

Hochauflösende resonante Laserionisations-Massenspektrometrie zur Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca in biomedizinischen Proben

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

T. Walczyk, E. Denk
Institut für Ernährungswissenschaften,
ETH, Zürich

Die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) kombiniert die isotopenselektive Laseranregung und -ionisation mit kontinuierlichen, spektral schmalbandigen Lasern mit der Nachbarmassenunterdrückung eines Massenspektrometers. Damit wird eine empfindliche Methode für den hochselektiven Ultraspurennachweis seltener Isotope erzielt. Derzeit wird die Methode für analytische Messungen des Isotops ^{41}Ca in biomedizinischen Proben angewendet.

Durch Höhenstrahlung wird aus dem häufigsten Isotop ^{40}Ca das langlebige Radioisotop ^{41}Ca mit einer Halbwertszeit von $1,03 \times 10^5$ a gebildet, wobei an der Erdoberfläche ein natürliches Isotopenverhältnis von nur ca. 10^{-15} erreicht wird. Dieses ist bisher der direkten Bestimmung durch analytische Verfahren nicht zugänglich. In vielen Bereichen tritt aber eine natürliche oder künstlich hervorgerufene Anreicherung des Isotops bis in den Bereich von 10^{-8} auf, deren präzise Bestimmung für unterschiedliche Forschungsgebiete von Interesse ist: diese betreffen die biomedizinische Forschung der Osteoporose-Prävention, Ermittlung der ^{41}Ca -Gehalte bei kerntechnischen Anlagen sowie kosmochemische Untersuchungen an extraterrestrischem Material. Für all diese Studien bietet sich als Alternative zur aufwendigen Beschleunigermassenspektrometrie die hochauflösende RIMS an.

Dazu wird die zu untersuchende Probe direkt oder nach einer chemischen Abtrennung des Calciums in eine Nitrat-Lösung überführt und in einem elektrothermisch geheiztem Graphitröhrchen bei bis zu 2000°C verdampft. Dabei bildet sich ein gut kollimierter Atomstrahl. Zur resonanten Anregung dieser Atome werden drei spektral schmalbandige Diodenlaser eingesetzt, die aufgrund ihrer Linienbreite von wenigen MHz und der beim Ca auftretenden Isotopieverschiebungen von mehreren hundert MHz selektiv nur ein Isotop mehrstufig anregen können. Die derart gebildeten Rydberg-Atome werden von einem leistungsstarken CO_2 -Laser nichtresonant ins Kontinuum ionisiert. Dieser Ionisationsprozess liefert eine Isotopenselektivität in der Größenordnung von 10^{10} .

Zur weiteren Trennung der Isotope werden die derart gebildeten, einfach positiv geladenen Ionen durch eine Ionenoptik in ein kommerzielles Quadrupol-Massenspektrometer fokussiert, dort nach ihrer Masse ge-

trennt und die transmittierten Ionen in einem off-axis Channeltron nachgewiesen. Die dadurch erzielte zusätzliche Nachbarmassenunterdrückung konnte experimentell zu 10^8 bestimmt werden, was in guter Übereinstimmung zu Simulationsrechnungen steht. Durch diese Kombination der selektiven Photoionisation mit nachfolgender Massenspektrometrie konnte eine Gesamtselektivität von $>10^{13}$ bei einer Effizienz von $>5 \times 10^{-5}$ erzielt werden. Eine weitere Steigerung dieser Spezifikationen wird angestrebt.

Der Einfluss der Ernährung auf die Prävention und Bekämpfung von Osteoporose wird im Rahmen eines „Fifth European Framework Program“ Projekts untersucht. Hierzu wird das Isotop ^{41}Ca als untergrundfreier Tracer Testpersonen verabreicht und dessen in-vivo Kinematik über Ausscheidungsstudien untersucht.

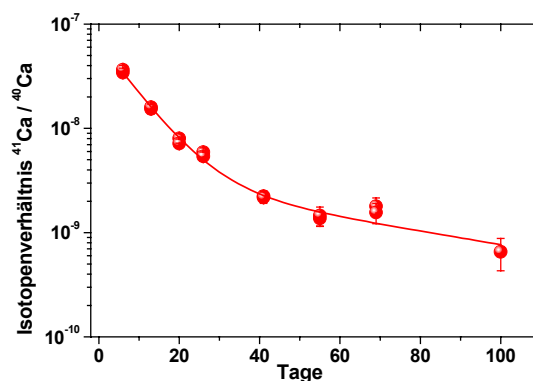


Abb. 1: Zeitlicher Ablauf der Ca-Ausscheidung

Erste Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der ETH Zürich zeigten für eine Probandin einen Verlauf (Abb. 1), der einem exponentiellen Abfall zweiter Stufe entspricht. Derzeit können aufgrund hoher Kalium-Kontaminationen der Urin-Proben Isotopenverhältnisse nur bis in den Bereich von etwa 5×10^{-10} gemessen werden, womit der für Interventionsstudien relevante Bereich nur knapp erreicht werden kann. Für weitere Studien soll mittels modifizierter chemischer Probenvorbereitung die Nachweisgrenze dieser analytischen Proben weiter gesenkt werden.

Eine Adaption der RIMS-Apparatur zum Ultraspurennachweis des seltenen Isotops ^{236}U ist im Aufbau.