant ionisiert. Dieser Ionisationsprozess liefert eine Isotopenselektivität in der Größenordnung von etwa 10^{10} .

Zur weiteren Trennung der Isotope werden die einfach positiv geladenen Ionen durch eine Ionenoptik in ein kommerzielles Quadrupol-Massenspektrometer fokussiert, dort nach ihrer Masse getrennt und die transmittierten Ionen in einem off-axis Channeltron nachgewiesen. Die dabei erzielte Nachbarmassenunterdrückung konnte experimentell zu 10^8 bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung zu Simulationsrech-

nungen steht. Durch die Kombination von selektiver Photoionisation mit nachfolgender Massenspektrometrie konnte eine Gesamtselektivität von 10^{13} bei einer Effizienz von $>5 \cdot 10^{-5}$ erzielt werden.

Zur Evaluierung des von uns entwickelten RIMS-Verfahrens wurden Proben, bei denen das Isotop ⁴¹Ca durch Spallation von Eisen nach Protonenbeschuss in der Beschleunigeranlage am PSI gebildet worden ist, mit der etablierten AMS-Methode an der ETH Zürich und mit der RIMS in Mainz vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, die Fehler geben die 3-Sigma-Abweichung wieder. In allen Fällen liegt die von der AMS gemessene Konzentration geringfügig unter jener der RIMS, was zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht verstanden ist. Die große Unsicherheit bei der Probe FESF011 hängt mit der Nachweisgrenze zusammen, die nur knapp unter dem gemessenen Proben-Level lag.

Tabelle 1: ⁴¹Ca/⁴⁰Ca-Isotopenverhältnismessungen mittels RIMS an synthetischen Fe(p,X)⁴¹Ca-Proben und die resultierenden Abweichungen zu Messungen mit der AMS an der ETH Zürich.

Probenbezeichnung	⁴¹ Ca/ ⁴⁰ Ca (RIMS)	RIMS / AMS
FESC005	$(2.19 \pm 0.18) \cdot 10^{-10}$	1.027
FESD004	$(1.92 \pm 0.27) \cdot 10^{-10}$	1.044
FESF011	$(0.45 \pm 0.13) \cdot 10^{-11}$	1.236

Im Rahmen eines gemeinsamen Projektes des „Fifth European Framework Program“ werden derzeit zertifizierte ⁴¹Ca-Verdünnungsreihen mit relativen Konzentrationen von 10^{-4} bis 10^{-13} hergestellt. Damit sollen weitere Vergleichsmessungen mit verschiedenen internationalen massenspektrometrischen Einrichtungen durchgeführt und ggf. auftretende Abweichungen zur Verbesserung der RIMS-Methode im Detail untersucht werden.

Für die nähere Zukunft sind außerdem Studien zu einer Adaption der vorhandenen RIMS-Apparatur für den Ultraspurennachweis von Uran-Isotopen in Vorbereitung. Insbesondere das mit einem natürlichen Isotopenanteil von 10^{-11} – 10^{-14} seltene Isotop ²³⁶U ist für Untersuchungen von Uran-Kontaminationen in der Umwelt von großem Interesse, da es ein Indikator für anthropogene Kontamination ist.