IKMz 2010-1 ISSN 0932-7622

INSTITUT FÜR KERNCHEMIE UNIVERSITÄT MAINZ

JAHRESBERICHT 2009

(Juli 2010)



FRITZ-STRASSMANN-WEG 2, D-55128 MAINZ, TELEFON (06131) 3925879, TELEFAX (06131) 3925253

Kernchemie im Internet

Das Institut für Kernchemie der Universität Mainz ist mit einer Homepage im World Wide Web vertreten. Unter der Adresse

http://www.kernchemie.uni-mainz.de

finden Sie aktuelle Informationen zum Institut, seinen Mitarbeitern, den Lehrveranstaltungen und den Forschungsaktivitäten.

Die in diesem Bericht vorgelegten Ergebnisse stammen zum Teil aus noch nicht abgeschlossenen Arbeiten und sind daher als vorläufige Mitteilung zu bewerten.





INSTITUT FÜR KERNCHEMIE UNIVERSITÄT MAINZ

JAHRESBERICHT 2009

Herausgeber: Tobias Reich Mainz, im Juli 2010

Vorwort

Der Jahresbericht 2009, den die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie vorlegen, gibt einen Überblick über die wissenschaftlichen Aktivitäten der Arbeitsgruppen des Instituts und ist in die folgenden Forschungsschwerpunkte gegliedert:

- Kernchemie im Sinne grundlegender Fragestellungen,
- Radiopharmazeutische Chemie und Anwendung radiochemischer Methoden in den Lebenswissenschaften,
- Hochempfindliche und selektive Analytik für umweltrelevante, technische und biologische Probleme.

Die aus den wissenschaftlichen Aktivitäten entstandenen Publikationen und Konferenzbeiträge sind in dem Jahresbericht aufgelistet, ebenso die Dissertationen, Diplomund Staatsexamensarbeiten. Weiterhin beschreibt der Bericht den Status der technischen Einrichtungen des Instituts und gibt einen Überblick über die Beiträge seiner Hochschullehrer und wissenschaftlichen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter in der Lehre und der Weiterbildung.

Wenn man den Bericht zur Hand nimmt, fällt vielleicht zuerst auf dem Titelblatt das neue Äußere des Instituts auf. Im Jahre 2009 wurde die Sanierung der Außenfassade des Institutsgebäudes und der Austausch der über 40 Jahre alten Fenster abgeschlossen, so dass das Institut und der Erweiterungsbau, der 2008 eingeweiht worden war, nun ein architektonisches Ganzes bilden. Auf weitere unübersehbare Zeichen der ständigen Weiterentwicklung des Instituts für Kernchemie in 2009 sei im Folgenden kurz eingegangen.

Mit Dr. Christoph Düllmann (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, Darmstadt) konnte ein würdiger Nachfolger von Prof. Jens Volker Kratz, der am 30.09.2009 pensioniert wurde, für das Gebiet der Chemie der schwersten Elemente gewonnen werden. Die Berufung auf die W3-Professur erfolgte in einem gemeinsamen Verfahren mit der GSI Darmstadt, wo der seit dem 11.02.2010 Berufene gleichzeitig Leitender Wissenschaftler ist. So wie die Regelung der Nachfolge von Prof. Kratz ist für die langfristige Forschungsperspektive des Institut die Etablierung des Helmholtz-Instituts Mainz (HIM) durch die Universität Mainz und die GSI Darmstadt, die innerhalb weniger Monate am 01.07.2009 erfolgte, von größter Wichtigkeit. Die Forschungen zur Stabilität und den Eigenschaften der superschweren Elemente sind eine der Säulen des HIM, an dem seitens der Universität Mainz die Institute für Physik, Kernphysik und Kernchemie beteiligt sind (siehe auch www.him.uni-mainz.de). Ein vielbeachtetes Ergebnis auf dem Gebiet der superschweren Elemente in 2009 war die Synthese und der Nachweis des Elements 114, die einer internationalen Gruppe von Kernchemikern und Kernphysikern aus elf Instituten, darunter auch unseres Instituts, erstmals an der GSI Darmstadt gelang. Diese Experimente bestätigten und erweiterten nicht nur die am Kernforschungszentrum in Dubna zum Element 114 gewonnen Ergebnisse, sondern zeigten auch die vielfältigen Möglichkeiten für weitergehende und detaillierte Studien der chemischen und physikalischen Eigenschaften superschwerer Elemente an dem neuen gasgefüllten Separator TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus). Die Physik und Chemie der superschweren Elemente sowie neue technische Entwicklungen waren Gegenstand des von Prof. J.V. Kratz organisierten 7th Workshop on the Chemistry of the Heaviest Elements, der vom 11.-13.10.2009 in Mainz stattfand und an dem 46 Wissenschaftler aus 10 Ländern teilnahmen.

Vom 29.09. bis 02.10.2009 wurde das Young Researchers NCT Meeting vom Institut für Kernchemie zusammen mit der Abteilung für Transplantationschirurgie sowie den Klinik und Poliklinik für Radioonkologie und Strahlentherapie an der Universitätsmedizin ausgerichtet. Die Schirmherrschaft für diese Tagung lag bei der Staatsministerin für Bildung, Wissenschaft, Jugend und Kultur des Landes Rheinland-Pfalz, Frau Doris Ahnen. Insgesamt haben 65 Teilnehmer aus 17 Ländern an der Konferenz teilgenommen. Die Teilnehmer waren Diplomanden, Doktoranden und Post-Docs, welche ihre Ergebnisse in Vorträgen und Postern präsentierten und diskutierten. Zusätzlich wurden Fachvorträge aus verschiedenen Forschungsbereichen der Borneutroneneinfangtherapie (BNCT) von anerkannten Experten gehalten.

Große Fortschritte gab es in 2009 auch bei dem Aufbau der Massenspektrometrie- und Laserspektroskopieapparatur TRIGA-SPEC sowie der Quelle für ultrakalte Neutronen (UCN) am Forschungsreaktor TRIGA Mainz. Es erfolgten erste offline Massenmessungen an stabilen Isotopen sowie die Tests der Strahlstrecke für die kollineare Laserspektroskopie und des Gasjets für den Transport der Spaltprodukte aus der Targetkammer.

In 2009 konnte die Berufungskommission für die W1-Professur Radiopharmazeutische Chemie ihre Tätigkeit erfolgreich beenden. Dr. Tobias Roß (ETH Zürich) hat die Juniorprofessur am 02.02.2010 angetreten. Die am Institut angesiedelte W3-Professur für die Physik der schwersten Elemente wurde in einem gemeinsamen Verfahren von Universität Mainz und GSI Darmstadt am 26.11.2009 ausgeschrieben.

Prof. Tobias Reich wurde zum Mitglied des Scientific Advisory Committee des europäischen Network of Excellence ACTINET-13 gewählt sowie zum Mitglied des Proposal Review Committee der Diamond Light Source in Großbritannien ernannt.

Prof. Frank Rösch wurde 2009 in das International Advisory Board von Radiochimica Acta berufen und zum Vize-Chair der europäischen COST-Action D38 "Metal-based systems for molecular imaging applications" gewählt. Weiterhin wurde er zum Vertreter des Fachbereichs 09 der Universität Mainz im Naturwissenschaftlich-Medizinischen Forschungszentrum gewählt.

Für seine am 14.05.2009 mit Auszeichnung bestandene Promotion zum Thema "On the development of novel cocaine-analogues for in vivo imaging of the dopamine transporter status" erhielt Dr. Patrick Riß den Forschungsförderpreis der Freunde der Universität Mainz e. V. sowie den Promotionspreis der Fachgruppe Nuklearchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker.

Die Arbeiten des Instituts wurden wiederum vielfältig finanziell gefördert. Besonderer Dank für die Förderung gilt dem Land Rheinland-Pfalz über die Johannes Gutenberg-Universität Mainz, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, dem GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, der Europäischen Gemeinschaft, der Carl-Zeiss-Stiftung, der Boehringer-Ingelheim-Stiftung sowie anderen Organisationen. Herzlicher Dank gilt auch den Gästen sowie Kolleginnen und Kollegen aus dem In- und Ausland, die 2009 im Institut weilten und ihre Kenntnisse und Erfahrungen mit uns teilten.

Mainz, 23. Juli 2010

T. Reich

Wissenschaftliche Mitarbeiter

Amayri	S.	Jahn	M.	Nörtershäuser	W.
Beyerlein	F.	Keller	Η.	Piel	М.
Buda	R. A.	Kratz	J. V.	Plonka-Spehr	Ch
Denschlag	J.O.	(pensioniert)		Reich	Т.
(pensioniert)		Kratz	KL.	Rösch	F.
Eberhardt	K.	(pensioniert)		Trautmann	N.
Geppert	Ch.	Neugart		(pensioniert)	
Hampel	G.	(pensioniert)	R.	Ŵiehl	N.
Herrmann	G.	Novotny	Ch.		
(emeritiert)					

Diplomanden, Doktoranden und Staatsexamenskandidaten

Andjelkovic	Ζ.	Krämer	J.	Scheid	N.
Betzel	Т.	Kraft	Α.	Schieferstein	Н.
Biegi	C.	Kramer	V.	Schönberger	M.
Botermann	В.	Krieger	Α.	Schütz	Ch.
Burchhardt	C.	Lang	Т.	Seemann	J.
Capito	Т.	Lauer	Т.	Sieber	В.
Cazan	R.M.	Lochmann	M.	Smorra	Ch.
Eibach	М.	Loktionova	Ν.	Stöbener	N.
Eppard	E.	Meister	M.	Tiedemann	D.
Even	J.	Moderegger	D.	Vogtländer	L.
Fellner	М.	Nagel	V.	Wendt	S.
Fröhlich	D.	Niewisch	L.	Werner	St.
Gromm	E.	Ölcer	Α.	Wunderlich	Т.
Hammen	M.	Radchenko	V.	Zakova	M.
Herth	M.	Reichert	Ρ.	Zenner	J.
Heß	Т.	Riß	Ρ.	Zimny	M.
Hild	D.	Rossi	D.		
Kaplan	U.				

Angestellte

Breuel	J.	Kling	Н. О.	Sach-Muth	Ρ.
Drebert	J.	Krille	U.	Schmidt	Α.
Gerhardt	Т.	Lehr	G.	Schmidt	HM.
Handwerker	C.	Mendel	М.	Thörle-Pospiech	Ρ.
Heiser	Α.	Müller	J.	Timpe	JP.
Höhnemann	S.	Nähler	Α.	Widera	R.
Hubrath	J.	Onasch	I.	Zauner	S.
Janzen	V.	Peil	Α.		
Jera	R.	Praast	В.		
Keller	Ο.	Runke	J.		

<u>Gäste 2009</u>

Allmeroth, M.	Institut für Organische Chemie, Uni Mainz
Andersen, R.W.	Department of Nuclearmedicine. Aaborg Hospital. Dänemark
Bartl. M.	Metrohm. Hohenstein
Barz. M.	Institut für Organische Chemie. Uni Mainz
Blaum, K.	Max-Planck-Institut, Heidelberg
Böhm, Ch.	Institut für Physik. Mainz
Borisov, Y.	PNPI, Gatchina, Russland
Champion. J.	Subatech, Nantes, Frankreich
Daum, M.	Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz
De Blois F	Frasmus MC Rotterdam, Rotterdam, Niederlande
Dreger T	Eckert&Ziegler Berlin
Fibach M	Institut für Physik Mainz
Fitel G	Institut für Physik Mainz
Ferrer R	Institut für Physik, Mainz
George S	Institut für Physik, Mainz
Glowa B	Pracownia Medvovov Nulearnei Krakau Polen
Gölz W	Metrohm Hohenstein
Gourni E	Demokritos Athen, Griechenland
Himmelman I	MET/Diagnostik Sablarenska Universitetsiukhuset Göteborg Schweden
Hinzo P	Areva NP Erlangen
lanko M	Institut für Pathobiochemie Mainz
lankovic D	Vince Institute of Nuclear Sciences, Belgrad, Serbien
Jansen K-H	Sykam Fürstenfeldbruck
Ketelaer I	Institut für Physik Mainz
Ketter	Institut für Physik, Mainz
Knuth K	Institut für Physik, Mainz
Kotovskiv N	Institut für Physik, Mainz
Koumarianou E	Institute of Atomic Energy Polatom, Otwock-Swierk, Polen
Kroseli M	University Medical Cnetre Liubliana, Slowenien
Kuczewski B	TII Graz
Kumar V	Westmead Hospital Sidney
Luoto P	Turku PET Centre, Turku University Hospital, Turku, Finnland
Maikowska A	Institute of Nuclear Chemistry & Technology Warszawa Polen
Malviva G	Dep of Nuclear Medicine. St. Andrea Hospital Rom. Italien
Mever G - I	Medizinische Hochschule Hannover
Minamisono K	Michigan State University Michigan USA
Mohnike W	DTZ Berlin
Montavon G	Subatech Nantes Frankreich
Nagel S	KIT Abt Sicherheit Karlsruhe
Nagy S	Institut für Physik Mainz
Nawroth T	Institut für Pharmazie Mainz
Peters T	Institut für Pharmazie, Mainz
Pfister A	Institut für Physik Mainz
Pflanzner, T.	Institut für Pathobiochemie. Mainz
Pruszinski. M.	Institute of Nuclear Chemistry & Technology, Warszawa, Polen
Reich, Ta.	Institut für Geowissenschaften, Mainz
Rosemann, J.	Institut für Anorganische Chemie, Mainz
Schausten, B.	GSI Darmstadt
Schmidt, T.	Areva NP, Erlangen
Schmidt, U.	Uni Heidelberg
Schnürer, P.	Agilent Technologies
Schwab, A.	Institut für Physik, Mainz
Smorra, Ch.	Institut für Physik, Mainz
Socan, A.	Vinca Institute of Nuclear Scienes, Belgrad, Serbien
Thews, O.	Institut für Pathophysiologie, Mainz
Volpe, R.	Monash University, Australien

Waldron, B. Wiltsche, H. Wojdowska, W. Yilmaz, B. Zimontkowski, B. Durham University, UK TU Graz, Österreich Institute of Atomic Energy, Radioisotope Centre POLATOM, Polen Institut für Pathophysiologie, Mainz DTZ, Berlin

Inhaltsverzeichnis

A. Kernchemie / Nuclear- and Radiochemistry

- A1 Production and decay of element 114: high cross sections and new nucleus ²⁷⁷Hs
 Ch.E. Düllmann, D. Ackermann, M. Block, W. Brüchle, H.G. Essel, J.M. Gates, W. Hartmann, F.P. Heßberger, A. Hübner, E. Jäger, et al.
- A2 Compact Coupled to TASCA for Element 114 Chemistry
 A. Yakushev, J.M. Gates, A. Gorshkov, R. Graeger, A. Türler, D. Ackermann, M. Block,
 W. Brüchle, Ch.E. Düllmann, H.G. Essel, et al.
- A3 ²⁴⁴Pu-targets for production of element 114 at TASCA
 K. Eberhardt, J.V. Kratz, J. Runke, Ch.E. Düllmann, B. Lommel and M. Schädel
- A4 Recovery of ²⁴⁴Pu from irradiated targets for production of element 114 J. Runke, K. Eberhardt, J.V. Kratz, Ch.E. Düllmann and M. Schädel
- A5 The Performance of TASCA in the ⁴⁸Ca+^{206,207,208}Pb Reactions
 J. Khuyagbaatar, M. Schädel, D. Ackermann, Ch.E. Düllmann, E.Jäger, F.P. Heßberger, A. Semchenkov, A. Gorshkov, R. Graeger, A. Türler, et al.
- A6 TASISpec Heading towards its first experiment.
 L.-L. Andersson, D. Rudolph, D. Ackermann, Ch.E. Düllmann, K. Eberhardt, J. Even, U. Forsberg, J. Gellanki, J. Gerl, P. Golubev, R. Hoischen, R.-D. Herzberg, F.P. Heßberger, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, I. Kojouharov, et al.
- A7 Pilot-Test Experiment with Os of a SISAK Setup for Hs-Chemistry Studies
 F. Samadani, J. Alstad, F. Schulz, J. Nilssen, J.P. Omtvedt, H.B. Ottesen, S. Qureshi, Ch.E. Düllmann, J.M. Gates, E. Jäger, et al.
- A8 Liquid liquid extraction with the MicroSISAK system D. Hild, K. Eberhardt, J.V. Kratz, P. Löb, B. Werner
- A9 Accuracy studies and first mass measurements at TRIGA-TRAP
 C. Smorra, T. Beyer, D. Beck, K. Blaum, M. Block, K. Eberhardt, M. Eibach, F. Herfurth, J. Ketelaer, Sz. Nagy, et al.
- A10 Commissioning of *TRIGA-LASER* tests and developments of the LaSpec beamline
 J. Krämer, K. Blaum, K. Eberhardt, Ch. Geppert, M. Hammen, A. Krieger, R. Neugart, W. Nörtershäuser, R. Sanchez, B. Sieber, and the TRIGA-SPEC collaboration
- A11 Towards Laser Cooling of Magnesium Ions for Sympathetic cooling of Highly Charged Ions at SPECTRAP
 R. Cazan, C. Geppert, W. Nörtershäuser
- A12 High Voltage Calibration at ISOLDE/CERN
 A. Krieger, Ch. Geppert, S. Rosendahl, C, Weinheimer, D. Yordanov, J. Schipper, J. Krämer and W. Nörtershäuser

- A13 Electromagnetic Excitation of Neutron-Rich Ni Isotopes
 T. Le Bleis, D. Rossi, P. Adrich, F Aksouh, H. Alvarez-Pol, T. Aumann, J. Benlliure, M. Boehmer, K. Boretzky, E. Casarejos, et al.
- A14 Cubic boron nitride: A new prospective material for ultracold neutron applicationYu. Sobolev, Th. Lauer, Yu. Borisov, M. Daum, N. du Fresne, L. Göltl, G. Hampel, W. Heil, A. Knecht, M. Keunecke, et al.
- A15 Are neutrons really neutral?C. Plonka-Spehr, A. Kraft, P. Iaydjiev, J. Klepp, V.V. Nesvizhevsky, P. Geltenbort, Th. Lauer, A. Frank
- A16 A new test of Time Dilation at ESR using fast ⁷Li⁺-ions
 B. Botermann, T. Kühl, W. Nörtershäuser, T. Stöhlker, C. Geppert, G. Huber, S. Karpuk, C. Novotny, D. Bing, D. Schwalm, et al.
- A17 Precision Laser Spectoscopy of Beryllium
 M. Zakova, Z. Andjelkovic, J. Krämer, A. Krieger, R. Neugart, D. Tiedemann, Ch. Geppert, W. Nörtershäuser, R. Sánchez, T. Neff, K. Blaum, et al.
- A18 Cyclic voltammetric study of uranium in room-temperature ionic liquids A. Ölcer, T. Reich
- A19 Purification of ⁶⁸Ga from ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generator combining two different columns
 N.S. Loktionova, A. Belozub, K.P. Zhernosekov, D.V. Filisofov, F. Rösch
- A20 Elution of ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generators in "reverse" mode N.S. Loktionova, F. Rösch
- A21 Development of an alternative method for separation and purification of no-carrier-added arsenic-77 from bulk amounts of germanium-77
 V. Radchenko, M. Jahn, D. Filosofov, H. Hauser, M. Eisenhut, M. Jennewein, F. Rösch

B. Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften Radiopharmaceutical Chemistry / Nuclear Chemistry for Life Sciences

- B1 Synthese von bifunktionellen DO2A-Derivaten zur multivalenten Kopplung von Targeting-Vektoren
 C. Burchardt, P.J. Riss, J.A. Peters, F. Rösch
- B2 Synthese eines chemoselektiven bifunktionellen Chelators für die molekulare Bildgebung V. Nagel, P. Riss and F. Rösch
- B3 Synthese von Di-Glibenclamid-DO2A-NCS M. Zimny, C. Burchardt, F. Rösch
- B4 Synthese und Evaluierung von ⁶⁸Ga-markierten Folsäurederivaten
 J. Seemann, C. Burchardt, F. Rösch, T.L. Roß

- B5 Synthese des D₁-Antagonisten [¹⁸F]Fluorethyl-NNC 112 f
 ür die PET
 F. Beyerlein, M. Piel, F. Rösch
- B6 ⁶⁸Ga-Markierung von neuen AAZTA-Derivaten
 B.P. Waldron, C. Burchardt, F. Rösch, D. Parker
- B7 ⁶⁸Ga-Markierung von H₅EPTPAC₁₆
 E. Eppard, P.J. Riβ, F. Rösch, C.F.G.C. Geraldes
- B8 Solid phase approach for the radioiodination of organotin precursors for nuclear medicine applications.S. Kuschel, C. Shea, J.S. Fowler and A.N. Gifford
- B9 Optimizing [¹³N]N₂ radiochemistry for nitrogen-fixation in root nodules of legumes M.C.K. Kasel, M.J. Schueller and R.A. Ferrieri
- B10 Synthese fluorsubstituierter 5-(Pyrimidin-4-yl)-isothiaz-3-ol-Derivate als potentielle Radioliganden f
 ür die PET
 V. Kramer, V. Bockhardt, H. L
 üddens, F. R
 ösch
- B11 Synthese fluorsubstituierter 5-(Pyrimidin-4yl)-isooxazol-Derivate als potentielle Radioliganden für die PET
 V. Kramer, V. Bockhardt, H. Lüddens, F. Rösch
- B12 Size dependent biodistribution of HPMA-based polymeric systems using 18F-labeled polymers
 D. Moderegger, M. Allmeroth, R. Zentel, F. Rösch
- B13 Radioactive labelling of HPMA-based polymeric systems with fluorine-18 for in vivo imaging and evaluation by positron emission tomography (PET)D. Moderegger, M. Allmeroth, R. Zentel, F. Rösch
- B14 Radiolabelling and evaluation of a gavestinel-based ligand for imaging the NMDA-receptor status using PET
 T. Betzel, C. Edinger, V. Bockhard, M. Piel, G. Dannhardt, H. Lüddens, F. Rösch
- B15 Mikrowellengestützte ¹⁸F-Markierung von β-Carbolin-Alkaloiden zur Visualisierung der MAO-A
 H. Schieferstein, M. Piel, F. Rösch
- B16 ⁶⁸Ga-Schiffbasen-Myokardtracer M. Zimny, M. Fellner, F. Rösch
- B17 ⁶⁸Ga-bisphosponates for imaging bone diseases
 M. Fellner, R.P. Baum, V. Kubicek, P. Hermann, V. Prasad, F. Rösch
- B18 ¹⁷⁷Lu-BPAMD from bone imaging to therapy with a macrocyle-bisphosphonate ligand M. Fellner, R.P. Baum, V. Kubicek, P. Hermann and F. Rösch
- B19 ¹²⁵I-labelling and biological evaluation of a *close*-borane containing Tyr3-octreotate derivative
 T. Betzel, F. Zoller, A. Markert, T. Heß, W. Mier, U. Haberkorn, F. Rösch

- B20 Evaluation of P-Glycoprotein Modulation of [¹⁸F]FallyprideM. Piel, U. Schmitt, N. Bausbacher, H.G. Buchholz, Ch. Hiemke, F. Rösch
- B21 Radiosynthesis and PET Imaging of [¹¹C] Valproic Acid, [¹¹C] Butyric Acid and [¹¹C]Phenylbutyric Acid N. Otto, S.W. Kim, J.S. Fowler
- B22 Getting Buzzed on Sugar: Proof-of-Principle that the Brain of a Bee can be imaged using ¹⁸FDG
 M.C.K. Kasel, C. Shea, R.A Ferrieri
- B23 Boron analysis of blood, tissue and cell samples by neutron autoradiography and promptgamma ray spectroscopy in combination with histological methods
 C. Schütz, G. Hampel, S. Werner, T. Schmitz, J.V. Kratz, K. Appelmann, R. Moss, C. Brochhausen, J. Kirkpatrick, H. Schmidberger, et al.

C. Radiochemische Analytik für umweltrelevante und technische Probleme / Radiochemical Analytics for Environment and Technology

- C1 Resonance Ionization Spectroscopy (RIS) on ²³⁷Np N. Stöbener, T. Gottwald, S. Raeder, G. Passler, T. Reich, N. Trautmann, K. Wendt
- C2 Laserspektroskopische Untersuchung des Urangehalts verschiedener Substratfolien f
 ür die effiziente Atomisation von Uran
 S. Raeder, A. Hakimi, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt
- C3 Bestimmung des Ionisationspotentials von Technetium und Optimierung der Nachweisgrenze für die Ultraspurenanalyse von Technetium F. Schwellnus, C. Mattolat, K. Wendt, N. Trautmann
- C4 Sorption von Np(V) an Opalinuston in Abhängigkeit des Hintergrundelektrolyten D.R. Fröhlich, P.J.B. Rosemann, T. Reich
- C5 XAS study of neptunium(V) sorbed on Opalinus Clay S. Amayri, D.R. Fröhlich, J. Drebert, T. Reich
- C6 Trace element and multi-isotope analysis of human head hair samples
 N. Scheid, S. Becker, M. Dücking, G. Hampel, T. Holdermann, J.V. Kratz, S. Schneiders, P. Weis
- C7 Studien zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) hinsichtlich der Provenienzbestimmung neolithischer Hämatitartefakte D. Rieth, P. Haupt, G. Hampel, S. Zauner
- C8 Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft H. Keller, B. Praast

D. Technische Einrichtungen / Technical Facilities

- D1 Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz im Jahre 2009 G. Hampel
- D2 Personendosisüberwachung I. Onasch, B. Praast
- D3 Abgabe radioaktiver Stoffe A. Heiser, B. Praast, H. Keller

E. Veröffentlichungen, Vorträge und Lehrveranstaltungen / Publications, Conference Contributions and Teaching Activities

- E1 Diplomarbeiten und Dissertationen
- E2 Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der bericht erstattenden Arbeitsgruppen
- E3 Vorträge im Seminar für Kern- und Radiochemie und im Seminar über aktuelle Themen aus Kosmochemie und Astrophysik
- E4 Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften und des Fachbereichs Physik, Mathematik und Informatik (SS 09 und WS 09/10) sowie zur Weiterbildung

Förderungen der im Jahresbericht enthaltenen Arbeiten erfolgten durch folgende Institutionen:

Land Rheinland-Pfalz:

Kompetenzzentrum "Neuro-PET" des Landes Rheinland-Pfalz

Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation "Ankopplung einer Laserspektroskopie- und Massenspektrometrieapparatur für kurzlebige Radionuklide an den Mainzer TRIGA-Reaktor"

Gemeinsames Projekt mit der Transplantantionschirurgie "Schwerpunkt Tumormedizin"

Johannes Gutenberg-Universität Mainz:

Forschungsfonds der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Zentrum EMG (Elementare Kräfte und Mathematische Grundlagen)

Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF):

Das BMBF förderte folgende Vorhaben:

"Schwerste Elemente: Chemische Mikrotrennapparaturen und TASCA"

"R3B-Reactions with Relativistic Radioactive Beams: Target-Recoil-Detector und NeuLAND"

"Laserspektroskopie mit kontinuierlichen und gepulsten Strahlen an ISOLDE/ CERN"

"FAIR/ SPARC: Entwicklungen zur Präzisions-Laser-Spektroskopie gespeicherter relativistischer Ionen"

"Messung der Ladungsradien von Be-7,9,10 und des Halokerns Be-11"

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi):

Das BMWi förderte folgendes Vorhaben:

"Migration und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit natürlichem Tongestein"

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG):

Graduiertenkolleg 826/3 "Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen"

Graduiertenkolleg 1044/1 "Entwicklungsabhängige und krankheitsinduzierte Modifikationen im Nervensystem"

Schwerpunktprogramm (SSP 1491) "Precision experiments in particle- and astrophysics with cold and ultra cold neutrons"

Weiterhin fördert die DFG folgende Vorhaben:

"Entwicklung einer neuen Klasse von Radiopharmaka für die Positronen-Emissions-Tomographie: ^{70,72}As-markierte Verbindungen"

"Wissenschaftleraustausch mit Russland - Metall-Chelat-Peptid-Systeme"

"Synthese von hochaffinen ¹⁸F-markierten Liganden zur Untersuchung von NMDA-Rezeptoren mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET)

"Entwicklung eines ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc-Radionuklidgenerators für den potentiellen nuklearmedizinischen Einsatz von ⁴⁴Sc-markierten PET-Radiopharmaka"

"Installation und Optimierung eines Systems zur Erzeugung von ultrakalten Neutronen (UCN) am TRIGA-Reaktor sowie Studien mit UCN"

"Bau einer Doppelkammer zur Speicherung von ultrakalten Neutronen für ein EDM Projekt"

"Determination of the Isotopic Composition of Trace Amounts of Actinides in Environmental Micro-particles by Resonance Ionisation Mass Spectrometry (RIMS) of Sputtered Neutrals (SN)"

"Test der Zeitdilatation in der speziellen Relativitätstheorie durch Laserspektroskopie an schnellen gespeicherten Ionen"

Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD):

Internationales Studentenaustausch-Programm zwischen der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der State University of New York at Stony Brooks/ Brookhaven National Laboratory

GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH:

GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung im Rahmen der Zusammenarbeitsvereinbarungen zwischen Wissenschaftlern von Hochschulen und der GSI

Helmholtz-Gemeinschaft deutscher Forschungszentren über die Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe VH-NG-148 "Laserspektroskopie an exotischen Atomen und hochgeladenen Ionen"

Helmholtz-Gemeinschaft deutscher Forschungszentren über die Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe VH-NG-037 "Experimente mit gespeicherten und gekühlten Ionen"

Europäische Gemeinschaft:

"European Molecular Imaging Laboratories"

Carl-Zeiss-Stiftung:

Juniorprofessur: "Forschung mit ultrakalten Neutronen"

Doktoranden-Stipendium: "Laserspektroskopie kurzlebiger Isotope am TRIGA Forschungsreaktor Mainz"

Boehringer-Ingelheim-Stiftung:

"Borbestimmung in Gewebeproben im Rahmen der Entwicklung eines Behandlungsprotokolls für die Bor-Neutronen-Einfangtherapie an einer autotransplantierten Leber"

Bundeskriminalamt (BKA):

"Elementanalytik und Isotopenverhältnisbestimmung an humanbiologischen Materialien"

A.

Kernchemie

Nuclear- and Radiochemistry

Production and decay of element 114: high cross sections and new nucleus ²⁷⁷Hs*

Ch.E. Düllmann^{1,#}, D. Ackermann¹, M. Block¹, W. Brüchle¹, H.G. Essel¹, J.M. Gates^{1,2}, W. Hartmann¹, F.P. Heßberger¹, A. Hübner¹, E. Jäger¹, J. Khuyagbaatar¹, B. Kindler¹, J. Krier¹, N. Kurz¹, B. Lommel¹, M. Schädel¹, B. Schausten¹, E. Schimpf¹, J. Steiner¹, A. Gorshkov², R. Graeger², A. Türler², A. Yakushev², K. Eberhardt³, J. Even³, D. Hild³, J.V. Kratz³, D. Liebe³, J. Runke³, P. Thörle-Pospiech³, N. Wiehl³, L.-L. Andersson⁴, R.-D. Herzberg⁴, E. Parr⁴, J. Dvorak^{5,6}, P.A. Ellison^{5,6}, K.E. Gregorich⁵, H. Nitsche^{5,6}, S. Lahiri⁷, M. Maiti⁷, J.P. Omtvedt⁸, A. Semchenkov⁸, D. Rudolph⁹, J. Uusitalo¹⁰, M. Wegrzecki¹¹

¹GSI, Darmstadt, Germany; ²TU Munich, Garching, Germany; ³Johannes Gutenberg-University of Mainz, Germany;
 ⁴University of Liverpool, UK; ⁵LBNL Berkeley, CA, USA; ⁶UC Berkeley, CA, USA; ⁷SINP, Kolkata, India; ⁸University of Oslo, Norway; ⁹Lund University, Sweden; ¹⁰University of Jyväskylä, Finland; ¹¹ITE, Warsaw, Poland

Introduction

Discoveries of new superheavy elements (SHE) were reported from FLNR, Dubna, Russia [1], including observations of element 114 isotopes produced in the ⁴⁸Ca+^{242,244}Pu reactions. Successful independent studies of some of the reactions studied in Dubna were reported [2,3], most recently also the observation of one atom each of ^{286,287}114 produced in the ⁴⁸Ca+²⁴²Pu reaction at LBNL [4]. Predictions on the existence of an "island of stability" in the region of SHE have substantiated, despite the small number of observed events in every confirmation experiment. All successful confirmation experiments reported cross sections lower than those from FLNR by factors of two or more. Nevertheless, these cross sections are unexpectedly high compared to extrapolations from lighter systems [5], and intriguingly constant over a large range of 112≤Z≤118. A thorough understanding of the underlying production mechanism is still missing; location and extension of the "island of stability" in the region of spherical SHE is still far from being established. To help shedding more light on these problems, a ⁴⁸Ca+²⁴⁴Pu experiment was performed at the gas-filled TransActinide Separator and Chemistry Apparatus (TASCA) [6,7], which was optimized for the study of ⁴⁸Ca-induced fusion reactions with actinide targets. TASCA's efficiency for this nuclear reaction type is currently unsurpassed.

Experimental

The UNILAC accelerated a pulsed ⁴⁸Ca beam (~ $2 \cdot 10^{12}$ s⁻¹), which passed through ²⁴⁴PuO₂ targets (average thickness: 438 µg/cm² ²⁴⁴Pu). Beam energies inside the targets were 241.3-246.2 MeV (E*=39.8-43.9 MeV; hereafter referred to as 42-MeV run) and 236.4-241.0 MeV (E*=36.1-39.5 MeV; 38-MeV run). 2.44 \cdot 10^{18} (42-MeV run) and 1.15 \cdot 10¹⁸ (38-MeV run) projectiles passed through the targets. Nuclear reaction products entered

TASCA, operated in "high transmission mode" [7], and were separated in 0.8 mbar He gas. The detection system consisted of a Multi Wire Proportional Counter (MWPC) and a focal plane detector box (FPDB). The FPDB consisted of a Double Sided Silicon Strip Detector (DSSSD; pitch size: 1 mm; 144 vertical / 48 horizontal strips) and Single Sided Silicon Strip Detectors (SSSSD) mounted perpendicular in the backward hemisphere of the DSSSD [8]. The MWPC provided a signal for ions recoiling from the target and allowed distinguishing these from radioactive decays of species implanted in the DSSSD. The energy resolution of the FPDB was 25 keV FWHM for 8.1 MeV α -particles fully stopped in the DSSSD and 170 keV for α -particles that deposited a fraction of their energy inside the DSSSD and the remainder in the SSSSD. The detection efficiency was 72% for α -particles and 100% for SF. The efficiency for focusing element 114 EVRs into the DSSSD was (60±6)% [9]. Data acquisition was triggered by events registering more than 300 keV in the DSSSD or more than 500 keV in a SSSSD. More details are given in [10,11].

Results

We searched for decay chains from ^{288,289}114 and their daughters [1]. Upon identification of a chain, additional α -particles occurring in the same pixel as the chain, in between registration of the EVR and the terminating SF, were searched. Due to a damaged target, the background rate was increased during portions of the runs. SFs terminating decay chains recorded during these periods were required to occur outside beam pulses. Based on the event rate only 0.02 (²⁸⁹114) and 0.05 (²⁸⁸114) random chains from unrelated background events were expected. The search yielded nine EVR- α -SF chains (²⁸⁸114) and four EVR- α - α (- α)-SF chains (²⁸⁹114). Ten chains were measured in the 42-MeV run and three chains in the 38-MeV run (Figs. 1 and 2). The agreement of our data (Table 1) with that of [1] is good in all cases except for chain #9. The data measured for the EVR, the first, and the second α -particle suggest assigning chain #9 to $^{289}114 \rightarrow ^{285}112 \rightarrow$ 281 Ds. 281 Ds then decayed by emission of a (8.727±0.025)-MeV α -particle 5.688 s after the decay of ²⁸⁵112, during the beam-off period, where background is low. ²⁸¹Ds has

^{*} Work supported by the BMBF (06MT247I, 06MT248, 06MZ223I); the GSI-F&E (MT/TÜR, MZJVKR); the Swedish and Norwegian (177538) Science Councils; the US DOE (DE-AC03-76SF00098; DE-AC02-05CH11231; NNSA Fellowship); the Govt. of India (TADDS). *c.e.duellmann@gsi.de

undergone SF in all ten previously observed decays [1] with $T_{1/2}=11.1^{+5.0}_{-2.7}$ s. Based on background rates, the probability to register an α -like event with properties as exhibited by the observed one is only 0.1%. We thus assign it to a so far unobserved α -branch in ²⁸¹Ds. Considering this α -decay and the thirteen measured SF decays from [1] and our work, an α -decay branch b_{α} of 9^{+16}_{-7} % results after correcting for detection efficiency differences for α -decay and SF. The chain was terminated 4.5 ms later by SF of new ²⁷⁷Hs.

The B• ρ of element 114 EVRs in 0.8 mbar He was measured to (2.29±0.11) T•m.



Figure 1: Decay chains assigned to ²⁸⁸114 (chains 1-8) and ²⁸⁹114 (chains 9, 10) observed during the 42-MeV run. A black triangle in the lower right corner of a box indicates that the beam was off at the time of the event.



Figure 2: Same as Figure 1, but showing decay chains observed during the 38-MeV run.

Table I. Decay p	properties ([I] and t	this work)
------------------	---------------	----------	------------

	•	1 1	,
Isotope	Decay	$T_{1/2}$ (this work)	$T_{1/2}$ (combined)
²⁸⁹ 114	α	$0.97^{+0.97}_{-0.32}$ s	$2.1^{+0.8}_{-0.4}$ s
²⁸⁸ 114	α	$0.47^{+0.24}_{-0.12}$ s	$0.69^{+0.17}_{-0.11}$ s
²⁸⁵ 112	α	30^{+30}_{-10} s	29^{+11}_{-6} s
²⁸⁴ 112	SF	101^{+50}_{-25} ms	99_{-16}^{+24} ms
²⁸¹ Ds	SF/a:91/9	20^{+20}_{-7} s	13^{+5}_{-3} s
²⁷⁷ Hs	SF	3^{+15}_{-1} ms	3^{+15}_{-1} ms

Discussion

Z=108 is a deformed proton shell closure in N~162 isotopes. The observed ²⁷⁷Hs lifetime is short compared to half-lives of the Hs isotopes near the deformed N=162 shell closure, indicating reduced shell stabilization in the N=169 nucleus ²⁷⁷Hs. Macro-microscopic model predictions of $T_{1/2}(SF)$ for the neighboring isotopes are 46 ms (^{276}Hs) and 0.98 ms (^{278}Hs) , the geometric mean being 6.7 ms [12]. This is similar to our observed lifetime. The odd neutron is expected to hinder SF decay significantly. Thus, the drop in $T_{1/2}(SF)$ when increasing N above 162 may be more severe than suggested by [12]. ²⁷⁵Hs (N=167) decays by α -particle emission with T_{1/2}=0.19 s [1]. The experimental trend with prevalent α -decay in Hs isotopes with N=157-167, but predominant SF in lighter as well as in heavier isotopes is close to that in [10], which suggests dominant α-decay from N=154 to N=166 but SF for N>168. This indicates that stability vanishes rapidly with increasing distance from N=162.

Measured cross sections in the 38-MeV run were $8.0^{+7.4}_{-4.5}$ pb (3n channel) and $2.8^{+4.2}_{-2.1}$ pb (4n channel), and in the 42-MeV run, $3.5^{+3.3}_{-2.0}$ pb (3n channel) and $9.8^{+3.9}_{-3.1}$ pb (4n channel). Error bars include statistical uncertainties only (68.3% confidence level); the systematic uncertainty is estimated to 14%. In contrast to any other confirmation experiment, we confirm the large cross sections as reported from FLNR [1]. In fact, our measured cross sections are higher than those reported from the DGFRS. These high cross sections call for investigations of the details of the production mechanism. Production rates that follow from these values encourage using this nuclear reaction to produce relatively long-lived isotopes of element 114, in particular for envisaged chemical investigations [13] or for γ -spectroscopic studies that allow shedding light on the nuclear structure in this SHE region and may facilitate unique Z identification.

We thank the ECR and UNILAC staff for excellent ⁴⁸Ca beams and H. Brand and the GSI EE department, the machine shop staff at the institute of radiochemistry, TU Munich, and V. Gorshkov for technical support.

References

- [1] Yu.Ts. Oganessian, J. Phys. G 34 (2007) R165.
- [2] S. Hofmann, EPJA 32 (2007) 251.
- [3] R. Eichler et al. Nature 447 (2007) 72.
- [4] L. Stavsetra et al., PRL 103 (2009) 132502.
- [5] S. Hofmann, Lect. Notes Phys. 264 (2009) 203.
- [6] M. Schädel, Eur. Phys. J. D 45 (2007) 67.
- [7] A. Semchenkov et al., NIM B 266 (2008) 4153
- [8] A. Gorshkov et al., in preparation for NIM A.
- [9] K.E. Gregorich et al., GSI Sci. Rep. 2006 (2007) 144.
- [10] Ch.E. Düllmann et al., submitted to PRL.
- [11] J.M. Gates et al., in preparation for PRC.
- [12] R. Smolanczuk, PRC 52 (1995) 1871.
- [13] A. Yakushev et al., this Scientific Report.

COMPACT Coupled to TASCA for Element 114 Chemistry*

A. Yakushev^{1#}, J.M. Gates^{1,2}, A. Gorshkov¹, R. Graeger¹, A. Türler^{1†}, D. Ackermann², M. Block², W. Brüchle², Ch.E. Düllmann^{2,3}, H.G. Essel², F.P. Heßberger^{2,3}, A. Hübner², E. Jäger², J. Khuyagbaatar², B. Kindler², J. Krier², N. Kurz², B. Lommel², M. Schädel², B. Schausten², E. Schimpf², K. Eberhardt⁴, M. Eibach⁴, J. Even⁴, D. Hild⁴, J.V. Kratz⁴, L.J. Niewisch⁴, J. Runke⁴, P. Töhrle-Pospiech⁴, N. Wiehl⁴, J. Dvorak^{5,6}, H. Nitsche^{5,6}, J.P Omtvedt⁷, A. Semchenkov⁷, U. Forsberg⁸, D. Rudolph⁸, J. Uusitalo⁹, L.-L. Andersson¹⁰, R.-D. Herzberg¹⁰, E. Parr¹⁰, Z. Qin¹¹, M. Wegrzecki¹²
¹TU Munich, Garching, Germany; ²GSI, Darmstadt, Germany; ³Helmholtz Institute Mainz, Germany; ⁴University of Mainz, Germany; ⁵LBNL, Berkeley, CA, U.S.A; ⁶University of California, Berkeley, CA, U.S.A.; ⁷University of Oslo, Norway; ⁸Lund University, Sweden; ⁹University of Jyväskylä, Finland; ¹⁰University of Liverpool, UK; ¹¹IMP, Lanzhou, P.R. China, ¹²ITE, Warsaw, Poland

The unambiguous identification of new superheavy elements (SHE) is a very difficult task for both, physicists and chemists due to very low production rates, absence of a link to known isotopes, and unknown chemical, and decay properties. Chemical studies of SHE are of great importance because they can identify the proton number of the studied isotopes. Coupling of chemistry setups to physical recoil separators allows chemical experiments with extremely high sensitivity due to a strong suppression of unwanted byproducts in the preseparator [1]. At GSI, the new gas-filled separator TASCA has been put into operation in 2008. It is designed specifically for chemical studies of transactinides produced in nuclear fusion reactions of ⁴⁸Ca beams with actinide targets [2].

The highest cross section for SHE formation was observed in the reaction ${}^{48}\text{Ca}+{}^{244}\text{Pu}$ [3,4] leading to element 114 (E114). First attempts to chemically identify E114 were performed by a PSI-FLNR-LLNL collaboration in Dubna, and an unexpectedly low adsorption enthalpy of element 114 on gold was reported [5], in contradiction with theoretical predictions of the trend in the binding energy, *Eb*, Pb>>E114>Hg>E112 [6]. These studies were performed without preseparation, and the relatively high counting rate from unwanted byproducts led to controversially discussed results. An attempt to observe E114 in the chemistry experiment after preseparation failed [7].

A chemistry experiment with E114 was carried out at TASCA in 2009. Because the lifetimes of even the longest-lived E114 isotopes, ^{288,289}114, are short [4], TASCA was operated in the Small Image Mode (SIM) [2], which focuses fusion products into a small area of about ~30x40 mm². The lower transmission efficiency of SIM (~35%) compared to HTM (~60%) is compensated by the smaller volume of the Recoil Transfer Chamber (RTC), which allows a faster transport of products to a detection setup. During the experiment on the synthesis of ^{288,289}114 [4], the operation of TASCA in SIM was successfully tested with a focal plane detector. A beam dose of 0.98 ·10^{18 48}Ca ions at E*(²⁹²114)=42 MeV was acquired and two ²⁸⁸114 decay chains were observed. In the preparation of the experiment two RTCs made of Teflon[™] were tested: a "small" one with a volume of 14 cm³ and a "large" one with 29 cm³. Transport times and yields to COMPACT [8] were optimized for both chambers with short-lived Hg and Pb isotopes produced with ⁴⁰Ar and ⁴⁸Ca beams. Transport times of 0.6 s and 0.8 s were measured at a gas flow rate 1.3 l/min for the "small" and "large" RTC, respectively. Three different He/Ar gas mixtures with ratios of 30:70, 50:50, and 70:30 were explored. The last one was selected for the E114 chemistry experiment. Two similar COMPACT detectors connected in series were used; each detector consisted of 32 pairs of 1x1 cm² PIN diodes covered with a 35-nm thick gold layer. The first detector, kept at the room temperature, was connected directly to the RTC exit via a 2-cm long Teflon[™] tube. The second detector, connected via a 30-cm long TeflonTM capillary, was placed downstream of the first one; a temperature gradient from +20 to -162 °C was applied along it. The use of two detectors in series allows detecting species in a wide range of volatilities - from the nonvolatile Pb to the noble gas Rn (Fig. 1). With this setup the adsorption enthalpy of short-lived ^{288,289}114 on gold was measured with relatively high efficiency under background-free conditions. The data are under evaluation.



Figure1:Pb, Hg and Rn distributions in COMPACT.

References

- [1] Ch. E. Düllmann, Eur. Phys. J. D 45, 75 (2007).
- [2] A. Semchenkov et al. NIM B 266, 4153 (2008).
- [3] Yu. Oganessian, J. Phys. G 34, R165 (2007).
- [4] Ch. E. Düllmann et al. This report, p.???(2010).
- [5] R. Eichler et al. Radiochim. Acta, accepted (2009).
- [6] V. Pershina et al. J. Chem. Phys. 131, 084713 (2009).
- [7] D. Wittwer et al. Nucl. Instr. Meth. B 268, 28 (2010).
- [8] J. Dvorak et al. Phys. Rev. Lett. 97, 242501 (2006).

^{*} Work supported by the BMBF (06MT247I, 06MT248); the GSI-F&E (MT/TÜR).

[†]Current address: Bern University & PSI Villigen, Switzerland

[#]alexander.yakushev@radiochemie.de

²⁴⁴Pu-targets for production of element 114 at TASCA

K. Eberhardt¹, J. V. Kratz¹, J. Runke¹, Ch. E. Düllmann², B. Lommel² and M. Schädel²

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany;

²GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, D-64291 Darmstadt, Germany

Introduction: In a series of recent experiments at TASCA, production and decay as well as chemical properties of element 114 have been investigated using the ²⁴⁴Pu(⁴⁸Ca,3/4n)-reaction leading to ^{288,289}114 [1,2]. Because the ²⁴⁴Pu target material is available only in very limited amounts, the target preparation technique should give high yields. Easy and complete recovery of the target material is another pre-requisite [3]. Thus, we have chosen Molecular Plating (MP) onto 2 µm thin pinhole-free titanium foils as the target preparation technique. At TASCA, a rotating target wheel is used composed of three banana-shaped target segments with an active target area of 1.44 cm^2 each. The rotating target is confined in a nearly closed container in order to protect the beam line as well as the separator against contamination in the case that a target gets destroyed.

²⁴⁴Pu target production and characterization: For the production of one target segment by MP about 1 mg of ²⁴⁴Pu in the form of its nitrate is dissolved in a small volume (100-200 µl) of nitric acid in a Teflon[™] beaker and mixed with a surplus of isopropanol (800 µl). The mixture is then transferred into the electrochemical deposition cell (EDC) made of Teflon[™] which is subsequently filled up with isobutanol to a total volume of 16 ml [4]. MP is carried out by applying a voltage of 150-200 V at a maximum current density of about 1.2 mA/cm². After 5-6 hours plating time, deposition yields up to 90 % are achieved. The backing foils are produced by cold rolling at GSI [5]. They should be pinhole-free and are precleaned with isopropanol, 6 M hydrochloric acid and water. Prior to use, the foil integrity is checked by optical microscopy to ensure that the backing is pinhole-free. The average foil thickness is determined by weighing, whereas the homogeneity of the foil thickness is checked by α -particle energy-loss measurements. For a target backing foil with a nominal thickness of 2.2 µm deviations are in the order of ± 0.2 µm.

The <u>target thickness</u> is determined by two independent methods: (i) *a-particle spectroscopy*. After the deposition is completed, the target is dismounted from the EDC, dried under an infrared lamp and measured with a surface barrier α -detector at a distance of about 30 cm. (ii) The Pu-content of the solution in the EDC is determined by *Neutron Activation Analysis*. Subsequent to MP an aliquot of the supernatant solution in the EDC (1 ml) is irradiated for 2 h in the TRIGA Mainz research reactor with a thermal neutron flux of 7 x 10¹¹ cm⁻²s⁻¹. Here, 10.5 h-²⁴⁵Pu is formed via the reaction ²⁴⁴Pu(n, γ)²⁴⁵Pu.

The Pu content of the irradiated solution is determined by means of γ -spectrometry using the prominent γ -lines resulting from the ²⁴⁵Pu decay at 327 keV,

308 keV, and 560 keV, respectively [3]. Table 1 comprises all ²⁴⁴Pu-targets produced for TASCA so far.

Table 1: ²⁴⁴ Pu-targets for TASCA			
Target#	Thickness [µg/cm ²]		
08-395	401		
08-482	502		
08-485	490		
08-486	390		
08-487	472		
09-562	673		
09-594	724		
09-623	790		
09-624	785		

The homogeneity of the Pu-layer is checked with radiography [6] using a commercial radiographic imager (FLA 7000 from FUJIFILM Corp.). Figure 1 shows a picture of a target segment. Here, the brown layer indicates the Puoxide deposit. Also shown is a 3-dimensional plot of the activity distribution. With this technique it could be shown that the active target area is completely covered and, in addition, that Pu is homogeneously distributed over the entire target area. From this one can conclude that variations in target thickness are in the order of 15%.



Figure 1: ²⁴⁴Pu target wheel for TASCA as used for the production of element 114. The brown layer indicates the Pu-oxide deposit.

References

- [1] Ch. E. Düllmann et al., contribution to this report.
- [2] A. Yakushev et al., contribution to this report.
- [3] J. Runke et al., contribution to this report.
- [4] K. Eberhardt et al., NIM A 590 (2008) 134
- [5] B. Lommel et al., NIM A 590 (2008) 141
- [6] D. Liebe et al., NIM A 590 (2008) 145

Acknowledgement

This work was financially supported by GSI (F&E grant MZJVKR)

Recovery of ²⁴⁴Pu from irradiated targets for production of element 114*

J. Runke^{1,#}, K. Eberhardt¹, J. V. Kratz¹, Ch. E. Düllmann² and M. Schädel²

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany; ²GSI, Darmstadt, Germany

The ²⁴⁴Pu targets [1] (PuO₂ electrodeposited on Ti backing) were irradiated during recent bombardments with ⁴⁸Ca¹⁰⁺ ions to produce ^{288, 289}114 [2,3]. During these bombardments with up to 3.6 x 10^{18} ions, targets and backings underwent changes that made reprocessing and production of new targets for forthcoming experiments desirable.



Figure 1: Teflon vessel.

Recovery of ²⁴⁴Pu from one arc-shaped segment was accomplished as follows: The Al-target frame was inserted into a Teflon vessel containing a cavity into which the frame could be inserted, see Figure 1. With a sharp knife, the target was cut out of the frame, the frame was removed, and the target together with the Ti backing was dissolved in hot conc. HCl. The dissolution of the Ti backing was incomplete. The central part of the backing that had received the highest beam intensity did not dissolve. The resulting solution with the remainder of the undissolved Ti was evaporated to near dryness, transferred into a 10 ml measuring flask and filled with 8 M HCl. An aliquot of that solution was removed, evaporated to dryness, and the α -particle activity was determined. The total activity was used for yield determination. The results indicate that more than 80 % of the Pu had been recovered.

*Sponsored in the frame of a GSI R&D project (MZJVKR).



Figure 2: Alphaspectrum of the Pu eluate.

The Pu/Ti solution in 8 M HCl was transferred to a AG 1x8 anion-exchange column (3 x 50 mm), and was washed subsequently with 10 x 1 ml of 8 M HCl to remove the Ti and the ²⁴¹Am from the column. Then, the Pu was eluted from the column in 8 x 1 ml of 0.5 M HCl. Figure 2 shows the spectrum of α particles of an aliquot of the eluate. Due to the isotopic composition of the plutonium (97.9 % 244 Pu, 1.3 % 242 Pu, 0.7 % 240 Pu, $^{<}_{220}$ 0.1% other), the main α activities are associated with ^{238}Pu and ²³⁹Pu. 100 µl of that solution was removed, filled up to 2 ml and was irradiated with thermal neutrons in the TRIGA reactor at the Institute of Nuclear Chemistry at the University of Mainz at 100 kW together with a second reference sample containing 9.62 μ g ²⁴⁴Pu for 6 h. After a decay time of 18 h, both samples were assayed for the 327.6 keV γ-activity of ²⁴⁵Pu at a Ge detector, see Figure 3. The activation analysis showed a ²⁴⁴Pu recovery of 89 %.



Gammaspectrum of ²⁴⁵Pu in the eluate

Figure 3: Gammaspectrum of ²⁴⁵Pu solution.

References

- [1] K. Eberhardt *et al.*, contribution to this report.
- [2] Ch. E. Düllmann et al., contribution to this report.
- [3] A. Yakushev et al., contribution to this report.

[#]runke@uni-mainz.de

The Performance of TASCA in the ⁴⁸Ca+^{206,207,208}Pb Reactions

J. Khuyagbaatar¹, M. Schädel¹, D. Ackermann¹, Ch.E. Düllmann¹, E. Jäger¹, F.P. Heßberger¹, A. Semchenkov^{1,2}, A. Gorshkov², R. Graeger², A. Türler², A. Yakushev², K. Eberhardt³, J. Even³, J.V. Kratz³, L.-L. Andersson⁴, D. Rudolph⁴ for the TASCA Collaboration

¹GSI, Darmstadt, Germany; ²Technical University München, Garching, Germany; ³University of Mainz, Mainz, Germany; ⁴Lund University, Lund, Sweden

The gas-filled recoil separator TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus) was installed in a dipole-quadrupole configuration (DQQ) at the UNILAC at GSI [1-3]. An extensive commissioning program [4] was carried out at TASCA studying a large number of experimental parameters and nuclear reactions. Depending on the polarity of the quadrupole magnets TASCA can be operated in two modes: the so called High Transmission Mode (HTM) and the Small Image Mode (SIM). Dispersion values of 9 and 1 mm per one percent change of $B\rho$ were calculated for the HTM and SIM, respectively [3]. Ion optical calculations of the HTM and SIM were performed using Monte-Carlo simulations [5]. Important characteristics of TASCA in both modes were investigated using ⁴⁸Ca+Pb reactions and a 16-strip 80x35 mm² large position-sensitive silicon-strip detector based focal plane detector (FPD). Optimal magnetic settings and gas pressures were established by centering spatial distributions of α -decaying evaporation residues in the FPD. Transmission measurements were performed with targets of well determined thicknesses.

HTM:

Measured spatial distributions of ²⁵⁴No ions are shown in Fig. 1 for different helium gas pressures and a constant dipole magnet setting of $B\rho$ =2.08 Tm. Solid curves show the calculated [5] distribution of ²⁵⁴No ions in the FPD of TASCA at different gas pressures. Well centered distributions were observed in the range of 0.8 to 1.0 mbar pressure range. These distributions are in very good agreement with the calculated ones. However, at lower and higher gas pressures the ²⁵⁴No distributions are horizontally shifted off-center. This means that the deflection angle of ²⁵⁴No in the dipole magnet is changing. This is related to a change of average charge of ²⁵⁴No ions. Such an effect was observed also at the Dubna gas-filled separator and it was explained with so-called "density effect" [6].

An average value of (57 ± 5) % for the transmission of No isotopes synthesized in ⁴⁸Ca on ²⁰⁶⁻²⁰⁸Pb reactions was deduced using the cross-section data for fusionevaporation reactions from [7]. This value is in good agreement with the calculated value of about 52 % for the HTM of TASCA.

SIM:

To find optimal settings for the quadrupole magnets in the SIM is more difficult than for the HTM. Various settings for the quadrupole focusing were tested to obtain best values. A 40-mm diameter image size was taken as a "reference" best value. Again, deviations between this optimized result, which is in agreement with theoretical calculations, and distributions obtained at pressures lower than the optimal He pressures were observed.

A transmission of (35±5) % was deduced at optimized SIM settings for the reaction ${}^{48}Ca+{}^{208}Pb$. This value is in good agreement with calculated values.



Fig 1: Spatial distributions of ²⁵⁴No ions in the FPD at different pressures of the He filling-gas. TASCA was operated in HTM. Dashed lines show the Gaussian fit.

Pure hydrogen and He-H₂-mixtures were used as filling gases in both modes as well. The optimal magnetic settings and gas pressures were investigated and the corresponding average charges of nobelium ions were determined. Within a 10% uncertainty, the measured transmissions for He, H₂ and mixtures of both gases were identical. When pure H₂ and a mixture of He and H₂ were used, we observed a better background suppression of targetlike ions as compared with pure helium.

More detailed information on the TASCA performance in ⁴⁸Ca+Pb reactions and average charges of the nobelium ions in various gases will be given in [8].

- [1] M. Schädel, Eur. Phys. J. D 45 (2007) 67. See also www.gsi.de/TASCA.
- [2] M. Schädel, J. Nucl. Radiochem. Sci. 8 (2007) 47.
- [3] A. Semchenkov et al., NIM B 266 (2008) 4153.
- [4] M. Schädel et al., GSI Sci. Rep. 2008 (2009) 138.
- [5] K.E. Gregorich et al., GSI Sci. Rep. 2006 (2007) 144.
- [6] Yu.Ts. Oganessian et al., PRC 64 (2001) 064309.
- [7] Yu.Ts. Oganessian et al., PRC 64 (2001) 054606.
- [8] J. Khuyagbaatar et al., to be published.

TASISpec – Heading towards its first experiment.

L.-L. Andersson¹, D. Rudolph², D. Ackermann³, Ch.E. Düllmann³, K. Eberhardt⁴, J. Even⁴,
U. Forsberg², J. Gellanki², J. Gerl³, P. Golubev², R. Hoischen^{2,3}, R.-D. Herzberg¹, F.P. Heßberger³,
E. Jäger³, J. Khuyagbaatar³, I. Kojouharov³, J.V. Kratz⁴, J. Krier³, N. Kurz³, E. Merchán³,
W. Prokopowicz³, M. Schädel³, H. Schaffner³, B. Schausten³, E. Schimpf³, A. Semchenkov^{5,6},
A. Türler^{5,7}, H.-J. Wollersheim³, A. Yakushev⁵, and P. Thörle-Pospiech⁴

 ¹University of Liverpool, Oliver Lodge Laboratory, Liverpool L69 7ZE, United Kingdom; ²Department of Physics, Lund University, S-22100 Lund, Sweden; ³GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung GmbH, D-64291
 Darmstadt, Germany; ⁴Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany; ⁵Technische Universität München, D-85748
 Garching, Germany; ⁶University of Oslo, 0315 Oslo, Norway; ⁷Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen, Switzerland

TASISpec (TAsca Small Image mode Spectroscopy) [1, 2] is a Si and Ge detector setup optimised for particle- γ -X-ray coincidence spectroscopy of superheavy elements in conjunction with the TASCA separator [3]. The detection system consists of 192 Si strips distributed over one double sided silicon strip detector (DSSSD) and four single sided silicon strip detectors (SSSSD). The DSSSD is the focal plane detector into which the residual nuclei are implanted and their subsequent decay products such as fission fragments or α particles are detected. The SSSSDs form a "box" upstream from the DSSSD and they are used to detect α particles which have escaped detection in the DSSSD, conversion electrons (CE) and possibly the second fission fragment. A seven-crystal Ge cluster detector is mounted directly behind the DSSSD and four clover detectors are mounted behind the four SSSSDs. The complete setup is thus composed of a total of 23 Ge crystals.

The setup is constructed to enable multi-coincidence spectroscopy such as α - γ -CE and α - γ - γ with unprecedented γ -ray efficiency and thus reveal essential information necessary to build reliable level schemes for superheavy elements.

During 2009 a thorough evaluation of the commissioning experiments was performed [2]. This involved amongst others detection efficiencies and implant-decay correlation times. As an example, the decay of ²⁵³No has been explored. The half life of the ground state was previously determined to $T_{1/2} = 1.56(2) \min [4]$. In the present analysis the half life is determined to $T_{1/2} = 1.61(21)$ min where the uncertainty originates mainly from the small number of α particles, which could be included in the analysis. In Fig. 1 the DSSSD hitpattern is shown. It shows the pixels in which the 8.0 MeV α particles relating to the decay of the ground state of ²⁵³No were detected. As can be seen in this figure the implants are nicely focused into a very narrow spot. Since the half life of ²⁵³No is rather long the pixels in the very centre of the focal spot where the implantation rates are at its highest, were excluded when determining the half life. This minimises the risk of random correlations between the incoming evaporation residues and the α particles.

In a commissioning run in July 2009 was the reaction 208 Pb(48 Ca,1n) 255 No applied to explore the benefits

gained from the usage of pulse-shape electronics. Pulse shape analysis could yield particle identification due to distinct ionisation schemes in the semiconductor material for different incidenting particles, like e.g. α particles and CE.

In the beginning of 2009 TASISpec was granted beamtime for its first main beam experiment. The experiment is scheduled for spring 2010 and will aim to explore Kisomers in ²⁵³No in detail.



Figure 1: The position of the detected 253 No correlated alpha particles in the DSSSD. On the *x* and *y*-axis the size of the DSSSD is indicated.

References

- L. -L. Andersson *et al.* GSI Scientific report 2008. http://www-wnt.gsi.de/kernchemie/images/ PDF_2008/NUSTAR-SHE-11.pdf
- [2] L.-L. Andersson et al., submitted to Nucl. Instrum. Meth.
- [3] A. Semchenkov *et al.*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 266, 4153 (2008).
- [4] R.-D. Herzberg et al., Eur. Phys. J. A (2009).

Pilot-Test Experiment with Os of a SISAK Setup for Hs-Chemistry Studies

F. Samadani¹, J. Alstad¹, F. Schulz¹, J. Nilssen¹, J.P. Omtvedt¹, H.B. Ottesen¹, S. Qureshi¹, Ch.E.

Düllmann², J.M. Gates², E. Jäger², J. Khuyagbaatar², J. Krier², M. Schädel², B. Schausten², K. Eberhardt³, J. Even³, D. Hild³, J.V. Kratz³, Ch. Roth³, N. Wiehl³, A. Türler⁴, A. Yakushev⁴

¹University of Oslo, Norway, ²GSI, Darmstadt, Germany, ³Johannes Gutenberg-

University of Mainz, Germany, ⁴TU Munich, Garching, Germany

A liquid-liquid extraction system for investigating chemical properties of element 108, hassium, was developed [1] using γ -emitting ¹⁸¹Os produced at the Oslo Cyclotron Laboratory (OCL). The system is targeted for the fast solvent extraction system SISAK [2] and based on OsO₄ reacting with NaOH. Such an experiment would be the first attempt to study Hs in the liquid phase. Successful Rf and Db experiments [3-5] performed at LBNL in Berkeley indicate that SISAK with its liquid scintillation detectors is sensitive enough to detect Hs, even though the Hs cross section is ~3 orders of magnitude lower.

The first investigation of the reaction between HsO_4 and NaOH was performed in a gas phase experiment [6]. The interaction of HsO_4 appeared somewhat weaker with NaOH than that of OsO_4 , in fair agreement with theoretical predictions [7]. The liquid-liquid extraction Hsexperiment proposed in the work presented here is based on results from this gas-phase experiment. In aqueous solution, it is assumed [1] that the reactions occurring are:

$$OsO_4(aq) + NaOH(aq) \leftrightarrow Na[OsO_4(OH)](aq)$$
 (1)

$$Na[OsO_4(OH)] + NaOH \leftrightarrow Na_2[OsO_4(OH)_2]$$
(2)

$$OsO_4(aq) \rightarrow OsO_4(org)$$
 (3)

The distribution ratio between NaOH solution and toluene, which was selected as organic phase because it is also suitable as solvent for the liquid scintillation detection used by SISAK, is given by:

$$D = \frac{[OsO_4]_{org}}{[OsO_4]_{aq} + [OsO_4(OH)]^{-} + [OsO_4(OH)_2]^{2^{-}}}$$
(4)

which can be rewritten as:

$$D = \frac{K_D}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_1 K_2 [\text{OH}^-]^2}$$
(5)

where K_I , K_2 and K_D are equilibrium constants for reactions (1), (2), and (3), respectively. Experiments were performed in Oslo, utilizing manual extractions and SI-SAK on-line measurements to carefully study the behavior of Os in this chemical system, see Samadani et al. [1] for details. The results are summarized in Fig. 1.

Based on the results from Oslo a "proof-of-principle" experiment with α -decaying Os isotopes was performed at GSI: the full SISAK setup [8], as it would be used for a Hs experiment with double α -detector arrays to simultaneously measure both phases (for the aqueous phase done indirectly, after a second extraction step) was set up and tested. ⁴⁰Ar¹¹⁺ ions from the UNILAC irradiated a ^{nat}Ce target in the gas-filled separator TASCA (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus) producing ¹⁷²⁻¹⁷⁵Os.



Figure 1: Comparison of data from OCL and GSI, together with fit of eq. (5) to OCL data.

In the separator focal plane a Recoil Transfer Chamber (RTC) was mounted. It was flushed with a He/O₂ gas mixture, which passed an oven (run at 600°C) mounted at the exit of the RTC to ensure fast and complete oxidation of Os. The volatile osmium tetroxide was transported to SISAK by the He/O₂ gas and dissolved in NaOH solution. After extraction into toluene the α -activity was measured in on-line flow cells by liquid scintillation detection. This was the first SISAK experiment behind TASCA. Results from this run using α -decaying ¹⁷²Os agree well with those of γ -measurements obtained in Oslo, as shown in Fig. 1. This successful experiment proved that the system is suitable for studying Hs.

References

- [1] F. Samadani et al., "Development of a SISAK extraction system for chemical studies of element 108, hassium", submitted to Radiochim. Acta.
- [2] J.P. Omtvedt et al., J. Alloy Comp. 271-273, 303 (1998).
- [3] J.P. Omtvedt et al., Journ. Nucl. Radiochem. Sciences, **3**, 121 (2002).
- [4] L. Stavsetra et al., Nucl. Instrum. Method Phys. Res. Sect. A, 543, 509 (2005).
- [5] J.P. Omtvedt et al. "Detection of ²⁵⁸Db with the SI-SAK Liquid Scintillation Detection System", manuscript in preparation for Radiochim. Acta.
- [6] A. von Zweidorf et al., Radiochim. Acta, 92, 855 (2004).
- [7] V. Pershina, Radiochim. Acta, 93, 373-376 (2005).
- [8] J.P Omtvedt, et al., Eur. Phys. J. D, 45, 91 (2007).

Liquid – liquid – extraction with the MicroSISAK – system

D. Hild¹, K. Eberhardt¹, J.V. Kratz¹, P. Löb², B. Werner²

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany;

²Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM), D-55129 Mainz, Germany

For studies of the chemical properties of the heaviest elements (Z > 103), it is indispensable to use fast and efficient systems, because of their short half-lives and low production rates [1]. A promising possibility for liquid chemistry in this field is the liquid – liquid – extraction by using micro reaction technology [2]. Therefore the *Institut für Mikrotechnik Mainz* developed a device, that agitates two liquids via a static digital mixer and separates them again via a hydrophobic Teflon membrane. The past experiments have shown that the principal idea could be realised with this apparatus called *MicroSISAK*.

The most important parameters to look at, are the separation of both liquid phases and the extraction yield. Last year, we reported on an efficient apparatus, with that the separation was increased by setting a backpressure at the outlet of the aqueous phase of our device [3]. The higher the flow rate we use to put the liquids in the microreactor, the higher is the needed backpressure to separate them. The correlation of flow rate and back pressure is shown in Figure 1 for a yield of separation not less than 98%.



Figure 1. Required back pressure for a separation yield over 98% depending on the flow rate

The extraction yield has been studied in different phase systems (see Table 1):

Table 1: reviewed extraction systems

nuclid / amount	aqueous solution	extraction agent
Hf-181 ~10 ⁻⁶ mol/l	H ₂ SO ₄ 0,5 mol/l	TOA 1 mol/l in
		toluene
Hf-181~10 ⁻⁶ mol/l	HNO ₃ 6 mol/l	DBP 0,25 mol/l in
		toluene
Tc-99m carrier-free	HNO3 0,01 mol/l	TPAC 10 ⁻⁴ mol/l in
		CHCl ₃

The calculation of the extraction yield results from the γ decay of the used nuclide. The activity in the organic phase after mixing and separation is compared with the one in the aqueous phase before the latter is pumped in the micro reactor. After some batch experiments, the three extraction systems were tested with different flow rates. The results of two systems are compared with the batch experiments in Figure 2 and 3.



Figure 2. Extraction yield vs. flow rate for Hf with TOA, the red line shows the results of the batch experiments



Figure 3. Extraction yield vs. flow rate for Tc with TPAC, the red line shows the results of the batch experiments

For these three extraction systems and the attempted flow rates, the extraction yield ranges between 15% and 45%. This is unsatisfactory.

To find out, why the extraction is not as good as expected, there are experiments running to explore the effects of the contact time of the emulsion. There are also plans to run the MicroSISAK with higher temperature to check out the influence of the diffusion between the two phases.

References

- [1] Schädel M., Angew. Chem. 2006; 118, 378 414
- [2] Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H., Microreactors, Wiley-VCH 2000
- [3] Hild D. et al, Institut f
 ür Kernchemie der Universit
 ät Mainz, Annual Report A18 (2008)

Acknowledgement

This work was financially supported by BMBF (06MZ223I).

Accuracy studies and first mass measurements at TRIGA-TRAP*

C. Smorra^{1,2}, T. Beyer^{2,3}, D. Beck⁴, K. Blaum^{2,3}, M. Block⁴, K. Eberhardt¹, M. Eibach^{1,2},

F. Herfurth⁴, J. Ketelaer⁵, Sz. Nagy^{3,4}, W. Nörtershäuser^{1,4}, D. Renisch¹ and J. Runke¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany; ²Ruprecht Karls-Universität, Heidelberg,

Germany; ³Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, Germany; ⁴GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenfor-

schung, Darmstadt, Germany; ⁵Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany;

Introduction: At present atomic masses are obtained with the highest precision by measuring the cyclotron frequency of a stored ion in a Penning trap [1]. TRIGA-TRAP at the research reactor TRIGA-Mainz is so far the only Penning trap mass spectrometer installed at a nuclear reactor, which provides short-lived neutron-rich radionuclides in the mass region 80 < A < 140 by thermal-neutron induced fission. The goal of TRIGA-TRAP is to perform mass measurements on these nuclides in order to contribute to improvements of nuclear structure studies, nucleo-synthesis calculations and the predictive power of nuclear mass formulas [2].

Results: At TRIGA-TRAP the time-of-flight ion cyclotron resonance (TOF-ICR) method is routinely used to determine cyclotron frequencies of ions produced by offline ion sources. A laser ablation ion source [4] provides carbon clusters ${}^{12}C_n^+$ as reference ions for mass calibration and to study systematic uncertainties of the mass spectrometer. One systematic uncertainty due to nonlinear magnetic field fluctuations depends on the time elapsed between two measurements Δt . The magnitude of this effect was determined in a long-term measurement of the cyclotron frequency of C_{20}^+ to be

$$\frac{\Delta \omega_{ref}}{\omega_{ref}} = 4 \cdot 10^{-11} \,/ \min \cdot \Delta t.$$

A trap misalignment leads to a systematic uncertainty in the mass calibration which increases with the mass difference of the ion of interest to the reference ion $(m - m_{ref})$. This so-called mass-dependent systematic effect was investigated by the determination of well-defined frequency ratios r of carbon cluster ions over a broad mass-range. About 70 frequency ratio measurements yield

$$\frac{\Delta r_m}{r} = -1.8(1) \cdot 10^{-9} \ (m - m_{ref}) / u$$

as the result for the mass-dependent systematic effect at TRIGA-TRAP. After correction of these two systematic effects the residual relative systematic uncertainty of the measurements was found to be $2.5 \cdot 10^{-8}$. A detailed description of these tests is given in [4]. Ions for a mass measurement of ¹⁹⁷Au have also been

Ions for a mass measurement of ¹⁹⁷Au have also been produced with the laser ablation ion source using a gold foil as target. The literature value of the mass of ¹⁹⁷Au listed in the atomic-mass evaluation (AME) 2003 [5] was confirmed with the TRIGA-TRAP mass spectrometer. The frequency ratio to C_{16}^+ was determined with a precision of 6.9 keV ($\delta m/m = 3.7 \cdot 10^{-8}$). A cross-check with C_{15}^{+} has been performed at the same time to ensure the accuracy of the measurement. The results of the measurements are shown in Fig. 1.



Figure 1: Results of the mass measurement of $^{197}Au^+$. The red lines represent the uncertainty of the literature values in [5], and the data points the results of TRIGA-TRAP.

Outlook: Further offline mass measurements on lanthanoids and actinoids will be performed in 2010. Concerning the online coupling to the TRIGA reactor, a gas-jet system is being connected to an ECR ion source to transport and ionize the radionuclides. An RFQ buncher is being installed to provide cooled ion bunches for highprecision mass measurements on neutron-rich fission products.

References

- [1] K. Blaum, Phys. Rep. 425, 1-78 (2006).
- [2] J. Ketelaer *et al.*, Nucl. Inst. Meth. **594**, 162-177 (2008).
- [3] C. Smorra et al., J. Phys. B 42, 154028 (2009).
- [4] J. Ketelaer et al., Eur. Phys. J. D, submitted (2009).
- [5] G. Audi et al., Nucl. Phys. A 729, 337-676 (2003).

Acknowledgements: The financial support from the Helmholtz Association for National Research Centers (HGF) under Contracts VH-NG-037 and VH-NG-148, the Max-Planck society, the 'Bundesministerium für Bildung und Forschung' under contract 06MZ91721, and the 'Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation' under contract 961-386261/854 is acknowledged. Sz. Nagy acknowledges support from the Alliance Program of the Helmholtz Association (HA216/EMMI).

Commissioning of TRIGA-LASER - tests and developments of the LaSpec beamline

J. Krämer¹, K. Blaum², K. Eberhardt¹, Ch. Geppert^{1,3}, M. Hammen¹, A. Krieger¹, R. Neugart¹, W. Nörtershäuser^{1,3}, R. Sánchez^{1,3}, B. Sieber¹, and the TRIGA-SPEC collaboration

¹Universität Mainz, Institut für Kernchemie, Germany; ²Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, Germany; ³GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt, Germany

Introduction: The major parts of the TRIGA-LASER experiment for collinear laser spectroscopy on exotic fission products from the TRIGA research reactor [1] are now installed and are currently being commissioned. Besides the exploration of unknown ground in the nuclear chart with respect to spins, moments and charge radii, the experiment is the prototype of the the LaSpec experiment [2] at FAIR, GSI and will serve as a development platform until the final installation at FAIR.

Experimental: For commissioning, laser spectroscopy experiments were carried out with stable Rb ions from an offline ion source. The charge exchange cell (CEC) and the optical detection system were installed at the beamline and tested. Charge exchange of the rubidium ions was accomplished with potassium vapor produced in the cell at temperatures of $100 - 200^{\circ}$ C. A charge exchange efficiency of 99% can be reached. However, laser spectroscopy experiments will be performed with efficiencies of 20 - 40% at about 140° C to avoid artificial broadening of the resonance lines. To change the velocity of the neutralized beam for Doppler tuning, the CEC can be floated to a potential of up to 10 kV. Voltage scans can either be performed with a Heinzinger PNChp10000 high-precision high-voltage power supply programmed via GPIB or with a Kepco HV amplifier controlled by the voltage of a 16 Bit DAC. The fluorescence detector after the CEC is a combination of a light collecting elliptical mirror with a light guide and a photomultiplier. The Hamamatsu R1017 multiplier exhibits 5% quantum efficiency at the Rb transition wavelength of 780 nm.

Results: The first laser spectroscopy experiments were performed with Rb atoms after charge exchange with an acceleration voltage of 10 kV and a maximum Doppler tuning voltage of ± 1 kV. This range is equivalent to approximately 9.5 GHz and sufficient to record the full Rb hyperfine structure of both naturally abundant isotopes ⁸⁵Rb and ⁸⁷Rb simultaneously. This is shown in Fig. 1, which shows the complete hyperfine structure as a function of the scanning voltage. The inset shows the strongest peak and demonstrates the resolution. The linewidth of 25 MHz is close to the natural linewidth of 6 MHz. The detection efficiency was optimized and a value of $\epsilon \approx 1$ photon / 360 atoms was achieved. The background caused by scattered laser light is about 150 kHz at 0.6 mW and therefore still too high. However, a signal-to-noise ratio of ≈ 2 in a 6 h integration time, assuming a resonance scan with 20 points, can be achieved with an atom beam intensity of 1×10^4 atoms/s. Currently, a



Figure 1: Full hyperfine spectrum of ⁸⁵Rb and ⁸⁷Rb and enlarged scan of the strongest peak. Spectra are the sum of 10 and 50 scans for the overall spectrum and the single peak, respectively ($P_{\text{Laser}} = 0.54 \text{ mW}$, $I = 3 \times 10^7 \text{ atoms/s}$).

particle detection system for low count rates is being tested which will allow to perform particle-photon coincidence measurements to increase the sensitivity [3]. Lower straylight background and higher detection efficiency of fluorescence light are the objectives of a new light collection module which is currently being designed and simulated. Coupling to the reactor and first online experiments are expected for the end of 2010.

References

- J. Ketelaer, J. Krämer, et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 594 (2008) 162-177.
- [2] W. Nörtershäuser, P. Campbell, and the LaSpec collaboration, Hyp. Int. 171 (2006) 149.
- [3] D.A. Eastham, Jour. Phys. G12 (1986) L205

Acknowledgment

Work supported by HGF under contract VH-NG-148 and 'Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation' under contract 961-386261/854.

Towards Laser Cooling of Magnesium Ions for Sympathetic cooling of Highly Charged Ions at SPECTRAP

Radu Cazan^{1,2}, Christopher Geppert^{1,2}, Wilfried Nörtershäuser^{1,2}

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²GSI Helmholtzzentrum für

Schwerionenforschung GmbH, Darmstadt

Introduction: Experiments with highly charged ions (HCI), especially with H-like and Li-like ions are an excellent testing ground for quantum electrodynamics (OED) in strong electric and magnetic fields and for precise measurements of fundamental constants. At the ESR, an experiment is being prepared to search for the hyperfine transition in lithium-like ²⁰⁹Bi⁸²⁺ in order to disentangle nuclear structure from QED effects [1]. Subsequent precision laser spectroscopy measurements of these transitions are prepared by the SPECTRAP collaboration [2] as part of the HITRAP project [3]. As in most experiments with trapped ions, it is necessary to reduce the temperature of the ions in order to increase the accuracy of the measurements and to diminish the magnitude of some undesirable effects such as Doppler shifts or to extend the storage time of the ions in the trap. In the SPECTRAP experiment, resistive cooling is foreseen for first experiments. Meanwhile, we are currently setting up a laser system for laser cooling of Mg⁺ ions inside the trap, with which HCI can be quickly and efficiently cooled down sympathetically.

Experimental: The laser system is composed of a 1.1 W fiber laser at 1118.54 nm and two successive second harmonic generation (SHG) ring cavities for frequency quadrupling (Fig.1). In the first SHG cavity, non-critical phase matching (NCPM) of a lithium triborate (LBO) crystal is used for doubling. The 20 mm long LBO nonlinear crystal was cut for NCPM with an optimum beam waist [4] of 28 μ m. Using the ray transfer matrix analysis [5] we designed a bow tie resonator that allows us to fit the oven with the crystal kept at T = 90°C in the middle of the short arm and to obtain the required beam waist in the crystal (see Fig. 2). The total length of the cavity is 1709 mm and has a full folding angle of 30°. The cavity length is stabilized to the laser frequency using the Hänsch-Couillaud locking scheme [6].

The second SHG cavity uses critical phase matching of a β -barium borate (BBO) crystal for doubling from 559.27 to 279.63 nm. A 7 mm long Brewster-cut BBO-crystal was used for type I CPM corresponding to an optimum beam waist of 16 μ m [4]. We designed a bow-tie resonator capable of achieving a focus in the middle of the crystal with a waist of 16 μ m in the vertical plane and 25 μ m in the horizontal plane (see Fig. 2). The small astigmatism is introduced by the concave spherical mirrors, crystal faces and crystal axis. The full folding angle is 18.8° and the total length of the cavity is 504 mm.

Results: We obtained up to 80% coupling efficiency of the fundamental laser beam into the first cavity. With an input power level of 970 mW in front of the cavity, the maximum green output was approximately 240 mW, which is in accordance with the simulations.

For the second doubler we measured a coupling efficiency of up to 80% at resonance and we were able to obtain a power level of maximum 16.7 mW for the 279 nm radiation with an input power level of approximately 210-220 mW at 559 nm. Further efforts will be made in order to optimize the locking stability of both SHG cavities before the system will be used for the first time at SPECTRAP.



Figure 1. Schematic layout of the experiment



Figure 2. Beam waist inside the first (top) and the second (bottom) cavity

References

- [1] V.M. Shabaev et al.: Phys.Rev.Lett. 86, 3959 (2001)
- [2] M. Vogel et al.: Rev.Sci.Instr. 76, 103102 (2005)
- [3] H.-J. Kluge et al.: Adv. Quant. Chem. 53, 83 (2008)
- [4] G.D. Boyd, D.A. Kleinman: J. Appl. Phys. 39, 3597 (1968)
- [5] T. Freeregarde et al.: Opt.Commun. **199**, 435 (2001)
- [6] T.W. Hänsch, B. Couillaud: Opt.Commun. 35, 441 (1980)

Acknowledgement

This work was supported by Helmholtz Association under Contract VH-NG-148 and by the Research Center "Elementary Forces and Mathematical Foundations" (EMG) at the University of Mainz.

High Voltage Calibration at ISOLDE/CERN

A.Krieger¹, Ch. Geppert^{1,2}, S. Rosendahl³, C. Weinheimer³, D. Yordanov⁴, J. Schipper⁵, J. Krämer¹ and W. Nörtershäuser^{1,2}

¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Germany; ²GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, Darmstadt,

Germany; ³Institut für Kernphysik, Universität Münster, Germany; ⁴MPI für Kernphysik, Heidelberg, Germany;

⁵CERN, CH-1211 Geneva 23, Switzerland

Introduction: The precise knowledge of the ion source potential of better than 10^{-4} is mandatory for collinear laser spectroscopy [1]. At ISOLDE/CERN [2] there are two power supplies available to accelerate ion beams up to 60 keV (later ascribed as *Astec* and *Heinzinger*). At the University of Münster a high precision voltage divider *KATRIN* has been build, which was specified by the PTB Braunschweig to sub-ppm accuracy and stability [3]. This device has been installed at ISOLDE to perform calibration measurements on *Astec* and the new *Heinzinger* power supply.



Figure 1. Deviation of the voltage determination between the KATRIN divider and ISOLDE HV readout applied to the *Heinzinger* and *Astec* power supply. The dashed lines show the deviation between the first version of the KATRIN divider and the two *Astec* devices from the year 2008. At that time we were able to measure up to 35 kV only, thus we had to extrapolate up to 60 kV.

Experimental: The *KATRIN* voltage divider scales the applied voltage down by a factor of 3636. This divided voltage is measured by a FLUKE 8508A digital reference multimeter. In order to avoid drifts within this precision voltmeter, a 10 V reference potential has been provided by a Fluke 732A high stability power supply. To calibrate the ISOLDE power supplies, the displayed potential given by the internal HV dividers from the ISOLDE controls is compared with a synchronous measurement of the *KATRIN* divider.

Results: For the calibration measurements, the voltage of the power supplies was stepwise increased from 10 kV up to its maximum of 60 kV. After setting a new voltage the power supplies had 7 minutes to thermally stabilize before we took three times synchronous voltage readings of the ISOLDE controls and the *KATRIN* setup in a sequence of 30 seconds. Figure 1 shows the discrepancy of the ISOLDE display against the *KATRIN* divider measurement. We found a disagreement of the displayed voltage by the *Heinzinger* power supply to the *KATRIN* device of 2,36(13) × 10⁻⁴ and thus about 14

volts at 60 kV. In case of the *Astec* power supply we observed a discrepancy of 45 V at 60 kV. This corresponds to a relative deviation of about $7,50(23) \times 10^{-4}$. In comparison with our HV measurements of the previous *Astec* power supply that was replaced by the new *Heinzinger* device performed in 2008, the calibrations seem to be in good agreement independent of the power supplies. As the associated ISOLDE HV dividers and measurement devices, used to display the readout voltage, have not been exchanged, it seems obvious that these components are responsible for the discrepancy to the applied voltages.



Figure 2. Discrepancy of the isotope shift ^{24–26}Mg measured in 2009 at COLLAPS/CERN to the literature value. Including the high voltage calibration decreases the difference and thus it is in agreement with the measurements from Batteiger et al.

To demonstrate the importance of this calibration for collinear spectroscopy, fig.2 shows its influence on the ^{24–26}Mg isotope shift measurements from 2009 [4]. The red dots ascribe the evaluated values from collinear laser spectroscopy. Here we found a substantial deviation in the order of about 80 MHz to the literature value that was measured with high accuracy in a Paul trap [5]. Including the high voltage calibration eliminates the discrepancies.

These calibration measurements demonstrated the longterm stability of the power supplies and therewith our previous calibration. It eliminated discrepancies between other laser spectroscopic measurements in previous years and will improve the accuracy of further experiments.

References

- [1] S. L. Kaufman, Optics Communications (1976) 17, 309-312
- [2] E. Kugler, Hyperfine Interactions (2000) 129, 23-42
- [3] T. Thümmler, New Journal of Physics 11 (2009) 103007
- [4] J. Krämer, Dissertation in preparation (2010), Universität Mainz
- [5] Batteiger et al. Phys. Rev. A80 (2009) 022503

Acknowledgement

This work is supported by BMBF Contract No. 06TU263I, 06MZ9178I, 06UL264I, Helmholtz Association Contract VH-NG-148 and Carl-Zeiss-Stiftung AZ:21-0563-2.8/197/1.

Electromagnetic Excitation of Neutron-Rich Ni Isotopes

T. Le Bleis^{1,2,3}, D. Rossi⁴, P. Adrich¹, F. Aksouh¹, H. Alvarez-Pol⁵, T. Aumann¹, J. Benlliure⁵, M. Boehmer⁶, K. Boretzky¹, E. Casarejos⁵, M. Chartier⁷, A. Chatillon¹, D. Cortina-Gil⁵, U. Datta Pramanik⁸, H. Emling¹, O. Ershova^{1,3}, B. Fernandez-Dominguez⁷, H. Geissel¹, M. Gorska¹, M. Heil¹, H. Johansson^{1,9}, A. R. Junghans¹⁰, A. Klimkiewicz^{1,11}, O. Kiselev^{1,4}, J.V. Kratz⁴, N. Kurz¹, M. Labiche¹², R. Lemmon¹³, Y. Litvinov¹, K. Mahata¹, P. Maierbeck⁶, T. Nilsson⁹, C. Nociforo¹, R. Palit¹⁴, S. Paschalis⁷, R. Plag^{1,3}, R. Reifarth^{1,3}, H. Simon¹,

K. Sümmerer¹, A. Wagner¹⁰, W. Walus¹¹, H. Weick¹, and M. Winkler¹

¹GSI, Darmstadt, Germany; ²IPHC, Strasbourg, France; ³Univ. Frankfurt, Germany; ⁴Univ. Mainz, Germany;

⁵Univ. Santiago de Compostela, Spain; ⁶TU Munich, Germany; ⁷Univ. Liverpool, UK; ⁸SINP Kolkata, India;

⁹Chalmers Göteborg, Sweden; ¹⁰FZ Dresden Rossendorf, Germany; ¹¹Jagiellonian Univ., Krakow, Poland; ¹²Univ. Paisley,

UK; ¹³Daresbury, UK; ¹⁴TIFR Mumbai, India

As a response to an external electromagnetic field, a nucleus can be collectively excited to a Giant-Resonance state. The Giant Resonances, and in particular the isovector Giant Dipole Resonance (GDR), have been extensively studied both theoretically and experimentally in stable nuclei. In the early 1990s, theoretical studies predicted the presence of low-lying dipole strength below the GDR region in isospinasymmetric nuclei. This new dipole mode, usually referred to as Pygmy Dipole Resonance (PDR), has been attributed to the oscillation of a neutron- or a proton-skin against an isospin-saturated core [1]. More recently, experimental developments allowed the investigation of the dipole response of short-lived nuclei. In particular, neutron-rich Sn isotopes were studied using heavy-ioninduced electromagnetic excitation at relativistic energies in inverse kinematics at the LAND-R³B setup at GSI. The differential cross section $d\sigma/dE^*$, which is obtained from invariant-mass reconstruction, shows the presence of low-lying strength in the dipole response that cannot be explained by the GDR alone, and which has been associated with the Pygmy Resonance mentioned above [2].

In order to study the dipole response of neutronrich Ni isotopes including ⁶⁸Ni, a similar experiment has been performed by the LAND collaboration using the Coulomb excitation technique. The neutron-evaporation channels have been investigated and the strength distribution was obtained. Measurements were performed with three different targets (C, Sn and Pb) in order to distinguish electromagnetic and nuclear-induced excitations. A measurement without target yielded the background contribution. While electromagnetic excitation occurs at impact parameters larger than the sum of the radii of the colliding nuclei, the nuclear contribution stems from a narrow impact-parameter range close to the grazing impact parameter b_c. This determines the target dependence of the nuclear cross section σ_N scaling basically with the sum of the two radii, *i.e.*, $\sigma_N \propto A_T^{1/3} + A_P^{1/3}$. In addition to this 'blackdisc' approach, we have considered a model taking into account the transparency of the nuclei for an impactparameter range Δb , yielding $\sigma_N \propto [b_c - \Delta b/2] \Delta b$. Here, we adopt the parameterization of b_c based on empirical nuclear densities and Eikonal calculations, which has been checked against measured cross sections for electromagnetic dissociation of stable nuclei [3]. The charge dependence of the electromagnetic contribution

 $\sigma_c \propto Z_T^{\alpha}$ was determined from a semi-classical calculation resulting in, e.g., $\alpha = 1.61(2)$ for the 1n cross section of ⁶⁸Ni. Fits to the obtained cross sections with the three targets show that both models lead to the same results. It is then possible to determine the nuclear component of the interaction with Pb using the results obtained on C, e.g., $\sigma_{\rm N}^{\rm Pb} = 1.57(20) \, \sigma^{\rm C} \, \text{for}^{68} \text{Ni}.$

The preliminary analysis of both integrated and differential cross sections for electromagnetic dissociation of ^{67–69}Ni shows that the cross sections cannot be explained only by the excitation of the GDR with parameters from various systematics. In particular, a larger cross section in the low-energy part of the spectrum is observed, which can be described by the addition of extra dipole strength exhausting 5 to 10% of the energy-weighted sum rule. The comparison of our result, which refers to the dominant neutron-decay, with a recent (γ , γ ') measurement for ⁶⁸Ni [4] yields a decay branching ratio of about 3% for the gamma back-decay of the Pygmy resonance in this nucleus.

Although the analysis is still on-going, we can say in summary that evidence for the presence of a low-energy component in the dipole-strength distribution of neutronrich Ni isotopes has been obtained indicating, a systematic nature of the PDR mode.

References

- N. Paar et al., Rep. Prog. Phys. 70 (2007) 691 and references [1] cited therein.
- P. Adrich et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 132501. A. [2] Klimkiewicz et al., Phys. Rev. C 76 (2007) 051603(R).
- T. Aumann et al., Phys. Rev. C 51 (1995) 416; C.J. Benesh [3] et al., Phys. Rev. C 40 (1989) 1198.
- [4] O. Wieland et al., Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 062502.

Acknowledgements

This work is supported in part by BMBF grant 06MZ2221, by the HGF Young Investigators Project VH-NG-327, and by the Alliance Program of the Helmholtz Association (HA216/EMMI).

Cubic boron nitride: A new prospective material for ultracold neutron application

Yu. Sobolev^{†a,c}, Th. Lauer^a, Yu. Borisov^c, M. Daum^{d,e,f}, N. du Fresne^a, L. Göltl^d, G. Hampel^b, W. Heil^a, A. Knecht^{d,h}, M. Keuneckeⁱ, J.V. Kratz^b, T. Lang^a, M. Meister^a, Ch. Plonka-Spehr^b, Yu. Pokotilovski^j, P. Reichert^b, U. Schmidt^g, Th. Krist^k, N. Wiehl^b, J. Zenner^{b,d}

^aInstitute for Physics, University of Mainz, Germany ^bInstitute for Nuclear Chemistry, University of Mainz, Germany ^cPetersburg Nuclear Physics Institute, Russia ^dPaul Scherrer Institut, Switzerland ^ePhysik-Department, University of Munich, Germany ^fDepartment of Physics, University of Virginia, USA ^gPhysical Institute, University of Heidelberg, Germany ^hUniversity of Zurich, Switzerland ⁱFraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik, Braunschweig, Germany ^jJoint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia ^kHelmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie

Abstract

For the first time, the neutron wall potential of natural cubic boron nitride (cBN) was measured at the ultracold neutron source of the reactor TRIGA Mainz. We used a time-of-flight method and found a value of $V = 305 \pm 15$ neV. This is in good agreement with the result extracted from neutron reflectometry data and with theoretical expectations. Because of its high critical velocity for ultracold neutrons and its good dielectric characteristics, cubic boron nitride coatings (isotopically enriched) will be useful for a number of applications in ultracold neutron experiments.

The storage of ultra cold neutrons (UCN) in material bottles is based on the reflection of the neutron caused by the strong coherent interaction with the atomic nuclei of the surface material. Quantum mechanically, this can be described by an effective potential which is commonly referred to as Fermi pseudo or optical material wall potential $U_F = V - W$. Herein, V describes the reflectivity and depends on the atomic density N_i and on the coherent scattering length b_i of the material composition:

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m_{\rm n}} \cdot \sum_i N_i b_i. \tag{1}$$

The wall potential defines a critical velocity $v_c = \sqrt{2 V/m_n}$ up to which neutrons are totally reflected from the surface. Therefore, *V* has to be as high as possible to increase statistics in UCN storage experiments. Besides this, certain experiments like the search for a permanent electric dipole moment of the neutron (nEDM) require additional properties of the material like high electrical resistivity, non-magnetic properties, and high vacuum compatibility.

Looking for new materials, we got interested in cubic boron nitride (cBN). Due to its chemical composition and its hardness, the theoretical expectation value for natural cBN is $V \approx 320$ neV. This has to be compared with the so far highest known wall potential commonly used in UCN experiments: ⁵⁸Ni with $V \approx 346$ neV. Nickel, however, is conductive and magnetic.



Figure 1: Draft of the experimental setup, not at scale.

Using the time-of-flight (ToF) technique in a dedicated experiment at the UCN source of the reactor TRIGA Mainz, we mea- † On leave from PNPI sured the energy-dependent transmission of UCN through a natural cBN sample of about 300 nm thickness coated on a silicon wafer and determined its critical velocity. The experimental setup is shown in Fig. 1. The cBN sample was placed in a foil holder in front of a chopper following a flight path of about 1 m towards the UCN detector. Fig. 2 shows the obtained time-of-flight spectra with and without sample. From these data, the velocity-dependent transmission properties of the cBN are derived.



Figure 2: Obtained time-of-flight data with/out cBN sample.

Details about the analysis are described in [1]. We found a value $V = 305 \pm 15 \text{ neV}$. Independently, the wall potential was also measured by cold neutron reflectometry: $V = 300 \pm 30 \text{ neV}$. Both measured values agree with each other and are in good agreement with the theoretical expectation obtained from Eq. 1. In addition, the insulator properties of the cBN sample were investigated and a value for the specific resistivity $R > 3.4 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ was found.

In conclusion, cubic boron nitride is a very promising material for coatings with high wall potential and high resistivity. Tests in the near future will focus on isotopically pure ¹¹cBN ($V_{\text{theor.}} = 351 \text{ neV}$). With this material, the high absorption cross section of ¹⁰B can be overcome.

[1] Yu. Sobolev et al., NIM A 614, 461 (2010), *Cubic boron nitride: A new prospective material for ultracold neutron application*

Are neutrons really neutral?

C. Plonka-Spehr^a, A. Kraft^f, P. Iaydjiev^{b,c}, J. Klepp^d, V. V. Nesvizhevsky^b, P. Geltenbort^b, Th. Lauer^a, A. Frank^e

^aInstitute for Nuclear Chemistry, University of Mainz, Germany ^bInstitut Laue-Langevin, Grenoble, France ^cInstitute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria ^dFaculty of Physics, University of Vienna, Austria ^ePNPI, Gatchina, Russia ^fInstitute for Physics, University of Mainz, Germany

Abstract

We developed an optical device for ultracold neutrons and investigated the influence of a tilt of its neutron guiding components. The analysis of our results [1] has shown the potential to test the electric neutrality of the free neutron on the $10^{-22}q_e$ scale with such a method.

Atom and neutron neutrality as well as electric charge quantization (ECQ) are well-established experimental observations. However, their true understanding still remains a long standing question of basic interest ever since the discovery of an elementary electric charge by Milikan and others. In the present framework of the Standard Model (SM) of fundamental particle physics, ECQ implies that the charges of all known particles can be derived from integer multiples of one fundamental electric charge, namely that of the d-quark with $Q_d = -1/3 q_e$. The appearance of ECQ is associated with basic principles of the underlying structure of the SM such as gauge invariance of the Lagrangian. However, ECQ might not be a natural consequence of this model as there remains still one unknown parameter which could, in principle, lead to charge dequantization. As a consequence, so called neutral particles like the neutron could carry a small 'rest charge'.

Today's experimental accuracy on the neutron's neutrality has reached a sensitivity of $10^{-21} q_e$. Such direct measurements have in common that any beam deflection Δx of a charged particle depends on the square of its traveling time in an electric field *E*:

$$\Delta x \propto \frac{qE}{m} t^2, \tag{1}$$

where *q* is the charge and *m* the mass of the particle. Due to the low velocity of ultracold neutrons (UCN), < 7 m/s compared to cold or thermal neutrons, the square traveling time t^2 and hence the discovery potential of the method can be improved significantly in a UCN beam experiment.

Our experimental setup can be described as a highresolution optical camera for UCN (see Fig. 1) and [1]: A neutron beam (a) is fragmented via an entrance grating (b). After a flight path along neutron guides (e) and between a situated perpendicular electric field (not shown here), the neutrons encounter a cylindrical mirror (f) which reflects the UCN back and focuses the image of the entrance grating back onto an exit grating (g). The exit grating is moved across the incident beam profile. This results in a modulation of the detected count rate as shown in our last annual report. According to (1),



Figure 1: Draft of the experiment, at scale.

a presence of a neutron electric charge would lead to a shift in the observed count rate being maximum at the steep slope of the observed modulation curve.

With an upgrade of this experiment in 2009, we investigated the apparently most important systematic effect of a tilt of the neutron guides in *z*-direction. Such a tilt (which could arise e.g. from electrostatic forces between the electrodes) limits the discovery potential of the method as it would mimic an electric charge. Aiming at a sensitivity of $\delta q_n = 10^{-22} q_e$, the acceptable limit for such a tilt was found to be on the μ m-scale.



Figure 2: ToF spectrum of UCN between the two gratings.

We further developed a direct measurement of the mean transit time (from which $t^2 = 0.022 \text{ s}^2$ can be derived) in the relevant region along the situated electrodes by means of a dedicated chopper system, see Fig. 2. Further information can be found in [1].

Email address: plonka@uni-mainz.de (C. Plonka-Spehr) Report submitted to Kernchemie / Mainz
A new test of Time Dilation at ESR using fast ⁷Li⁺-ions

B. Botermann^{1,2}, T. Kühl¹, W. Nörtershäuser^{1,2}, T. Stöhlker¹, C. Geppert², G. Huber³, S. Karpuk³,
 C. Novotny³, D. Bing⁴, D. Schwalm⁴, A. Wolf⁴, G. Gwinner⁵, T. W. Hänsch⁶, S. Reinhardt⁶, and G. Saathoff⁶
 ¹GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, D-64291 Darmstadt, Germany; ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ³Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ⁴Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, D-69117 Heidelberg, Germany; ⁵University of Manitoba, Winnipeg, Canada; ⁶Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Str. 1, D-85748 Garching,

Germany

One of the fundamental principles in modern physics is Local Lorentz Invariance (LLI), which describes spacetime symmetry in the theories of the electromagnetic, the strong and the weak force as well as the local part of general relativity. Time dilation is one of the well known consequences of LLI and Special Relativity (SR), respectively, and can be probed by experiment. Such a test can be performed by simultaneous excitation of an electric dipole transition of fast moving ions. The presented experiment uses ⁷Li⁺ ions, stored at the experimental storage ring (ESR) with an velocity of 33,8 % of the speed of light. The schematic setup is shown in figure 1.

In the used experiment geometry the wavelengths of the excitation lasers ($\lambda_{a,p}$) and the wavelength of the dipole transition of metastable ⁷Li⁺ ions at rest ($\lambda_0 = 548,5$ nm) have to obey

$$\frac{\lambda_a \cdot \lambda_p}{\lambda_0^2} = 1 \quad (1)$$

if SR is valid. Here, $\lambda_a(\lambda_p)$ denotes the wavelength of the laserbeam which is aligned antiparallel (parallel) to the flight direction of the ions. In test theories [1, 2] hypothetical deviations from SR can be addressed by a dimensionless parameter $\epsilon(\beta^2)$ added to eq. (1)

$$\frac{\lambda_{a} \cdot \lambda_{p}}{\lambda_{0}^{2}} = 1 + \varepsilon(\beta^{2}) \quad (2)$$

By using the Einstein clock synchronisation the experiment is not sensitve to the one-way speed of light and therefore the parameter $\varepsilon(\beta^2)$ is only dependent on orders of β^2 .

Due to the relativistic time dilation, the wavelengths of the exciting lasers have to obey $\lambda_{a,p} = \lambda_0 \cdot \gamma \cdot (1 \pm \beta)$, where $\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2}$ is the well-known Lorentz factor and $\beta = v/c$ is the velocity of the ions in terms of the speed of light. With this setup the frequencies of the lasers can be fixed down to 1 MHz which corresponds to a relative accuracy of $\Delta v/v = 10^{-9}$.

During the beam time in February 2009 the transition frequencies v_a and v_p of the moving ions have been determined to an overall accuracy of $\Delta v/v = 10^{-8}$ which is a factor 10 more accurate than the previous experiment at GSI [3]. This leads to an upper bound for the parameter $\varepsilon(\beta^2)$ of

$$\epsilon(\beta^2) < 1.6 \cdot 10^{-8}$$
 . (3)



Figure 1: Schematic setup of the laser spectroscopy experiment for a test of time dilation at ESR. The laserlight for the antiparallel excitation ($\lambda_a = 780$ nm) of the lithium ions is provided by a diode laser, while the light for the parallel excitation ($\lambda_p = 386$ nm) is generated by a frequency-doubled Ti:Sa laser. The wavelengths of both lasers are stabilised to well known transitions in atomic rubidium and molecular iodine using frequency modulation spectroscopy.

In the photon sector of the Standard Model Extension [4] $\epsilon(\beta^2)$ can be expressed by an expansion in terms of β^2 with a coefficient κ_{tr}

$$\varepsilon(\beta^2) = 2 \cdot \kappa_{tr} \cdot \beta^2 + O(\beta^4)$$
 (4)

This parameter is interpreted as vacuum birefringence and the presented experiment gives an upper limit for deviations from zero of

$$\kappa_{\rm tr} < 7,05 \cdot 10^{-8}$$
 . (5)

This is comparable with the most stringent previous test [5]. Within the uncertainties of the experiment, no deviations from SR are found. In upcoming beam times, we expect to reduce the upper bound of κ_{tr} by a factor of 10.

References

[1] R. Mansouri et al., General Relativity and Gravitation **8**, 515 (1977)

- [2] V. Kostelecký et al., Physical Review D 39, 683 (1989)
- [3] C. Novotny et al., Physical Review A 80, 022107 (2009)
- [4] M. Tobar et al., Physical Review D 71, 025004 (2005)
- [5] S. Reinhardt et al., Nature Physics 3, 861 864 (2007)

Acknowledgement

This work was supported by the Helmholtz Association under Contract No. VH-NG-148, by the BMBF under Contract No. 06MZ9179I and by DFG under Contract No. 789/1-1 548320.

Precision Laser Spectroscopy of Beryllium*

M. Žáková¹, Z. Andjelkovic¹, J. Krämer¹, A. Krieger¹, R. Neugart¹, D. Tiedemann¹, Ch. Geppert^{1,2},
W. Nörtershäuser^{1,2}, R. Sánchez^{1,2}, T. Neff², K. Blaum³, M.L. Bissell⁴, M. Kowalska⁴, D. Yordanov⁴,
G.W.F. Drake⁵, F. Schmidt-Kaler⁶, Z.-C. Yan⁷, and C. Zimmermann⁸

¹Universität Mainz, Germany; ²GSI, Darmstadt, Germany; ³MPI Heidelberg, Germany; ⁴CERN, Geneva, Switzerland; ⁵University of Windsor, Canada; ⁶Universität Ulm, Germany; ⁷University of New Brunswick, Canada;

⁸Universität Tübingen, Germany

The neutron-rich beryllium isotopes exhibit a halo structure. The matter distribution of such isotopes is significantly larger than that of their neighbor isotopes due to a very low-density tail in the matter distribution. Important information about the nuclear structure of a halo nucleus can be obtained by measuring its nuclear charge radius, i.e. the size of the proton distribution. The difference in mean-square nuclear charge radii between two isotopes $\langle r^2 \rangle_A, \langle r^2 \rangle_{A'}$ is related to the isotope shift (IS) of an atomic transition as follows

$$\langle r^2 \rangle_A - \langle r^2 \rangle_{A'} = (\text{IS} - \text{MS})/C_{\text{FS}}.$$
 (1)

For light elements, like beryllium, the mass shift (MS) has to be calculated together with the field shift constant ($C_{\rm FS}$) at least with a relative accuracy of 10^{-5} . It is also required to measure the IS at the same level of accuracy.

We have recently performed high-resolution collinear laser spectroscopy on a fast beryllium ion-beam and measured the IS in the $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{1/2}$ (D₁) and $2S_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ (D₂) transitions of ^{7,10,11}Be⁺ with respect to ⁹Be⁺. Here, we present the results of IS measurements in the D₂ transition and extracted charge radii. The complete laser system was built and tested at GSI and Mainz University. The measurements were performed at the radioactive beam facility ISOLDE at CERN. The beryllium isotopes were laser ionized, mass separated, accelerated and delivered to the collinear beamline COLLAPS. The ions were overlapped with two laser beams, one of them propagating in the beamline collinearly and the other anticollinearly to the ion beam. The lasers were frequency stabilized to an iodine transition and to a frequency comb, respectively. Scanning across the resonances was performed with the so called Doppler tuning. More details about the experiment are reported in [1, 2]. The absolute transition frequency (ν_0) was determined from the centers of gravity ν_c and ν_a in the collinear and anticollinear spectrum, respectively, according to $\nu_0 = \sqrt{\nu_c \times \nu_a}$. The centers of gravity were calculated from the individual peak centers and the corresponding hyperfine splitting and a relative accuracy of 2×10^{-9} was reached. IS were extracted from the difference in absolute transition frequency of two isotopes. The final charge radii of 2.637(55), 2.339(53) and 2.463(62) fm for ^{7,10,11}Be [2] were determined using mass shift calculations [4, 5], field shift constant calculations [4, 5] and ref-



Figure 1: Experimental charge radii from the isotope shift measurements D1 line [1] (grey area indicates the uncertainties) and D2 line [2] compared with theoretical predictions from Fermionic Molecular Dynamics [2] and No Core Shell Model with the CD-Bonn potential [3].

erence charge radius r_c ⁽⁹Be)=2.519(12) fm obtained from electron scattering. As depicted in figure 1, the charge radii from the D2 line are in a very good agreement with the charge radii obtained from the D_1 line [1], but with larger uncertainties due to the unresolved hyperfine structure in the $P_{3/2}$ state. The experimental data are compared to nuclear calculations and the trend of charge radii is well reproduced, especially from new Fermionic Molecular Dynamics calculations [2]. The charge radii are decreasing from ⁷Be to ¹⁰Be which is assigned to clustering. A significant increase between ¹⁰Be and ¹¹Be is mainly due to the halo neutron which moves the ¹⁰Be core around the center of mass. According to the comparison with fragmentation experiments and the nuclear calculations, core polarization contributions are expected to be very small. From the IS in the D_1 and D_2 transitions we extracted splitting isotope shifts of -5.1(2.2), 3.5(2.4) and 3.6(2.5) MHz for ^{7,10,11}Be, respectively. These are consistent with theoretical calculations [5, 4] and provide a valuable check of the beryllium experiment.

References

- [1] W. Nörtershäuser et al, PRL 102 (2009) 062503.
- [2] M. Žáková et al, submitted to J. Phys. G: Nucl. Phys. (2010).
- [3] C. Forssen et al, Phys. Rev. C 79 (2009) 021303.
- [4] Z.C. Yan et al, PRL 100 (2008) 243002.
- [5] M. Puchalski, K. Pachucki, Phys. Rev. A 79 (2009) 032510 and private communication.

^{*} Work supported by the Helmholtz Association (VH-NG-148), BMBF (06TU263I, 06MZ215, 06UL264I) and the EU (FP-6 EU RII3-CT-2004-506065). M.K. was supported by the EU (MEIF-CT-2006-042114).

Cyclic voltammetric study of uranium in room-temperature ionic liquids

A. Ölcer, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: Room-temperature ionic liquids (RTILs) consist of organic cations and organic or inorganic anions. Beside their fluidity over a large temperature range, they have versatile physical and chemical properties, e.g. low vapour pressure, thermical and chemical stability [1]. In our investigation, the wide electrochemical window of RTILs is of particular importance. RTILs are considered as "green solvents" and may open up new options in industrial actinide separation [2].

The redox behaviour of hexavalent uranium in 1-butyl-3-methylimidazolium based RTILs has been studied, using cyclic voltammetry to achieve information about the redox couple $U^{(+VI)}/U^{(+IV)}$ in the bulk solution.

Experimental: In both cases uranium oxalate $(UO_2C_2O_4)$ has been dissolved in 1-butyl-3-methylimidazolium methylsufate (BmimMsu) and 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate (BmimSCN) under argon atmosphere. Afterwards the solutions $(c(U) \sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})$ have been dried under reduced pressure and heating to minimize the water content in these stock solutions. The amount of water has been determined via Karl-Fischer titration (≤ 10 ppm).

For the cyclic voltammetric measurements glassy carbon has been used as working electrode, titanium as counter electrode and platinum as quasi-reference electrode (versus ferrocene/ferrocenium $E^0 = 400$ mV (versus SHE)[3]). All experiments have been carried out under argon atmosphere and room-temperature.



Figure 1: Cyclic voltammogram of BmimMsu and BmimSCN

Results: BmimMsu and BmimSCN provide an electrochemical window of 4.5 - 5.0 V (Fig. 1), therefore the reduction of $U^{(+VI)}$ to $U^{(+IV)}$ should be possible. Actually for both $UO_2C_2O_4$ -RTIL solutions cyclic voltammograms have been achieved, which showed a similar progression with a shift of the redox potentials (Fig. 2).



Figure 2 : Cyclic voltammogram of the $UO_2C_2O_4$ -BmimMsu solution (versus ferrocene/ferrocenium)

With the help of the peak location, it is possible to identify a quasi-reversible reduction of uranium(VI) to uranium(IV) with an uranium(V) species as intermediate. The anodic peak potential for the $U^{(+IV)}/U^{(+V)}$ oxidation is comparable to the measurements in BmimTf₂N [4] and the anodic peak potential for the $U^{(+VI)}/U^{(+IV)}$ reduction to the measurements in BmimCl [5]. A further criterion for a quasi-reversible process, is the linear relationship between the cathodic peak current and the root of the scan rate of the measurements (v = 1 - 100 mV/s) [6]. The potentials for the U(VI)/U(IV) redox couple are shown in Table 1 for both systems (BmimMsu and BmimSCN).

	Peak potential U [mV]				
Redox couple	UO ₂ C ₂ O ₄ -BmimSCN	UO ₂ C ₂ O ₄ -BmimMsu			
$U^{(+VI)}/U^{(+IV)}$	-2087	-1911			
$U^{(+IV)}/U^{(+V)}$	-96	59			
$U^{(+V)}/U^{(+VI)}$	1066	1490			

Table 1 : Potentials of the uranium redox couples (versus SHE)

References

- K. Binnemans, Lanthanides and actinides in ionic liquids, Chem. Rev. 2007, 107, 2592-2614
- [2] A.E. Visser, R.D. Rogers, Room-temperature ionic liquids: new solvents for f-element separations and associated solution chemistry, J. Solid State Chem. 2003, 171, 109-113
- [3] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82*th* Edition, 2001/02
- [4] S.I. Nikitenko et al., Spectroscopic and electrochemical studies of U(IV)-hexachloro complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm][Tf₂N] and [MeBu₃N]]Tf₂N], Inorg. Chem. 2005, 44, 9497-9505
- [5] P. Giridhar et al., Electrochemical behaviour of uranium(VI) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and in 0.05 M aliquat-336/chloroform, Radiochim. Acta 2006, 94, 415-420
- [6] Y. Suzuki et. al., Electrochemical studies on uranium in the presence of organic acids, J. Nucl. Sci. Technol. 2007, 44, 1227-1232

Purification of ⁶⁸Ga from ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generator combining two different columns

N.S. Loktionova¹, A. Belozub², K.P. Zhernosekov³, D.V. Filisofov², F. Rösch¹

¹ Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, Germany; ² Joint Institute of Nuclear Research, DLNP, 141980 Dubna, Russian Federation;

³Lehrstuhl für Radiochemie, Technical University of Munich, Germany

Introduction: The 68 Ge/ 68 Ga radionuclide generator provides an excellent source of positron emitting 68 Ga for the routine synthesis and application of 68 Ga-labelled compounds using PET. However, newly available "ionic" 68 Ge/ 68 Ga radionuclide generators are not necessarily optimized for the routine synthesis of 68 Ga-labelled radiopharmaceuticals in a clinical environment. The eluates have rather large volumes (up to 10 ml for a complete elution), a high concentration of H⁺ (pH 1), a breakthrough of 68 Ge of 10^{-20} %, increasing with time or usage frequency, and impurities such as stable Zn(II) generated by the decay of 68 Ga, Ti(IV) a constituent of the 68 Ge adsorption column material and Fe(III) as a general impurity.

Recently, we have introduced a post-processing approach to absorb 68 Ga online from generator eluates on a small cation exchange resin (a) to purify it using HCl/acetone mixture N1 (b) and to desorb 68 Ga from the resin quantitatively using 0.4 ml of an 0.005M HCl/acetone (98.5%) solution N2 (c). The overall content of acetone in the purified 68 Ga fraction is small and non-toxic [1]. However, for some reasons it may be reasonable to reduce this amount of acetone further.

Experimental: The first step of concentration and purification of the initial ⁶⁸Ge/Ga generator eluate was performed utilizing a miniaturized column with an organic cation exchanger resin (AG 50W-X8, 200-400 mesh) and HCl/acetone media. The ⁶⁸Ga eluted with 7 ml of 0.1N HCl was transferred within 1-2 min onto the chromatographic column. This represents the basic step to recover radiogallium from the generator eluate and to remove the main parts of the chemical and radiochemical impurities. In the next step, the column was eluted with 1 ml of a solution of 80% acetone and 0.15N HCl (N1). For recovery, the cation exchange column was washed with various volumes of HCl solutions of different concentration and finally with water. The ⁶⁸Ga fraction is than online transferred to a small (50 mg) column with organic anion exchanger resin (AG 1-X8, 200-400 mesh) or resins based on N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide (TODGA) 50-100 µm particle size.

Results and Discussion: The elution profile of the 68 Ga from the anion exchanger AG 1-X8 or TODGA in initial generator eluate shows highest efficacies in the first 100 µl water fraction, i.e. $74\pm10\%$ in fraction #1, $17\pm10\%$ in fraction #2, and $6\pm1\%$ in fraction #3. Altogether, about 96% of 68 Ga are being successively desorbed in only 300µl of water.



Figure 1. Sketch of a ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga generator elution with cation and anion exchange columns in tandem (arrows indicate the flow directions)

All ⁶⁸Ga elutes from the cation exchange cartridge and quantitatively stays on the anion exchange resin. Afterwards, $84\pm5\%$ ⁶⁸Ga was eluted from the anion exchanger with 0.3 ml of H₂O as described in literature [2,3]. The complete process takes only about 5 min. The high purification factor concerning ⁶⁸Ge and other metallic impurities is still preserved due to the initial cation exchange resin. With only 10 ± 5 Bq of ⁶⁸Ge detected in the final 0.3 ml water fraction, the overall breakthrough of ⁶⁸Ge is about $10^{-6}\%$. The pH of the final product it very acidic, but it can be increased by using 0.3 ml 0.1-0.5M NaOH instead of 0.3ml water as eluent.

References:

- [1] K. P. Zhernosekov et al., J. Nucl. Med. 48: 1741-1748
- [2] Hofmann M. et al., Eur. J. Nucl. Med. 2001; 28:1751–1757.
- [3] Meyer G.-J. et al., Eur. J. Nucl. Med. 2004; 31: 1097–1104

Acknowledgement

This project was supported in part by the EC via the COST action D38.

Elution of ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generators in "reverse" mode

N. S. Loktionova, F. Rösch

Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: The ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generator provides an excellent source of positron emitting ⁶⁸Ga for the routine synthesis and application of ⁶⁸Ga-labeled compounds using PET. The eluates show a breakthrough of ⁶⁸Ge of 10⁻³ to 10⁻²%, increasing with time or usage frequency, and impurities such as stable Zn^{II} generated by the decay of ⁶⁸Ga, Ti^{IV} a constituent of the ⁶⁸Ge adsorption column material and Fe^{III} as a general impurity.

Recently the "reverse" mode of elution for the ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator was investigated [1]. Here we report the evaluation and comparative study of two different modes of elution for the ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga generator.

Experimental: A commercial generator based on a TiO_2 phase adsorbing ${}^{68}Ge^{IV}$ was obtained from Cyclotron Co. Ltd. In the present study, a 300 MBqdevice was used. The generator was washed with 10 ml 0.1 M HCl solution during one week in one direction ("direct elution"). In the following week, the generator was washed with 10 ml 0.1 M HCl solution the same way (direct elution before "reverse"). However, immediately after this primary elution of ⁶⁸Ga, the generator was washed with 10 ml of 0.1 N HCl in the opposite direction ("reverse elution").. Elution of the generator was carried out three times a day. Samples were collected in 15 ml plastic vials and measured for their ⁶⁸Ga and ⁶⁸Ge content. The absolute radioactivity of ⁶⁸Ga samples was accomplished in a dose calibrator M2316 (Messelektronik Dresden GmbH). The absolute radio-activity of 68Ge samples was measured by y-spectro-metry using a high-purity germanium (HPGe) detector three days after elution.

Results and Discussion: Figure 1 illustrates the yield of ⁶⁸Ga obtained from an increasing number of elutions of both elution modes. Figure 2 illustrates the breakthrough of ⁶⁸Ge observed in an increasing number of elutions of both elution modes.

The general yield of 68 Ga did not notably change from day to day and neither within the two weeks (Fig. 1). Expectedly, in the reverse elution the 68 Ga yield was always low, representing about 10% of the initially eluted 68 Ga.

Over a period of one week and 15 elution processes, the yield of ⁶⁸Ga in the direct elution and in the direct elution of the reverse mode did not significantly differ from each other.

The reverse elution washes ⁶⁸Ge, which is localized on the generator column close to its breakthrough, back to a higher and "safer" position on the TiO₂-matrix. This should reduce the breakthrough for the next elution. Over the 15 reverse elution processes, the ⁶⁸Ge-breakthrough in a direct elution (24 ± 4 %) following a reverse elution (16 ± 3 %) was thus reduced by 33 %.

On the other hand, there was an about ten times higher "breakthrough" of ⁶⁸Ge in the reverse elution, which indicates for a strong wash-off of the ⁶⁸Ge-loading at

the top of the generator column. However, the use of the "reverse" fraction from previous elution for the next direct elution should recover most of this ⁶⁸Ge-loss as it has been shown for the ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc generator by the work of Filosofov et al. [1]. Alternatively, a sufficient amount of adsorbent could be installed on top of the original generator column.



Fig.1. Yield of ⁶⁸Ga in the various elution modi.



Fig. 2. Breakthrough of ⁶⁸Ge in "direct" and "reverse" elution mode.

Conclusions: In this study of 15 comparative elution processes, a benefit of reduced breakthrough in the "reverse" elution mode for the 68 Ge/ 68 Ga generator of 33 % could be observed.

An extended study over a longer period of time including more elution processes and a reuse of the reverse elution fraction should show a beneficial effect of the reverse mode of elution also for the ${}^{68}\text{Ge}/{}^{68}\text{Ga}$ generator.

In case of the ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc generator an increased yield and an improved life-time of the generator has been shown over more than 50 elution processes. Furthermore, a reuse of the reverse elution fraction was applied.

References:

 D. V. Filosofov, N.S. Loktionova, F. Rösch, A ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator for potential application of ⁴⁴Sc-based PET-radiopharmaceuticals; Radiochimica Acta 98, 149-156 (2010)

Development of an alternative method for separation and purification of nocarrier-added arsenic-77 from bulk amounts of germanium-77.

V. Radchenko¹, M. Jahn¹, D. Filosofov², H. Hauser³, M. Eisenhut³, M. Jennewein¹, F. Rösch¹

¹ Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2, D-55128 Mainz, Germany ² Laboratory of Nuclear Problems, Joint Institute of Nuclear Research, Dubna, Russian Federation

³ Radiopharmaceutical Chemistry, German Cancer Research Center, Im Neuenheimer Feld 280, 69120 Heidelberg, Germany

Introduction: The element arsenic is well known as the favorite poison of the Savellis, the Borgias and Agatha Christie [1]. Another application of arsenic radioisotopes might be its use as radioactive probe in sub-toxic trace amounts for biological or medical purposes. The tracer concept of radiopharmaceutical chemistry allows the application of no-carrier-added (n.c.a.) amounts of radioactive isotopes (e.g. As-77) that are used for labeling of interesting biological carriers like mono-clonal antibodies (mAb) and the imaging of their biological behavior *in vivo*.

Experimental:

Dissolving the target: The germanium metal target (100-200 mg) was dissolved in 2 ml of a 1:1-mixture of HF (48%) and hydrogen peroxide (30%). The dissolution was performed in a 15 ml plastic vial with a not tightly screwed cap at RT for about 30 min.

Removing of hydrogen peroxide: After complete dissolution of the target, 5 mg of platinum on activated charcoal (Pt/C, 10%) was given to solution. As a result, degradation of the residual hydrogen peroxide occured. Full removal of H_2O_2 is important, because even trace amounts can change ion exchange behaviour of radioarsenic in the following purification step. Solid particles of platinum on activated charcoal were removeed by careful filtration over 30 min.

Anion exchange: 1,8 ml of solution was transferred onto an anion exchange column (0,9 x 6,5 cm, AG 1X8, 200 -400 mesh) in the chloride form. Elution was performed using 1 ml fractions of a 1:1-mixture of 2M HF and 10M HCl solution. After fraction five was eluted, the eluent was changed to 7 ml 10M HCl and afterwards the column was washed with 5 ml 0,1M HCl to remove impurities of Ge-77 and Ga-72. More then 90% of the ⁷⁷As(V) was eluted in fractions 10 and 11 (Fig. 1).

Fixing on Bond Elut ENV column and Reduction of As(V) to As(III) with hydroxylamine: Fractions 10 and 11 were combined (2 ml solution) and 2 mg of NaI was added. The solution was passed trough a BondElute column (preconditioned with 5 ml 10M HCl). As a result, ⁷⁷As was fixed on the resin. ⁷⁷As(V) was eluted with 200 µl EtOH solution. Reduction of As(V) to As(III) was performed by addition of 500 µl PBS-buffer containing 25 mM EDTA and 0,5M hydroxylamine. As a result more then 95% of arsenic were reduced to +III oxidation state.

Labeling of Bevacizumab: $500 \ \mu l$ of the purified radioarsenic solution in the PBS fraction was combined with $500 \ \mu l$ of Bevacizumab solution (1.25 mg, 8 nmol). $10 \ \mu l$ of TCEP (10 mg/ml, 420 nmol) were added and the mixture was allowed to stand at RT for 1h.



Figure 1. Elution profile of ⁷⁷As(V) from a reactor irradiated ^{nat}Getarget on the anion exchange resin AG1X8.

Results: The major advantage of the new separation method is an almost twofold higher yield of 70% in comparison to the previous distillation method with only 40%. The overall separation for germanium/arsenic was $> 1 \cdot 10^6$.

A labeling test of antibodies was successfully exemplified with the monoclonal antibody Bevacizumab. The radiolabeling providing yields of \geq 99% within 1h incubation time at RT.

One disadvantage of this method is the use of concentrated hydrofluoric acid solution in the dissolution of target and in the subsequent elution of ⁷⁷Ge from the anion exchanger. To reduce harmful risks the whole procedure and handling ask for extreme care and the use of a protective glove box.

References

[1] Zhu, J., et al., Nat. Rev. Cancer 2002, 2 (9), 705-13.

Acknowledgement

This project was financially supported by DFG grant Ro 985 / 17.

B.

Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften

Radiopharmaceutical Chemistry / Nuclear Chemistry for Life Sciences

Synthese von bifunktionellen DO2A-Derivaten zur multivalenten Kopplung von Targeting-Vektoren

C. Burchardt¹, P. J. Riss², J. A. Peters³, F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany ²The Wolfson Brain Imaging Center, Addenbrooke's Hospital, CB2 0QQ, United Kingdom ³Department of Biotechnology, Technische Universität Delft, 2628 BL Delft, Niederlande

Einleitung: Ein Trend in der radiopharmazeutischen Chemie ist das Verknüpfen eines bifunktionellen Chelators (BFC) mit mehreren Targeting-Vektoren. Dadurch wird die intramolekulare Konzentration an Targeting-Vektor pro Chelator erhöht, was sich in einer erhöhten Affinität zum Target auswirkt. [1] Das Prinzip zwei Targeting-Vektoren an einen BFC zu koppeln fand bereits Anwendung in Arbeiten der Arbeitsgruppe Rösch [2], allerdings war die Synthese der Derivate sehr aufwendig.

Ziel dieser Arbeit war es daher, vielseitig verwendbare, einfach zu synthetisierende Chelatoren für die multivalente Kopplung von Targeting-Vektoren herzustellen. Zu diesem Zweck wurden ein bis-NCS-DO2A-Derivat zur Kopplung an primäre Amine, sowie ein bismaleimid-DO2A-Derivat zur Kopplung an Thiole, synthetisiert.



Abbildung 1. Syntheseschema des kopplungsfähigen bis-NCS-Chelators <u>5</u>.

Experimentelles: Ausgehend von DO2A wurden die beiden verbleibenden Amidfunktionen mit *p*-Nitro-

benzylbromid in Acetonitril bei 65 °C alkyliert. Anschließend wurden die Nitrogruppen mittels Eisen/Essigsäure zum bis-*p*-Benzylamin <u>3</u> reduziert. Nach Abspaltung der *tert*.-Butyl-Schutzgruppen mittels TFA, konnte das gewünschte Produkt <u>5</u> nach Umsetzung von <u>4</u> mit Thiophosgen erhalten werden.



Abbildung 2. Syntheseschema des kopplungsfähigen Maleimid-Chelators <u>7</u>.

Außerdem wurde ausgehend vom bis-*p*-Benzylamin <u>3</u> das bis-Maleimid-Derivat <u>6</u> hergestellt. Nach der Entschützung mit TFA konnte auch hier das gewünschte, kopplungsfähige Produkt erhalten werden.

Ergebnisse: Die Synthese der kopplungsfähigen Chelatoren gelang in guten Ausbeuten. Nun soll ihre Markierbarkeit mit ⁶⁸Ga getestet und die Stabilität der entstandenen Komplexe überprüft werden. Anschließend sollten durch Kopplung an Biomoleküle wie Glukosamin oder Cysteinhaltige Peptide Markierungsvorläufer für die Anwendung als PET-Tracer hergestellt werden.

Literatur:

W. Liu et al.; Angew Chem Int Ed 48, (2009), 7346.
 C. Burchardt et al.; Bioorg Med Chem Lett, 19, (2009), 3498.

Danksagung:

Diese Arbeit wurde unterstützt von der EU durch die COST Action D38.

Synthese eines chemoselektiven bifunktionellen Chelators für die molekulare Bildgebung

V. Nagel¹, P. Riss², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Deutschland; ²Wolfson Brain Imaging Centre, University of Cambridge, Addenbrooke's Hospital, Cambridge, UK

Einleitung: Die molekulare Bildgebung mittels PET spielt eine bedeutende Rolle im Bereich der Tumordiagnostik. Dank seiner Verfügbarkeit über den ⁶⁸Ge/⁶⁸Ge-Radionuklidgenerator sowie seiner guten Nuklideigenschaften, wie einer Halbwertszeit von 68 Minuten, gewinnt das PET-Nuklid⁶⁸Ga zunehmend an Bedeutung. Die Komplexierung durch einen bifunktionellen Chelator (BFC) erlaubt außerdem eine einfache und effiziente Markierung von Biomolekülen. NOTA als Ligand für ⁶⁸Ga hat den Vorteil des TACN als Grundkörper mit einer optimalen Ringgröße für das Metallion. Zusätzlich ist dieser BFC bei RT mit ⁶⁸Ga markierbar. Der verwendete Linker 2-(p-Nitrophenyl)-2bromessigsäure-tert-butylester ermöglicht eine große Vielfalt funktionelle, kopplungsfähige Gruppen in das Molekül zu integrieren: Die Synthese zum Isothiocyanat-Derivat erlaubt die Umsetzung mit primären Aminen zu Thioharnstoffen. "Site specific labelling" würde über eine Maleinimidfunktion als Teil des BFC möglich, da diese selektiv mit Thiolresten reagiert. Somit besteht die Möglichkeit einer selektiven Umsetzung des BFC mit Peptiden.

Experimentelles: Die Synthese des Grundkörpers TACN erfolgte modifiziert nach Vögtle.^[1] Anschließende Umsetzung mit 2-(*p*-Nitrophenyl)-2-bromessigsäure-*tert*-butylester ergab ein Gemisch aus mono- und divalentem Produkt. Beide wurden isoliert und mit *tert*-Butylbromacetat alkyliert. Um die Isothiocyanate zu erhalten, erfolgte eine Reduktion zur Aminofunktion und Entschützung der Säuregruppen mit TFA. Die anschließende Reaktion mit Thiophosgen sollte die kopplungsfähigen Endprodukte liefern.

Für die Maleinimid-Derivate wurde die Aminofunktion mit N-Methoxycarbonylmaleinimid umgesetzt und die Säuregruppen entschützt.^[2] Die Aufreinigung der Endstufen erfolgte mit HPLC.



Abb. 1: Syntheseroute zum mono- und divalenten NODAPA(*tert*-Bu)₃-NO₂.



Abb. 2: Syntheseroute zum NODAPA-Glukosamin-Derivat.



Abb. 3: Syntheseroute zum NODAPA-Maleinimid-Derivat.

Für das divalente Molekül wurde jeweils analog vorgegangen.

Ergebnisse: Die Syntheseroute zum NODAPA(*tert*-Bu)₃-NO₂ konnte optimiert werden. Es gelang außerdem beide Maleinimid-Derivate zu synthetisieren; das divalente Derivat wurde bereits mit ⁶⁸Ga markiert (50°C, 60%). Die Umsetzung der NCS-Derivate mit Glukosamin steht noch aus.

Literatur:

- [1] W. Raßhofer, et al., Liebigs Ann. Chem., 1340 (1977).
- [2] J. Schlesinger, et al., Bioconjug. Chem. 20, 1340 (2009).

Synthese von Di-Glibenclamid-DO2A-NCS

M. Zimny, C. Burchardt, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung: Diabetes mellitus ist eine Krankheit des Stoffwechselsystems an der 2006 allein in Deutschland acht Millionen Menschen erkrankt waren. Weltweit entsprechen 246 Millionen Erkrankte etwa 6% der Weltbevölkerung. Die Tendenz ist weiterhin steigend, weshalb man mittlerweile schon von einer "Epidemie des 21. Jahrhunderts spricht". Man unterteilt für die praktische Therapie in absoluten (Diabetes mellitus 1) und relativem Insulinmangel (Diabetes mellitus 2). Form 1 ist eine Autoimmunerkrankung, die meist schon im kindlichen Alter auftritt und bei der die Insulinproduzierenden β-Zellen der Bauchspeicheldrüse zerstört werden. Da sich der Diabetes erst manifestiert, wenn bereits 80% der Zellen zerstört sind, ist hier eine frühzeitige Diagnose von allerhöchster Priorität. Form 2 beruht auf verschiedenen Ursachen, resultiert meist aber aus einem altersbedingten Insulinmangel. Sulfonylharnstoffderivate, zu denen auch Glibenclamid gehört, werden in der Therapie des Diabetes mellitus 2 eingesetzt. Sie binden an die SUR-Untereinheit der ATP-sensitiven K⁺-Kanäle der β-Zellen und steuern somit die Insulinausschüttung. Besonders auffällig ist Bindungsaffinität von die hohe Glibenclamid $(K_{\rm D} < 10 \text{ nM})$. Glibenclamid stellt daher ein sehr interessantes Zielmolekül für die nicht-invasive Untersuchung des β-Zellen-Status mittels Positronenemissionstomographie (PET) dar [1]. Erste ¹⁸F-markierte Glibenclamid-Derivate zeigten jedoch eine zu hohe Anreicherung in der Leber im Vergleich zu der gewünschten Aufnahme im Pankreas [2]. Die erhöhte Leberaufnahme soll durch neue weniger lipophile Glibenclamid-Derivate vermieden werden. Die erhöhte Polarität soll hierbei durch eine Kopplung an den makrozyklischen bifunktionellen Chelator DO2A-NCS gelingen. Der Chelator DO2A ermöglicht die Radiomarkierung mit dem Positronenstrahler⁶⁸Ga.

Experimental:

Die Synthese der kopplungsfähigen Glibenclamid-Derivate erfolgte ausgehend von 5-Brom/bzw. 5-Chlorhydroxybenzoesäure. Dabei wurde die Carboxyfunktion zunächst als Methylester geschützt und dann mit dem zuvor synthetisierten Linker 1 verknüpft.



Figure 1. Synthese des 'Boc geschützten Linkers.

Anschließend wurde der Ester wieder gespalten und die Säure mit 4-(2-Aminoethyl)-benzsulfonamid gekoppelt. Die nachfolgende Kopplung mit N-Cyclohexylformamid erfolgte Kupfer (I)- katalysiert.



Figure 2. Syntheseshema des Glibenclamidderivats.

Die ^{*t*}Boc-Schutzgruppe des Linkers wurde mittels TFA abgespalten. Die Kopplung an den DO2A-NCS-Chelator wurde im Basischen durchgeführt. Anschließend wurden erste Markierungsversuche mit ⁶⁸Ga durchgeführt.



Figure 3. ⁶⁸Ga-markierungsfähiger Di-Glibenclamid-DO2A-Chelator

Results: Es konnte erfolgreich das Di-Addukt des Glibenclamid-DO2A-NCS synthetisiert werden. Im Folgenden soll die Markierung systematisch bei unterschiedlichen Bedingungen (Lösunsgsmittel, pH-Wert, Temperatur, Zeit) optimiert werden. Es soll eine geeignete Aufreinigungsmöglichkeit gefunden werden, die eine hohe radiochemische Reinheit gewährleistet. Anschließend wird der neue Radioligand in *in vitro* Affintitätsstudien getestet. Ein erfolgreicher Kandidat wird weiter auf sein Potential als PET Tracer zum *in vivo* β -Zellen-Imaging getestet.

References

[1] C.-Y. Shiue, A. Schmitz, R. Schirrmacher, G. G. Shiue,
A. Alavi, Curr. Med. Chem.– Immun., Endoc. & Metab.
Agents, 2004, 4, 271-280.
[2] P. Schirrmacher, Discortation 10XX, Universität

[2] R.Schirrmacher, Dissertation 19XX, Universität.

Synthese und Evaluierung von ⁶⁸Ga-markierten Folsäurederivaten

J. Seemann, C. Burchardt, F. Rösch, T. L. Roß

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55128 Mainz

Einleitung: Folsäure (Abb. 1) ist auch unter dem Namen Vitamin B₉ bekannt und muss mit der Nahrung aufgenommen werden, da dem menschlichen Körper gewisse Schlüsselenzyme für die Biosynthese fehlen. Folsäure stellt einen wichtigen Faktor bei der *de novo* DNA-Synthese dar. Um Folsäure aus der Blutbahn in die Zelle zu transportieren bestehen zwei Möglichkeiten, der Folatrezeptor FR und der Folsäuretransporter (reduced folate carrier, RFC).



Abb. 1. : Struktur der Folsäure.

Auf gesunden Zellen wird der Folatrezeptor nicht signifikant exprimiert, während eine große Zahl an humanen Tumorzellen ihn überexprimieren, um ihren hohen Bedarf an Folsäure zu decken. In der Niere erfolgt mittels FR eine Rückresorption von Folsäure, um sie nicht in unnötigen Mengen auszuscheiden, wodurch man hier eine physiologische Expression des FR findet. Durch seine geringe Expression in gesunden Gewebe und Überexpression auf vielen Tumorzellen, stellt der FR ein ideales onkologisches Target zur Diagnose wie auch zur Therapie dar.

In der onkologischen molekularen Bildgebung sind Folate schon weitverbreitet [1]. Auch erste ¹⁸F-Folate für die PET wurden in den letzten Jahren entwickelt [2,3]. Bislang zeigen sie aber alle noch gewisse Defizite.

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene 68 Ga-markierte Folsäurederivate für die PET zu entwickeln und sie mit Hilfe von *in vivo* μ -PET Studien zu evaluieren.

Die Synthese der Tracer soll mittels einer click-Reaktion durchgeführt werden. Diese Reaktion vom Typ einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition erlaubt eine regiospezifische Kopplung von Aziden und Alkinen zu 1,4-Triazolen. Zudem sind die Umsetzungen orthogonal zu den meisten anderen funktionellen Gruppen und können ohne Schutzgruppenchemie durchgeführt werden. Der Katalysator ermöglicht überdies schnelle und fast quantitative Umsetzungen unter sehr milden Bedingungen [4].

Experimentelles: Zunächst wurden verschiedene Spacer als Bindeglied zwischen Folsäure und dem bifunktionellen Chelator DO2A (Abb. 2) synthetisiert. Die Wahl fiel einerseits auf einen aliphatischen Hexinspacer, der mit einer click-Reaktion an die Folsäure angefügt werden kann. Andererseits wurde ein Triethylenglykolspacer [4] synthetisiert (Abb. 3), der mittels Amidbindung ein Derivat des DO2A mit Folsäure verknüpft.



Abb. 2. : Struktur des Chelators DO2A ('Boc-geschützt).

Die Folsäure selbst wurde durch Anfügen eines Spacers mit Azidfunktion modifiziert und somit zur click-Reaktion befähigt.

Insbesondere soll auch der Einfluss von weiteren Spacervariationen in Länge und Art auf Bindungseigenschaften und Pharmakokinetik der Radiofolate untersucht werden.



Abb. 3 : Synthese des Triethylenglykolspacers.

Ergebnisse und Ausblick: Bisher konnten verschiedene Chelator- und Spacerbausteine erfolgreich synthetisiert werden. Nach Aufreinigung werden diese durch Verknüpfung mittels click-Reaktion bzw. Amidbindung an das entsprechende Azido-Folat gekoppelt.

Die so gewonnen Vorläufermoleküle werden anschließend mit ⁶⁸Ga markiert. Verfügbare ⁶⁸Ga-Folate werden in *in vitro* Zellversuchen und *in vivo* µ-PET Studien evaluiert.

Literatur:

- [1] Ke C.Y. et al., Nucl. Med. Biol. 2003, 30, 811.
- [2] Ross T. L. et al., Bioconjugate Chem. 2008, 19, 2462.
- [3] Bettio A. et al., J. Nucl. Med. 2006, 47, 6, 1153.
- [4] Ross T. L., Curr. Radiopharm. 2010, 3, xxx.
- [5] Herzner H., Kunz H., Carbohydrate Research 2007, 342, 541.

Danksagung:

Die Autoren danken der Merck Eprova AG für die Bereitstellung von Pteroinsäurederivaten.

Synthese des D₁-Antagonisten [¹⁸F]Fluorethyl-NNC 112 für die PET

F. Beyerlein, M. Piel, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany.

Einleitung: Das dopaminerge System stellt eines der wichtigsten Neurotransmittersysteme dar. Es hat großen Einfluss auf die Regulation der Motorik, Motivation, Emotionen, Wahrnehmung und neuroendokrinen Sekretion. Ist es gestört, können sich neurologische und psychologische Erkrankungen wie Schizophrenie oder Morbus Parkinson entwickeln. Ein Krankheitsbild, in dem das dopaminerge System eine große Rolle spielt, ist die Schizophrenie. Sie betrifft etwa 0,7% der Weltbevölkerung. PET-Studien haben gezeigt, dass die Dopamin-Ausschüttung im präfrontalen Cortex bei Schizophrenie-Patienten reduziert ist und die D1-Rezeptor-Dichte dort kompensatorisch erhöht ist. Die Therapie der Schizophrenie erfolgt bis heute jedoch ausschließlich mit Arzneistoffen, die am D2-Rezeptor wirken. Da die genaue Rolle der D₁-Rezeptoren im komplexen Mechanismus der Schizophrenie noch nicht aufgeklärt ist. besteht auf diesem Gebiet weiterer Forschungsbedarf. Um hierzu die Vorteile der PET nutzen zu können, ist ein geeignetes Tracer-Molekül nötig [1].

Versuche zur Bestimmung der Struktur-Wirkungs-Beziehung von D₁-Rezeptorliganden ergaben, dass selektive Liganden eine Phenylethylamin-Struktur, eine Catechol-Struktur, bei der eine der Hydroxygruppen durch ein Halogen substituiert werden kann, und einen hydrophoben Substituent am β -C-Atom der Ethylamin-Struktur enthalten müssen [2].

Motivation: Der auch heute noch wichtigste PET-Tracer für D₁-Rezeptoren ist [¹¹C]SCH 23390, obwohl er nur niedrige D₁-Affinität und eine geringe Selektivität gegenüber dem 5HT₂A-Rezeptor aufweist. Eine deutliche Verbesserung konnte mit der Entwicklung des Tracers [¹¹C]NNC 112 erreicht werden. Neben einer hohen Affinität (0,18 nM) weist er auch eine deutlich höhere Selektivität auf [3]. Trotzdem wurde noch keine Markierung mit ¹⁸F durchgeführt. Daher sollte ein geeigneter Markierungsvorläufer synthetisiert und durch Markierung mit [¹⁸F]FETos das [¹⁸F]Fluorethyl-NNC 112 erhalten werden.

Experimentelles: Sowohl für die Synthese des Markierungsvorläufers als auch für die inaktive Referenzverbindung ist die Darstellung einer reaktiven Kopplungskomponente (1) nötig. Dafür wurde Ortho-Kresol mit 2-Bromacetaldehyd-dieethylacetal zum Ether umgesetzt und anschließend mit Polyphosphorsäure cyclisiert. Durch Bromierung der Seitenkette wurde Brommethylbenzofuran erhalten, welches weiter zum Aldehyd oxidiert und anschließend zum Epoxid 1 umgesetzt wurde. 1 wurde anschließend mit 2-(3-Chloro-4-methoxyphenyl)ethylenamin-hydrochlorid umgesetzt. Das gewünschte Kopplungsprodukt konnte bisher jedoch noch nicht isoliert werden.

Eine anschließende Cyclisierung zum Benzazepin-Derivat liefert den gewünschten Vorläufer für eine Fluoethylierung mit [¹⁸F]FETos. Für die Darstellung der inaktiven Referenzverbindung wird es mit 1-Brom-2-fluorethan umgesetzt. In einem letzten Reaktionsschritt soll die Methylschutzgruppe an der Hydroxygruppe abgespalten werden.



Abb. 1. Synthese der Kopplungskomponente 1



Abb. 2. Syntheseschema des Markierungsvorläufers für [¹⁸F]Fluorethyl-NNC 112

Ergebnisse: Die Kopplungskomponente **1** konnte mit einer Gesamtausbeute von 9% über 5 Stufen erhalten werden. Eine alternative Syntheseroute ausgehend von Methylsalicylat führte nicht zum Erfolg. Die Reaktion beider Komponenten führte bisher immer zu einer doppelten Kopplung mit zwei Molekülen von **1** an die Aminfunktion. Durch Einführen einer Schutzgruppe am Amin soll die Kopplung im Verhältnis 2:1 in Zukunft unterbunden werden.

Literatur

- [1] Howes, OD; Kapur, S; Schizophrenia Bulletin 35, 2009, 549.
- [2] Nichols, DE; Mailman, RB; Tropsha, A; J. Med. Chem.42, 1999, 3217.
- [3] Abi-Dargham, A et al., J. Cereb. Blood Flow Metab. 27, 2007, 1733.

⁶⁸Ga-Markierung von neuen AAZTA-Derivaten

B. P. Waldron², C. Burchardt¹, F. Rösch¹, D. Parker²

¹ Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ² Department of Chemistry, Durham University, Durham DH1 3LE, United Kingdom

Einleitung: 68 Gallium gewinnt dank seiner hervorragenden Verfügbarkeit über den 68Ge/68Ga-Generator und der damit einhergehenden Kostenersparnis im Vergleich zu Zyklotron-produzierten Positronemittern als PET-Nuklid immer mehr an Bedeutung. Da Gallium als Element der 3. Hauptgruppe keine kovalenten Bindungen zu biologisch relevanten Molekülen ausbilden kann, wird ein bifunktioneller Chelator (BFC) benötigt um Biomoleküle mit ⁶⁸Ga markieren zu können. Ein geeigneter BFC sollte in der Lage sein kinetisch und thermodynamisch stabile Komplexe mit ⁶⁸Ga zu bilden. Eine sehr einfache Markierbarkeit, bestenfalls analog zu den vom SPECT-Nuklid 99mTc bekannten Kit-Systemen, wäre sehr wünschenswert. Ein potentieller BFC für 68Ga ist das sogenannte AAZ3A, ein Strukturisomer des bekannten BFC NOTA. In dieser Studie wurden fünf verschiedene AAZTA-Derivate (Abb. 1) [1] mit ⁶⁸Ga markiert [2] und ihre strukturellen Einflüsse auf die Markierbarkeit miteinander verglichen.



Abbildung 1. Strukturformeln der ⁶⁸Ga-markierten AAZTA-Derivate.

Experimentelles: Jeweils 20 µg Chelator wurden in 5 mL Millipore Wasser gegeben und 3 min auf die jeweilige Markierungstemperatur (RT, 50 °C, 90 °C) vortemperiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 50 µL aufgereinigtem Generatoreluat. Der resultierende pH-Wert lag bei 2,3. Über einen Zeitraum von 10 min wurden Aliquots von 2 µL aus der Markierungslösung entnommen und die radiochemische Ausbeute (RCA) mittels Radio-DC (Silica-Gel, Laufmittel: Citrat-Puffer pH 4) bestimmt.



Abbildung 2. Markierungskinetiken der Derivate AAZTA, AAZ3A, MeAAZ3A und L1 bei RT (rot), 50 °C (blau) und 90 °C (grün).

Ergebnisse: Die Derivate AAZTA, MeAAZ3A sowie L1 zeigten alle sehr gute Markierbarkeit bei 50 und 90 °C. Der Chelator 5 ließ sich erwartungsgemäß nicht markieren, da alle seine Carboxylvalenzen durch Schutzgruppen blockiert wurden. Die zusätzliche Methylgruppe in MeAAZ3A zeigte im Vergleich zu AAZ3A einen positiven Effekt auf die Radiomarkierung und erlaubt schnellere Kinetiken und höhere RCA. AAZTA bildete bei der Markierung verschiedene Isomere, die sich auf die Komplexierung durch unterschiedliche Carboxylgruppen zurückführen lassen. Die Derivate AAZTA und L1 zeigten außerdem noch sehr gute Markierungsausbeuten bei RT, was diese Derivate besonders interessant macht.

In weiteren Untersuchungen soll nun die Stabilität der gebildeten ⁶⁸Ga-Komplexe in Challenge-Studien mit DTPA und APO-Transferrin bei 37 °C untersucht werden. Falls sich die Stabilität der Komplexe als ausreichend für eine PET-Untersuchung herausstellt, sollen bifunktionelle Chelatoren der entsprechenden Derivate synthetisiert werden. Die Einführung einer funktionellen, kopplungsfähigen Gruppe könnte dann beispielsweise an Stelle der freien Methylgruppe oder im Fall des Derivats L1 über die *para*-Position der Benzylamide erfolgen.

Literatur:

- G. Gugliotta et al.; Bioorg Med Chem Lett. 19 (2009) 3442.
 K. Zhernosekov et al.; J Nucl Med. 48 (2007) 1741.

Danksagung:

Die Autoren bedanken sich bei der EU für die Unterstützung durch die COST Action D38.

⁶⁸Ga-Markierung von H₅EPTPAC₁₆

E. Eppard¹, P.J. Ri², F. Rösch¹, C.F.G.C. Geraldes³

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany;

²The Wolfson Brain Imaging Centre, University of Cambridge, Addenbrooke's Hospital, Cambridge, United Kingdom;

³Departemento de Bioquimica, Universidade de Coimbra, Coimbra, República Portuguesa

Einleitung: Das von S. Torres et al. beschriebene [Gd(EPTPAC₁₆)(H₂O)]²⁻ ist ein sehr potentes MRT-Kontrastmittel.^{1,2} Es ist in der Lage Mizellen auszubilden und zeigt in der Leber einen beständigen positiven Kontrast-Effekt in T1-gewichteten Bildern. Außer in der Leber reichert sich $Gd(EPTPAC_{16})(H_2O)$ ²⁻ auch in der Lunge mit langer Retentionszeit an. Auf diesem Anreicherungseffekt beruht die Anwendung von ^{99m}Tc-MAA, einem SPECT-Tracer in der Lungerperfusionsdiagnostik. Für die MRT hat dieser Effekt keine Bedeutung da aufgrund der Knappheit an Protonen in der Lunge kein Kontrast-Effekt auftritt. Über das Ersetzen des Gadoliniums im $[Gd(EPTPAC_{16})(H_2O)]^{2-1}$ durch ⁶⁸Ga könnte die Anreicherung der Mizellen in der Lunge mittels PET dargestellt und zur Untersuchung der Lungenperfusion herangezogen werden, um so die bessere Auflösung der PET im Vergleich zur SPECT mittels ^{99m}Tc-markierten Partikeln (z.B ^{99m}Tc-MAA) zugänglich zu machen.



Abbildung 1. Das Kontrastmittel $[Gd(EPTPAC_{16})(H_2O)]^2$ und der entsprechende ⁶⁸Ga(EPTPAC_{16})-Komplex; $R = C_{17}H_{33}O_2$.

Experimentelles: In der Radiomarkierung des $H_5EPTPAC_{16}$ wurde das generatorproduzierte und gereinigte ⁶⁸Ga verwendet.³ Für die Bestimmung der Reaktionskinetiken der Komplexbildung wurde ein Aliquot der Stammlösung von 1 mg $H_5EPTPAC_{16}$ in 1 mL Wasser zu 500 μ L Wasser bei pH 4 gegeben. Durch Zugabe von max. 400 μ L der Elutionslösung wurde die Reaktion gestartet.



Abbildung 2. Kinetik der pH-Abhängigkeit der Komplex-bildung (60 nmol, 40 $^{\circ}\mathrm{C})$

Zu entsprechenden Zeitpunkten (0 - 20 min) wurde je ein Aliquot entnommen und auf 20 µL 1 M Na₃Citrat-Lösung gegeben und mittels Radio-DC analysiert. Zur Evaluierung der Komplexstabilität des ⁶⁸Ga(EPTPAC₁₆) wurden Challenge-Experimente gegen unterschiedliche andere Chelatoren unter physiologischen Bedingungen (pH 7,4, 37 °C) durchgeführt. Dazu wurden Aliquote der Markierungslösung zu PBS-Lösungen von NOTA, EDTA, EuCl₃, Apo-Transferrin und Gd(NO₃)₃ gegeben. Über eine Zeit von 15 - 120 min wurden Aliquote der inkubierten Lösungen entnommen und die Änderung der radiochemischen Ausbeute per Radio-DC bestimmt.



Abbildung 3. Verleich der Abnahme der radiochemischen Ausbeute bei Zugabe von NOTA, EDTA, $EuCl_3$ und apo-Transferrin nach 180 min.

Ergebnisse: Die Markierung von H₅EPTPAC₁₆ mit ⁶⁸Ga zu einem ⁶⁸Ga(EPTPAC₁₆)-Komplex konnte erfolgreich durchgeführt werden. Unter optimalen Bedingungen (60 nmol Ligand, pH 4, 40 °C) konnte eine radiochemische Ausbeute von bis zu 96% in \leq 5 min erzielt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Galliumkomplex nicht gegen Transchelatierung und Transmetallierung stabil ist und nicht durch eine Trägerung stabilisiert werden kann ohne die Markierungsausbeute nachhaltig zu vermindern. Zur Stabilisierung soll der offenkettige Chelator durch einen Ring (NOTA) ersetzt werden. Anschließend erfolgt die Charakterisierung und Evaluierung des neuen Komplexbildners in Hinblick auf seine Fähigkeit zur Mizellenbildung.

Literatur

- [1] Torres S. et al. NMR in Biomedicine, 21, 322-336, 2008
- [2] Torres S. et al. European Journal of Chemistry, 12, 940-948, 2006
- [3] Zhernosekov K. et al. Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals, 48, 188, 2005

Acknowledgement

Diese Arbeit wurde gefördert von der Dr. Georg Scheuing Stiftung

Solid phase approach for the radioiodination of organotin precursors for nuclear medicine applications.

Sonja Kuschel¹, Colleen Shea², Joanna S Fowler² and Andrew N Gifford². ¹Johannes Gutenberg-Universität, Mainz ²Medical Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973

Objectives: Organotin compounds are popular as precursors for the electrophilic radioiodination and radiofluorination of aromatic compounds due to their stability in long-term storage combined with the high yields of radiolabeled product obtained. However, for nuclear medicine applications, a major drawback in using these precursors is the difficulty in fully removing the highly toxic organotin from the radiolabeled product.



Scheme 1. Synthesis of a solid phase supported labeling precursor.

In this study we investigated a solid phase route (scheme 1) for producing radioiodinated aromatic derivatives in which the organotin leaving group is tethered to a resin support, thus facilitating its separation from the final product (Scheme 2).



Scheme 2. Solid phase supported iodination and corresponding ¹²⁵I-labeling.

As solid support a novel totally PEG (polyethylene glycol) based resin was used with a high stability and very good swelling properties in aqueous solutions.

Methods: Tributyltin chloride in which the tin was bound to a resin support via one of the alkyl groups was prepared.

For a model compound to test radiolabeling conditions, the resin was used to prepare resinbound tributyltin methyl benzoate. This was prepared via transmetalation and a subsequent transesterification step from a commercially available zinc precursor.

Results: Exposure of the resin-bound compound to electrophilic radioiodine (¹²⁵I) in the presence of an oxidant liberated free radiolabeled methyl [¹²⁵I]iodobenzoate in approximately 55% radio-chemical yield. HPLC analysis of the released product indicated no evidence of co-release of the resin-bound organotin precursor.

Conclusions: Resin-bound organotin pre-cursor in which the compound to be labeled is tethered to the support via the tin leaving group can be used to produce radioiodine-labeled aromatic compounds in a single step and with high specific activity. This approach is thus expected to bypass the need for HPLC purification steps to remove toxic unreacted organotin compounds from the radiolabeled product prior to administration to patients.

Acknowledgements:

This work was part of a student exchange program between the *Institut für Kernchemie*, *Johannes Gutenberg-Universität Mainz* and the *Medical Department*, *Brookhaven National Laboratory*, *Upton*, NY.

Optimizing [¹³N]N₂ radiochemistry for nitrogen-fixation in root nodules of legumes

Mirjam C.K. Kasel¹, Michael J. Schueller² and Richard A. Ferrieri²

¹Fachbereich Chemie, Johannes Gutenberg Universität, 55099 Mainz, Germany; ²Brookhaven National Laboratory, Medical Department, 11973 Upton, NY, USA

Introduction: Nitrogen is the key element that most often limits plant growth, productivity and crop quality in many agricultural ecosystems. Legumes have the ability to fix atmospheric N2 through an energetically expensive pathway involving a symbiosis in their roots with certain Rhizobia that manifest as nodules affixed to primary and lateral root structures belowground. In light of the growing concerns over climate change and how elevated atmospheric CO2 and/or frequent drought conditions will impact our future agro-economy, there is a need to improve upon basic tools and technology that will enable the reliable measurement of these basic processes within intact plants. The aim of the present work was to explore the radiochemistry conditions for synthesizing ${}^{13}N[N_2]$ in a state and quality that is suitable for administration to plant root nodules enabling studies of nitrogen fixation.

Experimental: ¹³N($t_{1/2} = 9.97 \text{ min}$) was produced *via* the ¹⁶O(p,n)¹³N nuclear reaction using distilled water in a 2.5 mL volume high-pressure liquid target and 17 MeV protons (50 μ A·min) on the TR-19 cyclotron at Brookhaven National Laboratory, USA. The ¹³N was recovered as [¹³N]NO₃⁻ and chemically reduced to [¹³N]NH₃ gas using about 4 g Devarda's Alloy with 350 mg grounded KOH¹. Within 3 minutes EOB we were able to recover on average 55 mCi of [¹³N]NO₃⁻.

$$^{13}NO_3^-$$
 + Devarda's Alloy (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) $\xrightarrow{KOH} ^{13}NH_3$ [1]

$$^{13}NH_3 + {}^{14}NH_3 + 3NaOBr \longrightarrow {}^{13}NN + 3NaBr + H_2O$$
 [2]

The evolving [¹³N]NH₃ out of reaction 1 was distilled under Ar-flow and trapped in a 2nd reaction vessel containing 0.7 mL volume of various concentrated NH₄Cl-solutions. At the completion of [¹³N]NH₃ trapping, NaOBr solution was remotely introduced into the 2nd reaction vessel, which was made according to the procedure by Vaalburg et al.². During oxidation, the evolving [¹³N]N₂ gas filled a disposable 60 mL syringe, which, once filled, was counted for total radioactivity. A 0.1 mL volume aliquot was withdrawn for radio GC analysis on a HP 5860A gas chromatograph equipped with a Spherocarb column (1/8-in o.d. x 10-ft stainless steel, 80/100 mesh) coupled to a TCD. The system was operated isothermally using He-carrier gas at 30 mL·min⁻¹ and maintaining instrument zones to the following: injector (42°C); column oven (24°C); and TCD (250°C). The outflow of the TCD was connected in series with a Geiger counter enabling direct measurements of mass and associated radioactivity (Fig. 1). All $[^{13}N]N_2$ data was decay corrected to EOB.



Figure 1. Radio GC: showing mass elution profiles (O₂: 3.72 min, N₂: 4.14 min and radioactive $[^{13}N]N_2$: 4.22 min)



Figure 2. Plot of RCY (as % [¹³N]NO₃⁻) vs. [¹³N]N₂ SPA.



Figure 3. Influence of carrier NH_4Cl and excess molar equivalents of NaOBr on $[^{13}N]N_2$ RCY.

Results: The radiochemical yield (RCY) averaged about 11.5%, and the absolute specific activity (SPA) was on average $6.72E10^{-6}$ Ci/µmol. Typically, we were able to prepare ~7 mCi of gaseous [¹³N]N₂ in less than 20 mL of gas (at STP) within 13 min from the EOB. There is a positive correlation between RCY and tracer SPA (Fig. 2). Increasing amounts of carrier NH₄Cl enhanced the RCY (Fig. 3), but we see a greater effect on RCY by increasing the amount of excess hypobromite. In addition to macroscopic amounts of N₂, we also saw O₂ in all samples (Fig. 1). The O₂ production must be intimately tied to the oxidation chemistry converting NH₃ to N₂, although we can not offer detailed mechanistic insight at this time.

References

- [1] R.A. Ferrieri & A.P. Wolf, Radiochim. Acta. 1983, 34, 69-83.
- [2] W. Vaalburg, A. Steenhoek, A.M.J. Paans, R. Peset, S. Reiffers, M.G. Woldring, J. Label Cmpds. & Radiopharm. 1981, 18, 303-308.

Acknowledgement

This research was supported in part by the US Department of Energy, Office of Biological and Environmental Research under contract DE-AC02-98CH10886, and in part by DAAD for a student fellowship (supporting Kasel). I want to thank Richard Ferrieri, PhD, for being a great mentor, and Joanna Fowler, PhD, the imaging group at BNL and Prof. Dr. Frank Rösch, for enabling my stay at BNL.

Synthese fluorsubstituierter 5-(Pyrimidin-4-yl)-isothiaz-3-ol-Derivate als potentielle Radioliganden für die PET

V. Kramer¹, V. Bockhardt², H. Lüddens², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²Klinik und Poliklinik für Psychiatrie, Unikliniken Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung: Die Positronen-Emissions-Tomographie spielt bei der Diagnose und Therapiekontrolle von neurodegenerativen und psychischen Erkrankungen eine wichtige Rolle. Hochaffine, kompetitive Rezeptorliganden sind zur Messung endogener Neurotransmitterkonzentrationen besonders wichtig, und wurden bereits für das serotonerge und dopaminerge Nervensystem beschrieben. Bis heute gibt es jedoch keine vergleichbaren Liganden für das GABAerge Nervensystem, was für die Behandlung von Erkrankungen wie Alzheimer, Epilepsie, Depressionen und Neurosen sowie zur Erforschung des ZNS besonders wichtig wäre.

In den letzten Jahren sind durch Arbeiten von Frolund et al. neue hochaffine GABA_A-Rezeptorliganden, basierend auf einer Isothiazol-Grundstruktur, in den Vordergrund des Forschungsinteresses gerückt^[1]. Diese zeichnen sich gegenüber den 5-(Pyrimidin-4-yl)-isooxazol-Derivaten durch ihre deutlich bessere Affinität aus. Ziel dieser Arbeit war es daher fluorierte 4-(Naphthylmethyl)-5-(pyrimidin-4-yl)-isothiaz-3-ol-Derivate als potentielle Radioliganden für die PET zu entwickeln.

Experimentelles: Im Vordergrund der organischen Synthesen stand zunächst die Synthese des geschützten, iodierten 5-(Pyrimidin-4-yl)-isothiaz-3-ols **(8)** (siehe Abb. 1).



Abbildung 1: Synthese von 4-Iodo-3-isopropoxy-5-(methoxy-carbonylpyrimidin-4-yl)-isothiazol: a) BzBr, K_2CO_3 , THF, 98%; b) 1. LiAlH₄, THF 2. (COCl)₂, DMSO, TEA, 74%; c) Ph₃PCH₂CONH₂, THF, 62%; d) ClCOOEt, THF, 58%; e) AcSH/EtOAc, 57%; f) 1. NaOH 2. H₂O₂ 3. SO₂Cl₂, 84%; g) iPrBr, K_2CO_3 , THF, 50%; h) ICl, HAc, 36%.

Dazu wurde zunächst Methylisonipecotat mit einer Benzylgruppe geschützt, mit LiAlH₄ zum Alkohol reduziert und nach Swern zum Aldehyd (2) oxidiert. Dieses wurde in einer Wittig-Reaktion zum Propenamid (3) umgesetzt und anschließend mit Methylchlorformiat umgeschützt. Nach sauer-katalysierter Addition von Thioessigsäure wurde der Ringschluss zum Isothiazol (6) in einer mehrstufigen Eintopfsynthese mit NaOH, H_2O_2 und SO_2Cl_2 durchgeführt. Nach dem Einführen einer Isopropyl-Schutzgruppe wurde der Aromat (7) mit Iodchlorid iodiert, und konnte für die nachfolgenden Kopplungsreaktionen weiter verwendet werden.

Als weitere Kopplungskomponenten wurden in Position 1 substituierte 2-Formylnaphthalin-Derivate (A1-A4) ausgehend von 1-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure und 1-Brom-2-methylnaphthalin synthetisiert. Ein Syntheseschema der verschiedenen Aldehyde ist in Abb. 2 gezeigt.



Abbildung 2: Synthese der 2-Formylnaphthalinderivate: a) Me_2SO_4 , THF, 85%; b) RBr, LiH, DMF, 90-95%; c) LiAlH₄, THF, 90%; d) NaOCl, TEMPO, 87%; e) NBS, AIBN, 90%; f) NaOAc, HAc, 96%; g) TBAF, THF, reflux, 50%

Ergebnisse: Die Synthese des Grundkörpers (8) konnte mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. Die Ausbeuten der Wittig-Reaktion und der aromatischen Iodierung lagen jedoch dabei deutlich unter den Literaturausbeuten. Im Falle der Iodierung ist dies auf das Sublimieren des Iodchlorids bei 80 °C zurückzuführen. Bei niedrigeren Temperaturen geht die Reaktionsausbeute ebenfalls zurück.

Ausblick: Die dargestellten Aldehyde sollen an den Grundkörper gekoppelt, die Addukte anschließend entschützt und auf ihre Affinitäten hin untersucht werden.

References

[1] Frolund et al.; J Med Chem; **2006**; 49; 1388

Synthese fluorsubstituierter 5-(Pyrimidin-4-yl)-isooxazol-Derivate als potentielle Radioliganden für die PET

V. Kramer¹, V. Bockhardt², H. Lüddens², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²Klinik und Poliklinik für Psychiatrie, Unikliniken Mainz, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung: Die Positronen-Emissions-Tomographie spielt bei der Diagnose und Therapiekontrolle von neurodegenerativen und psychischen Erkrankungen eine wichtige Rolle. Hochaffine, kompetitive Rezeptorliganden sind zur Messung endogener Neurotransmitterkonzentrationen besonders wichtig, und wurden bereits für das serotonerge und dopaminerge Nervensystem beschrieben. Bis heute gibt es jedoch keine vergleichbaren Liganden für das GABAerge Nervensystem, was für die Behandlung von Erkrankungen wie Alzheimer, Epilepsie, Depressionen und Neurosen sowie zur Erforschung des ZNS besonders wichtig wäre.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl neuer hochaffiner und kompetitiver Rezeptorliganden an den GABA_A-Rezeptor beschrieben, welche sich von der Grundstruktur des 4PIOLs ableiten^[1]. Ziel dieser Arbeit war es daher neue fluorierte 5-(Pyrimidin-4-yl)isooxazol-Derivate als potentielle Radioliganden für die PET zu entwickeln.

Experimentelles: Die Synthese der Referenzverbindungen (5a) und (5b) wurde nach einer modifizierten Literatursynthese durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Aminofunktion des Isonipecotats als Ethylcarbamat geschützt und anschließend die freie Säure mit DCC und Meldrums Säure in den ß-Ketoester (2) überführt. Dieser wurde mit Natriumethanolat deprotoniert und mit den entsprechenden Alkylbromiden in α -Position alkyliert. Bildung des Amids mit Hydroxylamin bei -30 °C und anschließendes Erhitzen auf 80 °C in konz. Salzsäure ergab die entsprechenden Isooxazole (4a) und (4b). Durch Abspalten der Schutzguppe in 48% HBr in Essigsäure wurden die Referenzverbindungen (5a) und (5b) erhalten (siehe Abb. 1).



a: R = Fluorethoxy

Abbildung 1: Synthese der Referenzverbindungen: a) Ethylchlorformiat, Na₂CO₃, THF, 99%; b) DCC, DMAP, Meldrums Säure, 71%; c) NaOEt, EtOH, RBr, 56%; d) H₂NOH, NaOH, dann HCl konz., 40%; e) HBr/HOAc, 91% Die *in vitro*-Affinitäten der neu synthetisierten Liganden wurden mittels eines "radioligand binding assays" gegen [³H]Muscimol bestimmt. Dabei wurden sowohl Membranen von Hirnzelllysaten der Ratte, als auch GABA_A-Rezeptor exprimierende Zellen verwendet.

Als Maß für die Lipophilie wurden die Log P-Werte mittels HPLC und Sörensenpuffer als Laufmittel bestimmt.

Ergebnisse: Die Synthese der Referenzverbindungen konnte mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. Lediglich bei dem Ringschluss zum Isoxazol konnte die Literaturausbeute nicht reproduziert werden, da Hydroxylamin bevorzugt mit der reaktiveren Ketogruppe des β -Ketoesters (2) reagiert. Die Referenzverbindungen (5a) und (5b) wurden in einer Gesamtausbeute von 12% bzw. 16% erhalten und die chemische Reinheit mittels HPLC bestimmt. Diese lag für beide Verbindungen bei \geq 96%.

Die mittels *in vitro* binding assay bestimmten Affinitäten zur GABA binding site des GABA_A-Rezeptors und die Lipohilie der Referenzverbindungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Affinitäten und Lipophilie der Referenzverbindungen

Verbindung	K _i [nM]	Log P		
(5a)	14	1,1		
(5b)	145	0,9		

Für Verbindung (5a), welche hier als Standard dienen soll, wurde ein K_i -Wert von 14 nM bestimmt, was mit den in der Literatur angegebenen Werten (10 nM) gut übereinstimmt^[1]. Die Affinität des fluorethoxysubstituierten Liganden (5b) wurde mit 145 nM bestimmt und ist im Vergleich zu Verbindung (5a) deutlich erniedrigt, was auf den größeren Platzbedarf zurückzuführen ist. Dies ist in gewisser Weise verwunderlich, da in Position 1 des Naphthylrings auch sterisch anspruchsvolle Gruppen wie Phenylringe toleriert werden.

Die Log-P Werte liegen in einem sehr niedrigen Bereich, was auf eine positive Ladung am Stickstoff des Piperidinrings bewrikt wird. Daraus könnte eine geringe Passage der Blut-Hirn-Schranke resultieren.

Ausblick: Zur Verbesserung der biologischen Eigenschaften sollen neue Liganden mit einem geringeren Raumanspruch des Fluorlabels sowie einer auf Isothiazolen basierenden Grundstruktur entwickelt werden.

References

[1] Frolund et al.; J Med Chem; 2005; 48; 427.

Size dependent biodistribution of HPMA-based polymeric systems using ¹⁸F-labeled polymers

Dorothea Moderegger¹, Mareli Allmeroth², Rudolf Zentel², Frank Roesch¹

¹Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg University of Mainz, D-55128 Mainz, Germany; ²Institute of Organic Chemistry, Johannes Gutenberg University of Mainz, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: During the last decades the development of polymeric nanomedicines for medical diagnosis and treatment is of increasing interest in pharmaceutical research.¹ Using synthetic polymers for therapeutic purposes offers the possibility of combining various functionalities among a single molecule e.g. for drugtargeting, solubility or modulation of bioavailability. In this respect, the biocompatible polymeric backbone N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide (HPMA) is a promising candidate for applications in the field of nanoparticular drug-delivery systems and has already been extensively studied in vivo.² Such polymers accumulate in the diseased region due to an enhanced permeability and retention effect in tumor tissue. Nevertheless, detailed knowledge about the biodistribution of polymeric drug-delivery systems in living organisms are required to optimize polymeric systems for medical applications.

On this basis, a better understanding about biodistribution processes and also about the tumor accumulation *in vivo* can be realized by radioactive labeling in combination with non-invasive imaging techniques.

Experimental: Well defined HPMA-based random copolymers of different molecular weights (M_w=12 kDa and 77 kDa) synthesized via the RAFT polymerization technique³ were labeled with the positron emitting isotope fluorine-18 using the secondary labeling synthon 2-[¹⁸F]fluoroethyl-1-tosylate ([¹⁸F]FETos). For labeling purposes the polymeric precursors were functionalized with $\sim 4\%$ tyramine moieties thus offering a reactive site for the prosthetic labeling procedure using $[^{18}F]FETos$. The radioactive coupling step was performed using a solution of 3 mg polymer, 1 µL 5N NaOH and [¹⁸F]FETos in 1 mL of DMSO (figure 1). The clear solution was kept at 120 °C for 15 min. The reaction mixture was purified using size exclusion chromatography (HiTrap Desalting Column, Sephadex G-25 Superfine, column volume 5 mL; flow: 1 mL/min physiological saline) leading to a pure solution of the ¹⁸F-labeled polymer. For biodistribution studies ~ 20 MBq of the purified polymer solution was injected intravenously via the tail vein in tumor bearing Copenhagen rats (R3327-AT1 dunning prostate carcinoma). At 2h after administration the rats were sacrificed and dissected. Samples of various organs were taken, weighted and their radioactivity was measured by a γ -counter.



Figure 1. Radioactive labeling of polymers using [¹⁸F]FETos.

Results: To understand how the molecular weight affects the biological uptake, different HPMA-based polymeric systems were ¹⁸F-labeled successfully and evaluated *in vivo*. Biodistribution studies clearly showed higher renal clearance (kidney, urine) for lower MW polymer of 12 kDa (below the renal excretion threshold for HPMA copolymer) whereas higher MW polymer of 77 kDa showed increased accumulation in liver and spleen. Accumulation of both polymeric systems in lung, muscle, heart, intestines and testes is low. The uptake in tumor tissue is slightly higher for the polymer of 77 kDa (0.20% ID/g tissue). Better tumor accumulation might be achieved by the attachment of targeting vectors to the polymer backbone.



Figure 2. Biodistribution of ¹⁸F-labeled HPMA-based polymeric systems (MW = 12 kDa and 77 kDa) in various organs 2h p.i.

References

- [1] R. Duncan, Nat. Rev. Cancer 2006, 6 (9), 688-701.
- [2] P.A. Vasey et al., Clin. Cancer Res. 1999, 5 (1), 83-94.
- [3] P. Theato, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008, 46, 6677-6687.

Acknowledgement

This work was financially supported by SAMT.

Radioactive labeling of HPMA-based polymeric systems with fluorine-18 for *in vivo* imaging and evaluation by positron emission tomography (PET)

Dorothea Moderegger¹, Mareli Allmeroth², Rudolf Zentel², Frank Roesch¹

¹Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg University of Mainz, D-55128 Mainz, Germany; ²Institute of Organic Chemistry, Johannes Gutenberg University of Mainz, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: During the last decades polymer therapeutics became more and more an emerging field of interest.¹ An example which has already been intensively studied in clinical trials is the biocompatible polymeric backbone N-(2-hydroxypropyl)-methacryl-amide (HPMA).² Nevertheless, detailed knowledge about the biodistribution of polymeric drug-delivery systems in living organisms is still lacking. Especially information about the tumor accumulation *in vivo* due to the enhanced permeability and retention effect are of major interest. Here, positron emission tomography (PET) as non-invasive, molecular whole body imaging technique offers a great opportunity to visualize the *in vivo* behavior of radioactively labeled polymeric structures.

Experimental: Well defined HPMA-based random copolymers of different molecular weights (M_w=12 kDa and 77 kDa) synthesized via the RAFT polymerization technique³ were labeled with the positron emitting isotope fluorine-18 using the secondary labeling synthon 2-[¹⁸F]fluoroethyl-1-tosylate ([¹⁸F]FETos). For labeling purposes, the polymeric precursors were functionalized with $\sim 4\%$ tyramine moieties thus offering a reactive site for the prosthetic labeling procedure using [¹⁸F]FETos. The radioactive coupling step was performed using a solution of 3 mg polymer, $1 \mu L 5N$ NaOH and ¹⁸F]FETos in 1 mL of DMSO (figure 1). The clear solution was kept at 120 °C for 15 min. The reaction mixture was purified using size exclusion chromatography (HiTrap Desalting Column, Sephadex G-25 Superfine, column volume 5 mL; flow: 1 mL/min physiological saline) leading to a pure solution of the ¹⁸F-labeled polymer. For kinetic PET studies, the animals (tumor bearing Copenhagen rats, R3327-AT1 dunning prostate carcinoma) were anaesthetized with pentobarbital and a catheter was inserted into the left jugular vein for radiotracer application. Listmode acquisition was started with the injection of 25-35 MBq of the purified polymer solution. The tracer distribution was followed for 2h p.i. Thereafter, a whole body scan of the rat was performed. After the experiment, the rats were sacrificed and an urine sample was taken, and the radioactivity was measured with an γ -counter.



Figure 1. Radioactive labeling of polymers using [¹⁸F]FETos.

Results: To understand how the molecular weight affects the tumor distribution, different HPMA-based polymeric systems were labeled successfully and

evaluated *in vivo* using μ PET imaging. The PET studies with tumor bearing rats showed relative activities compared to reference tissue (testes) of 250% for the higher MW polymer (77 kDa) and 200% for lower MW polymer (12 kDa). Dynamic μ PET scans of the tumors over 60-120 min p.i. are shown in figure 2 (sagittal cross sections of the tumor tissue).



Figure 2. Dynamic μ PET scans over 60-120 min after injection of ¹⁸F-labeled HPMA-based polymeric systems: left: sagittal cross section of tumor tissue after administration of labeled polymer of MW = 12 kDa, right: 77 kDa labeled polymer.

Expectedly, analysis of urine probes taken after experiments clearly showed higher renal clearance of the lower MW polymer (69% ID/g) compared to the higher MW polymer (4% ID/g). These findings confirm the known renal excretion threshold for HPMA copolymers of 40 kDa.⁴

References

- [1] R. Duncan, Nat. Rev. Cancer 2006, 6 (9), 688-701.
- [2] P.A. Vasey et al., Clin. Cancer Res. 1999, 5 (1), 83-94.
- [3] P. Theato, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008, 46, 6677-6687.
- [4] M. J. Vincent et al., Adv. Drug Deliv. Rev. 2009, 61, 1117-1120.

Acknowledgement

This work was financially supported by SAMT.

Radiolabelling and evaluation of a gavestinel-based ligand for imaging the NMDA-receptor status using PET

T. Betzel¹, C. Edinger², V. Bockhard³, M. Piel¹, G. Dannhardt², H. Lüddens³, F. Rösch¹

¹Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University, D-55128 Mainz, Germany; ²Institute of Pharmacy, Johannes Gutenberg-University, D-55128 Mainz, Germany, ³Institute of Psychology, Johannes Gutenberg-University,

D-55128 Mainz, Germany

Introduction: The NMDA-receptor is involved in a multiplicity of neurological functions in the central nervous system. Due to its role in neurodegenerative disorders such as cerebral ischemia, epileptical seizures, Parkinson's and Alzheimer's disease it is of major importance [1]. But also in terms of neuroexcitatory effects such as neuronal development, learning and neuronal plasticity, the NMDA-receptor is of high interest [2]. The aim of this work is to design a ligand for imaging the NMDA-receptor status via PET.

Experimental: From biological studies of a series of fluoroethoxy substituted gavestinel derivatives the most promising candidate with low nanomolar affinity was chosen for ¹⁸F-labelling. Two corresponding precursor molecules (precursor A, ethyl ester and precursor B, carboxylic acid) were synthesized in a seven or eight step reaction, respectively (Figure 1).



Figure 1. Reaction scheme of the precursors

The ¹⁸F-labelling was achieved by the use of 2-[¹⁸F]fluoroethyltosylate via the reaction of [¹⁸F]F and ethylene ditosylate (Figure 2).



Figure 2. Reaction scheme of the radiosyntheses a) $[^{18}F]$ fluoroethylation of the ester, using 0.95 eq. 5 N NaOH b) $[^{18}F]$ fluoroethylation of the carboxylic acid, using 1.9 eq. 5 N NaOH

<u>Radiochemistry</u>: According to the optimized labelling process (Figure 3), precursor B (2 mg, 5,11 μ mol) was dissolved in DMSO (300 μ L), mixed with 5 N sodium hydroxide solution (1.94 μ L, 1.9 eq.) and heated to 100 °C. 2-[¹⁸F]fluoroethyltosylate in DMSO (700 μ L)

was added and the mixture was stirred at 100 °C for 20 min. To quench the reaction, the mixture was diluted with water (1 mL). The isolation of the [¹⁸F]-labelled product was performed on a semipreparative Dionex HPLC system equipped with a LiChrosphere column (250 mm \times 10 mm) by means of an eluent system of a mixture of NaOAc buffer $(0.25 \text{ M} + 5 \text{ mL/L CH}_3\text{COOH}, \text{pH} 5.01)$ and acetonitrile at a flow of 4 mL/min. The HPLC product fraction (10 mL) was diluted with water (40 mL), passed through a strata-X cartridge and washed with water (10 mL). The product was eluted with EtOH (2 mL). The solvent was evaporated in vacuo and the product was formulated in isotonic NaClsolution. Quality control was performed on a Sykam HPLC system, using the above mentioned solvent system and a LiChrosphere column (250 mm × 4 mm) at a flow of 1 mL/min. Additionally, a quality control by radio TLC was performed ($R_f = 0.48$, petrol ether / ethyl acetate 1 / 2 + 3 % formic acid). The new radiotracer was applied to a small animal µ-PET study using a healthy rat.



Figure 3. Results of the optimization of the ¹⁸F-labelling of both precursor molecules

Results: Two new precursors were successfully synthesized. Corresponding radiolabelling via 2- $[^{18}F]$ fluoroethyltosylate resulted in radiochemical yields of 70 – 80 %. In a small animal μ -PET study the tracer, containing the carboxylic acid, showed no brain uptake. It is assumed that the new radiotracer is not able to



sufficiently penetrate the blood-brain-barrier. In further studies, autoradiographic experiments and an alternative pro-drug design of the tracer are being planned.

References

- [1] Cooke SF, Bliss TVP, Brain, 2006; 129: 1659 1673
- [2] Gozlan H, Ben-Ari Y, Trends in TiPS, 1995; 11: 368 374

Acknowledgement

This work was financially supported by DFG grant RO 985/20-1.

Mikrowellengestützte ¹⁸F-Markierung von β-Carbolin-Alkaloiden zur Visualisierung der MAO-A

H. Schieferstein, M. Piel, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung:

Zum besseren Verständnis von neurologischen Krankheitsbildern wie Depressionen oder Schizophrenien stellt die Monoamin-Oxidase A (MAO-A) ein interessantes Target dar. Die Bestimmung von MAO-A Konzentrationen und Aktivitäten im Gehirn mittels bildgebender Verfahren ist hier von besonders großem Interesse.^[1] Zur Visualisierung wurden bereits PET-Studien mit O-(Methyl-[¹¹C])harmin und N-(Methyl-[¹¹C]]methyl-harmin durchgeführt.^[2] Aufgrund der kurzen Halbwertszeit von Kohlenstoff-11 und der Notwendigkeit eines Zyklotrons in unmittelbarer Nähe zum Patienten wurden zur Optimierung der Leitstruktur Harminderivate fluorierte mit verschiedenen Polyethylenglykol (PEG) Spacern synthetisiert und erste Evaluierungen durchgeführt.^[3] vitro in Die Harminderivate Fluorethylharmol, Fluor-PEG2-harmol und Fluor-PEG3-harmol zeigten vielversprechende Eigenschaften, so dass diese und analoge Derivate in in vivo PET-Studien weiter untersucht werden sollen. Bisher konnten nur schlechte Ausbeuten erzielt werden, so dass Studien im Kleintier-PET nur schwer möglich waren.

Experimentalteil: An die phenolische Hydroxygruppe des Harmols wurden PEG-Spacer verschiedener Längen gekoppelt, wodurch die Lipophilie und somit auch die unspezifische Bindung erniedrigt werden soll. Für die nukleophile Direktfluorierung wurde eine Tosylabgangsgruppe verwendet (Schema 1). Zur Optimierung der radiochemischen Ausbeute (RCA) wurde die Markierung unter konventionellem Heizen mit der mikrowellengestützten Markierung verglichen. [¹⁸F]Fluorethylharmin wurde mittels 2-[¹⁸F]Fluorethyltosylat ((1¹⁸F]FETos) markiert. Anschließend wurden *in vivo* Kleintier-PET-Studien an weiblichen Spraque-Dawley Ratten durchgeführt.



Schema 1. Vorläufer für die Markierung mit $[^{18}F]FETos$ (R₁) und die direkte ¹⁸F-Markierung (R₂; R₃).

Ergebnisse: Im Rahmen der Optimierung der Markierungsbedingungen konnten die RCA des PEG3-Derivats in der Mikrowelle auf 45% (Ölbad 20%, 150 °C) und des PEG4-Derivats auf 25% (Ölbad 0%, 150 °C) gesteigert werden. Weiterhin konnten durch die Verwendung der Mikrowelle die eingesetzten Kryptofix[®] 2.2.2 - und Basenzusätze deutlich erniedrigt werden, was eine vereinfachte chromatographische Aufreinigung der markierten Produkte ermöglichte. Die Darstellung des [¹⁸F]Fluorethylharmins mittels [¹⁸F]FETos erlaubte eine RCA von 95%. Des Weiteren wurden Kleintier-PET-Studien durchgeführt, die zeigen, dass sich lediglich das [¹⁸F]Fluorethylharmin in MAO-A-reichen Regionen im Gehirn akkumuliert, wobei es aber auch zu einer hohen unspezifischen Bindung im Gehirn kommt, was quantitative Aussagen über die MAO-A Konzentration erschwert. Die mit Polyethylenglykol derivatisierten Harminderivate zeigten aufgrund einer unzureichenden Blut-Hirn-Schranken-Gängigkeit keine spezifische Anreicherung im Gehirn. Bei allen Harminderivaten konnte jedoch eine Affinität zu den im peripheren Gewebe vorhandenen Monoamin-A Oxidasen festgestellt werden. Dies ermöglichte die Visualisierung der MAO-A Konzentration im Herzen, in der Leber und im Gastrointestinaltrakt (Abb. 1).



Abb 1. A) [¹⁸F]Fluorethylharmin reichert sich an MAO-A reichen Regionen im Gehirn an, jedoch auch mit einer hohen unspezifischen Bindung. B) [¹⁸F]Fluor-PEG3-harmol und C) [¹⁸F]Fluor-PEG4-harmol können die Blut-Hirn-Schranke nicht ausreichend passieren. D) Anreicherungsmuster des [¹⁸F]Fluorethylharmins in MAO-A-reichen Regionen im peripheren Gewebe.

Ausblick: Mittels Blockade-Studien soll die unspezifische Bindung des [¹⁸F]Fluorethylharmins ermittelt werden. Des Weiteren soll die Bindung aller Harmin-Derivate an Myocardzellen *in vitro* untersucht werden.

References

- [1] J. Fowler et al., Methods, 2002, 27, 263.
- [2] M. Bergström et al., Nucl. Med. Biol., 1997, 24, 381.
- [3] E. Blom et al., J. Label. Compds. Radiopharm., 2008, 51, 277.

⁶⁸Ga-Schiffbasen-Myokardtracer

M. Zimny, M. Fellner, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung: Die KHK (koronare Herzkrankheit) bezeichnet die mit Abstand häufigste Todesursache in den Industrienationen. Dabei sorgen arteriosklerotische Ablagerungen innerhalb der Gefäßwände für eine Minderdurchblutung des Herzgewebes und eine Beeinträchtigung der Sauerstoffversorgung (Ischämie). Folgen sind beispielsweise Herzrhythmusstörungen, Angina Herzinsuffizienz und Pectoris, Herzinfarkt. Veränderungen der myokardialen Perfusion zeigen den Verlauf der Krankheit an und erlauben eine Risikobewertung des Patienten. Des Weiteren ist es wichtig zwischen irreversiblem Narbengewebe und reversiblen Ischämien unterscheiden zu können, damit man die Chancen und Risiken einer revaskulisierenden Intervention abschätzen kann. Ziel ist es einen lipophile, monokationische Radiotracer zu entwickeln, der eine hohe first-pass Extraktion im Herzen aufweist. Idealerweise sollte eine stabile Aufnahme von 2-3% der iniizierten Dosis der Substanz in den Herzmuskel erfolgen.

Experimentalteil:

Neun verschiedene Aldehyde wurden mit einem Amin-Grundgerüst gekoppelt und anschließend mit ⁶⁸Ga markiert. Die Markierung wurde für 10 min bei 80 °C in HEPES-Puffer durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgt über eine C-18-Kartusche.



Figure 1. Darstellung von neun verschiedenen Schiffbasen

Die Lipophilie für jeden neuen Radiotracer wurde vierfach bestimmt. Dazu wurde das Kartuschen-Eluat der jeweiligen ⁶⁸Ga-Schiffbase eingeengt und der Tracer mit PBS Puffer aufgenommen. Je 0,7 ml Lösung wurden in ein Reaktionsgefäß mit 0,7 ml Octanol gegeben und für 2 min geschüttelt. Anschließend wurden die Phasen mittels Zentrifuge getrennt und die Radioaktivität entsprechender Aliqots im Gamma-Counter gemessen. 0,4 ml der Octanollösung wurden dann wiederholt zu einem Gemisch aus 0,3 ml Octanol und 0,7 ml PBS-Puffer gegeben, erneut geschüttelt, getrennt und vermessen. Dieses Vorgehen wurde dreimal wiederholt.

Zudem wurde mittels Zellversuchen die Aufnahme der ⁶⁸Ga-Schiffbasen in Rattenherzzellen untersucht. Dazu wurden das ethanolische Kartuschen-Eluat mittels

isotonischer Kochsalzlösung verdünnt und zu etwa 2 Mio. Zellen ins Medium gegeben. Ein Teil der Zellen diente als negative Vergleichsproben. Hierfür wurde das Membranpotential der Zellen mittels des Ionophors Valinomycin vorab zerstört. Dementsprechend sollte die Zellaufnahme bei diesen Proben verringert sein.

Ergebnisse: Abbildung 2 zeigt die Lipophilieunterschiede der ⁶⁸Ga-Schiffbasen-Verbindungen. Man sieht, dass sich die Lipophilie jeder Verbindung zwischen 1,4 und 2,9 befindet. Dies entspricht den zuvor festgelegten Zielvorgaben.



Figure 2. Lipophilie der Schiffbase-Verbindungen

Figure 3. Ergebnisse der Zellversuche der Schiffbasen-Verbindungen

In den *in vitro* Versuche mit Ratten-Myokardzellen zeigten die Verbindungen G1L10 und G1L12 die höchste



zellaufnahme.

Des Weiteren konnte die Aufnahme bei allen Verbindungen durch eine Vorbehandlung der Zellen mit dem Ionophor Valinomycin deutlich reduziert werden, so dass gezeigt werden konnte, dass es sich um einen aktive Aufnahme der neuen ⁶⁸Ga-Radiotracer durch die Myokardzellen handelt.

Ausblick

Die Verbindung G1L10 wird in *in vivo* Kleintier-µ-PET Studien eingesetzt.

References

 Hsaio, Mathias, Wey, Fanwick, Green, Nuclear Medicine and Biology, 36, 2009, 39-45

⁶⁸Ga-bisphosponates for imaging bone diseases

M. Fellner¹, R. P. Baum², V. Kubicek³, P. Hermann³, V. Prasad², F. Rösch¹

Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, Germany

² Department of Nuclear Medicine, Center for PET/CT, Zentralklinik Bad Berka, Germany

³ Department of Inorganic Chemistry, University of Prague, Czech Republic

Introduction: As ^{99m}Tc-bisphosphonates are well established tracers for the diagnosis of osteoblastic bone metastases using SPECT. Analogue attempts for PET using ⁶⁸Ga tracers would be potentially useful. Molecules combining a bisphosphonate bone-targeting structure and a macrocyclic complexing moiety for trivalent gallium could be considered as interesting vectors. A novel ⁶⁸Ga-DOTA-based bisphosphonate (BPAMD) was successfully synthesised and evaluated *in vivo* in humans.

Experimentalteil: Using the cation exchanger method for purification and concentration of the ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga generator eluate the ligand BPAMD was ⁶⁸Ga -labelled in 85% yield within 10 min. The product was purified using a Strata-X-C cartridge for removing small amounts of free ⁶⁸Ga. After purification the acidic pH was adjusted and the product was passed trough a sterile filter. Quality control was performed by different radio-TLC systems and HPLC.

Results: In a first human *in vivo* study, the ⁶⁸Ga-BPAMD (MIP 50 min. p.i., 462 MBq) was injected i.v. into a patient with known extensive bone metastases of prostate cancer, as detected by [¹⁸F]fluoride-PET. ⁶⁸Ga-BPAMD revealed intense accumulation in multiple osteoblastic lesions in the central skeleton, ribs, and proximal extremities. Metastases were detected in the whole skeleton with higher SUVmax (77.1 and 62.1 in the 10th thoracic and L2 vertebra) values compared to [¹⁸F]fluoride (39.1 and 39.2).

Conclusions: Advantages of this new bone imaging PET-tracer are the very high target-to-soft-tissue ratios and ultrafast clearance, its ease of use and the generator-based availability of ⁶⁸Ga which becomes especially important in these days of ^{99m}Tc shortage. While [¹⁸F]fluoride is adsorbed on bone surface and is related to blood flow, the bisphosphonate ⁶⁸Ga-BPAMD is taken up also by osteoclasts reflecting the farnesyl diphosphate synthase enzyme dynamics in the HMG-CoA reductase pathway. Since this pathway is mainly responsible for the osteoclastic bone destruction, ⁶⁸Ga-BPAMD may be superior in osteoclastic lesions.

Finally, ⁶⁸Ga-BPAMD seems to be an ideal PET -tracer to plan and monitor bisphosphonate therapy in several bone disorders like osteoporosis, osteitis deformans, bone metastases, multiple myeloma, osteogenesis imperfecta, etc. and also to monitor radionuclide therapy for bone palliation.



Figure 1: ⁶⁸Ga-BPAMD PET (MIP 50 min. p.i. of 468 MBq): intense accumulation of tracer in multiple osteoblastic lesions in the central skeleton, ribs, and proximal extremities (a).

⁶⁸Ga-BPAMD PET/CT (sagittal image): SUVmax 77.1 ([¹⁸F]fluoride: 39.1) in 10th thoracic vertebra (b). [¹⁸F]fluoride ion PET (MIP 90 min. p.i. of 270 MBq): SUVmax 39.2 (⁶⁸Ga-BPAMD 62.1) in L2 vertebra.



Figure 2: Comparison of ⁶⁸Ga-BPAMD (a) and [¹⁸F]fluoride ion (b) coronal PET images: Similar high image quality, but slightly higher uptake in normal bone (e.g. ribs and left proximal humerus) in the sodium fluoride study; faint renal uptake of the ⁶⁸Ga-labelled tracer. Anterior and posterior images of the post therapy scans obtained 24 hrs after palliative radionuclide therapy with Sm-153 EDTMP are shown (c) on the right.

References

- Fellner M, Baum RP, Peters JA, Lukeš I, Hermann P, Prasad V, Rösch F. Eur J Nucl Med Mol Imaging 2010; online first
- [2] Kubicek V, Rudovsky J, Kotek J, Hermann P, Vander Elst L, Muller RN, Kolar ZI, Wolterbeek HT, Peters JA, Lukes I. J Am Chem Soc 2005;127(47):16477-85
- [3] Vitha T; Kubicek V; Hermann P; Vander Elst L; Muller RN; Kolar ZI; Wolterbeek HT; Breeman WAP; Lukes I; Peters JA. J Med Chem 2008;51(3):677-83

¹⁷⁷Lu-BPAMD – from bone imaging to therapy with a macrocycle-bisphosphonate ligand

M. Fellner¹, R. P. Baum², V. Kubicek³, P. Hermann³, F. Rösch¹

¹ Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, Germany
 ² Department of Nuclear Medicine, Center for PET/CT, Zentralklinik Bad Berka, Germany
 ³ Department of Inorganic Chemistry, University of Prague, Czech Republic

Introduction: ⁶⁸Ga-BPAMD (BPAMD = $(4-\{[bis-(phosphonomethyl])carbamoyl]methyl\}-7,10-bis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododec-1-yl)acetic acid) was used in a first human$ *in vivo*study for diagnosis of osteoblastic bone metastases. The DOTA-based bisphosphonate ligand BPAMD may also be suitable for complexation with therapeutic radionuclides such as ¹⁷⁷Lu. The same ligand thus may be used for diagnosis, dosimetry calculation, therapy and therapy control via PET.



Figure 1: Ligand BPAMD used for labelling with ¹⁷⁷Lu

Experimental: ¹⁷⁷Lu was provided in 0.04 M HCl via the ¹⁷⁶Yb(n, γ)¹⁷⁷Yb \rightarrow ¹⁷⁷Lu production process. The radiolabelling was optimized using different amounts of ligand in acetate buffer solution at pH 4-5 and different temperatures of 25 – 95 °C. For quality control different radio-TLC systems were used (Silica TLC plates or ITLC strips with citrate buffer at pH 4). The stability of ¹⁷⁷Lu-BPAMD was investigated for a period of one week.

Results: BPAMD can be labelled in almost quantitative radiochemical yield using about 100 nmol of BPAMD in less than 30 min in acetate buffer solution at 90 °C. ¹⁷⁷Lu-BPAMD shows radiolysis within hours under high activity concentrations of 15 GBq/mL. Generally, radical scavengers such as ethanol or gentisic acid can be applied to suppress radiolysis. However, ethanol alone could not sufficiently preclude the radiolysis here. Therefore, the product solution was dilution directly after labelling and by an addition of gentisic acid the degradation could be minimized to only 1-2% within 24h. These findings were further transferred towards a protocol for human application and endoradiotherapy with ¹⁷⁷Lu-BPAMD. Two patients with bone metastases were treated with 5 GBq of ¹⁷⁷Lu-BPAMD each and monitored by SPECT over 24h. Both showed significant enrichment of the radiotracer on bone lesions.

Conclusions: BPAMD exhibits the potential to be used for diagnosis and therapy monitoring (by means of PET with ⁶⁸Ga) and radionuclide therapy itself (with ¹⁷⁷Lu). The uptake is reflecting the farnesyl diphosphate synthase enzyme dynamics in the HMG-CoA reductase pathway. Since this pathway is mainly responsible for the osteoclastic bone destruction, BPAMD is a promising ligand for ¹⁷⁷Lu-therapy of bone lesions.



Figure 2: ¹⁷⁷Lu-BPAMD SPECT (5 GBq) showing intense accumulation of tracer in multiple osteoblastic lesions and fast clearance from blood pool. 19h post injection almost no background is visible.



Figure 3: Second patient treated with ¹⁷⁷Lu-BPAMD shows 22h post injection also high accumulation of the therapeutic agent in bone lesions, whereas in the rest of the skeleton there is only very low radioactivity detected.

References

- Fellner M, Baum RP, Peters JA, Lukeš I, Hermann P, Prasad V, Rösch F. Eur J Nucl Med Mol Imaging 2010; online first
- [2] Kubicek V, Rudovsky J, Kotek J, Hermann P, Vander Elst L, Muller RN, Kolar ZI, Wolterbeek HT, Peters JA, Lukes I. J Am Chem Soc 2005;127(47):16477-85
- [3] Vitha T; Kubicek V; Hermann P; Vander Elst L; Muller RN; Kolar ZI; Wolterbeek HT; Breeman WAP; Lukes I; Peters JA. J Med Chem 2008;51(3):677-83

¹²⁵I-labelling and biological evaluation of a *closo*-borane containing Tyr³-octreotate derivative

T. Betzel¹, F. Zoller^{2,3}, A. Markert², T. Heß¹, W. Mier³, U. Haberkorn^{2,3}, F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²Deutsches Krebsforschungszentrum, Klinische Kooperationseinheit Nuklearmedizin, Im Neuenheimer Feld 280, D-69120 Heidelberg, ³Radiologische Klinik, Nuklearmedizin, Universitätsklinkum Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 400, D-69120 Heidelberg

Introduction: Despite the improvements in cancer therapy during the last years, high-grade gliomas and many other types of cancer are still extremely resistant to all current forms of therapy. Boron neutron capture therapy (BNCT) provides a way to destroy cancer cells without damaging healthy tissue. However, BNCT in practice is still limited because of the lack of boron containing compounds which selectively deliver boron to cancer cells [1]. Since many neuroendocrine tumours show an overexpression of the somatostatin receptor, it was our aim to synthesize compounds, which contain a large number of boron atoms which are still highly affine towards this transmembrane receptor. The synthetic peptide Tyr³-octreotate (Tyr³-TATE) was chosen as highly affine tumour targeting vector (TTV) which was coupled with a (sarcosine)₅-(glycine)₁-spacer and linked with a *closo*-borane conjugated compound. The obtained affinity data (1.8 \pm 0.3 nM) demonstrate that the use of a spacer between TTV and *closo*-borane conjugated compound is an option to avoid a loss of the biological affinity of *closo*-borane conjugated peptides [2]. Due to these promising results biological studies were performed by the use of a [¹²⁵I]-labelled *closo*borane conjugated Gly-(Sar)₅-Tyr³-TATE.

Experimental: Peptide synthesis has been achieved on a fully automated synthesizer using Fmoc/¹Bu-building blocks. On-resin disulfide formation were performed by simultaneous deprotection and oxidation of the Cys(Acm) protecting groups. Afterwards, the *closo*-borane compound was conjugated. Purification of the final product was achieved by RP-HPLC after cleavage from the solid support.

[¹²⁵I]-labelling of the tyrosine moiety was achieved in a buffered DMSO solution. The product was purified by RP-HPLC [3]. Serum stability of the labelled compound was determined in human serum incubated at 37 °C and analysed by radio-RP-HPLC. For binding studies, 700000 cells (AR42J) were seeded into 6-well plates and cultivated at 37 °C for 24 h. ¹²⁵I-labelled peptide was added to the cells (1 × 10⁶ cpm/well) and incubated for appropriate times. Radioactivity was determined with a γ -counter and calculated as percentage applied dose per 10⁶ cells.



Figure 1: $[^{125}I]$ -labelled *closo*-borane conjugated Gly-(Sar)₅-Tyr³-TATE.

Results: Radioiodination of the tyrosine moiety of the *closo*-borane conjugated Tyr³-TATE gave a labelling yield of 88 \pm 15 % and an overall radiochemical yield (RCY) of 45 \pm 15 % after HPLC-purification. HPLC quality controls of the labelled compound verified a radiochemical purity of > 99 %. The incubation in human serum demonstrated a biological half life of 31 h. The AR42J-cell assay showed a binding of the *closo*-borane conjugate of up to 12 % compared to the Tyr³-octreotate with 44 % after 4 h.



Figure 2: Stability of the $[^{125}I]$ -labelled *closo*-borane conjugated Tyr³-TATE in human serum incubated at 37 °C.



Figure 3: Cellular binding of the $[^{125}I]$ -labelled *closo*-borane conjugated Tyr³-TATE and its substructures.

Conclusions: A *closo*-borane Tyr³-TATE derivative has been successfully labelled in good RCY and very high radiochemical purity, ready for its usage in biological evaluations. The serum stability and cellular binding properties reveal the potential application in BNCT.

Further evaluations such as organ distribution, pharmacokinetics and molecular imaging studies are in progress.

References

- [1] M. F. Hawthorne, Mol Med Today 1998, 4, 174.
- [2] T. Betzel, T. Hess, B. Waser, J. C. Reubi, F. Roesch, *Bioconjug Chem* 2008, 19, 1796.
- [3] W. H. Bakker, E. P. Krenning, W. A. Breeman, J. W. Koper, P. P. Kooij, J. C. Reubi, J. G. Klijn, T. J. Visser, R. Docter, S. W. Lamberts, *J Nucl Med* **1990**, *31*, 1501.

Acknowledgement

This work was financially supported by DFG grant RO985/22-1.

Evaluation of P-Glycoprotein Modulation of [¹⁸F]Fallypride

Piel, Markus¹; Schmitt, Ulrich²; Bausbacher, Nicole³; Buchholz, Hans-Georg³; Hiemke, Christoph²; Rösch, Frank¹ ¹Institue of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, 55128 Mainz, Germany; ²Department of Psychiatry and Psychotherapy, Universitätsmedizin Mainz, 55131 Mainz, Germany; ³Department of Nuclear Medicine,

Universitätsmedizin Mainz, 55131 Mainz, Germany.

Introduction: P-gp is a member of the highly conserved superfamily of ATP-binding cassette (ABC) transporter proteins and acts as an active efflux pump for a wide range of compounds, including a number of drugs and steroid hormones. P-gp at the BBB thus regulates intracerebral concentrations and may affect the PET imaging of ligands that are substrates of this transporter [1]. Therefore, we examined possible interactions between P-gp and [¹⁸F]fallypride, which is a routinely used high affinity ligand to determine the D2-receptor status *in vivo* [2].

Experimental: [¹⁸F]fallypride was synthesised as described elsewhere [3] and formulated in isotonic saline solution containing 10% ethanol. 25-30 MBq of the tracer were then applied to Sprague Dawley rats. Half of them were treated with the P-gp inhibitor cyclosporine A (50 mg/kg i.p.) 30 min before injection of [¹⁸F]fallypride. In a second experimental series, P-gp KO (mdr1a/b -/-) and wild type mice, with or without cyclosporine A treatment, were used in ex vivo biodistribution studies to determine the brain uptake of [¹⁸F]fallypride.

Results: In Sprague Dawley rats, μ PET imaging showed the same trend in uptake kinetics of [¹⁸F]fallypride for both groups (cf. Figure 1). In the control group, a BP of 13.7 and a SUV of 2.5 at 60 min was observed in the striatum, while the blockade group gave a BP of 8.7 and a SUV of 4.2 in the striatum. In the mouse models the determined brain uptake resulted in 2.62 %ID/g in KO, 2.29 %ID/g in treated and 1.68 %ID/g in untreated wild type mice.



Figure 1. Plot of striatal and cerebrellar [¹⁸F]Fallypride uptake for blocked and unblocked Sprague Dawley rats

Conclusions: In the rat model, the treated animals showed a reduction of the BP compared to the untreated animals, due to an increased unspecific uptake in the cerebellum (cf. Figure 2). Besides, generally higher SUVs were found which result from a global increase of radioactivity in the brain under blockade conditions. In mice, a similar effect showed an increasing uptake from wild type to treated and KO mice. It is assumed that not all P-gp transporters could be blocked by cyclosporine A, resulting in an additionally increased uptake in KO mice. These results indicate that [¹⁸F]fallypride is a substrate of P-gp and therefore its uptake is modulated by this efflux pump.



Figure 2: [¹⁸F]Fallypride sum images (0-60 min p.i.) of untreated (left) and with cyclosporine A treated (right) Sprague Dawley rats.

References

- [1] Uhr M, Tontsch A, Namendorf C, Ripke S, Lucae S, Ising M, Dose T, Ebinger M, Rosenhagen M, Kohli M, Kloiber S, Salyakina D, Bettecken T, Specht M, Pütz B, Binder E B, Müller-Myhsok B, Holsboer F (2008) Polymorphisms in the Drug Transporter Gene ABCB1 Predict Antidepressant Treatment Response in Depression, Neuron 57: 203-209.
- [2] Mukherjee Y, Yang Z-Y, Das M K, Brown T (1995) Fluorinated benzamide neuroleptics—III. Development of (S)-N-[(1-allyl-2-pyrrolidinyl)methyl]-5-(3-[¹⁸F]fluoropropyl)-2,3-dimethoxybenzamide as an improved dopamine D-2 receptor tracer, Nucl. Med. Biol. 22: 282-296.
- [3] Siessmeier T, Zhou Y, Buchholz HG, Landvogt C, Vernaleken I, Piel M, Schirrmacher R, Rösch F, Schreckenberger M, Wong DF, Cumming P, Grunder G, Bartenstein P (2005) Parametric mapping of binding in human brain of D-2 receptor ligands of different affinities, J. Nucl. Med. 46: 964-972.
- [4] Schmitt U, Abou El-Ela A, Guol L J, Glavinas H, Krajcsi P, Baron J M, Tillmann C, Hiemke C, Langguth P, Härtter S (2006) Cyclosporine A (CsA) affects the pharmacodynamics and pharmacokinetics of the atypical antipsychotic amisulpride probably via inhibition of P-glycoprotein (P-gp), J. Neural Transm. 113: 787-801.

Radiosynthesis and PET Imaging of [¹¹C]Valproic Acid, [¹¹C] Butyric Acid and [¹¹C]Phenylbutyric Acid

Nicola Otto¹, Sung Won Kim², Joanna S. Fowler²

¹Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 55099 Mainz, Germany ²Brookhaven National Laboratory, 11973 Upton, NY, USA

Introduction: Three fatty acids, butyric acid (BA), 4-phenylbutyric acid (PBA), valproic acid (VPA) are bioavailable by the oral route and approved for the treatment of a variety of human diseases. They are also well-known as histone deacetylase (HDAC) inhibitors. For example, BA has been investigated for the treatment of colorectal carcinoma and PBA has been used in urea cycle disorder treatment and has recently been reported to increase the lifespan in drosophila, which was associated with the global alteration of histone acetylation pattern. Similarly, VPA has been used for the treatment of seizure disorders for many decades. Thus their pharmacokinetics are of intrinsic interest and we hypothesized that an examination of their pharmacokinetics biodistribution of and these compounds 'on the whole organism level' using PET would provide non-invasive insight into the involvement of epigenetics and other mechanisms on their therapeutic and side effects.

Experimental: [¹¹C]BA, [¹¹C]PBA were synthesized with the corresponding Grignard reagents, n-propyl magnesium chloride, 3-phenylbutylmagnesium bromide in anhydrous THF using carrier free [¹¹C]CO₂ at room temperature (decay-corrected radiochemical yield, 15-90% at EOB). The synthesis of carrier-added [¹¹C]VPA was performed by saturating a solution of THF with cold gaseous CO₂ at -78°C and subsequent trapping of [¹¹C]CO₂ which was then reacted with 4-heptylmagnesiumbromide. Following acidic hydrolysis afforded carrier-added [¹¹C]VPA in a radiochemical yield of 6-12%.



Fig. 1: Radiosynthesis of $[^{11}C]BA$ (A), $[^{11}C]VPA$ (B) and $[^{11}C]PBA$ (C).

Purification was performed by semi-preparative RP-HPLC. Radiochemical purity was greater than 99%. Radiosynthesis was accomplished within 40 minutes from EOB including sterile formulation. The pharmacokinetics of all three acids was examined in baboons using PET.

Results: The determined log P value for $[^{11}C]BA$ was 0.06 and for $[^{11}C]VPA$ it was 0.26. The plasma protein binding was 74 % for $[^{11}C]VPA$ and 18 % for $[^{11}C]BA$. Both $[^{11}C]VPA$ and $[^{11}C]BA$ showed low uptake in the brain. Peripherally, $[^{11}C]VPA$ showed exceptionally high uptake in heart. $[^{11}C]BA$ is rapidly metabolized to a radioactive metabolite within 10 min.



Fig. 2: Time-Activity-Curve shows whole brain uptake for [¹¹C]BA, [¹¹C]VPA and [¹¹C]PBA.



Fig: 3: PET images (body scan) after injection of $[^{11}C]BA$ (A), $[^{11}C]VPA$ (B) (avg. 30-90 min), top row: transaxial plane, bottom row: coronal plane, (liv): liver, (hrt): heart, (sp): spleen, (kd): kidneys, (pc): pancreas.

Conclusions: The three fatty acids showed totally different metabolism and pharmacokinetics. In order to validate the binding of the fatty acids as HDAC-specific additional studies are required. For [¹¹C]BA, the analysis of HDAC interaction is also complicated by the rapid metabolism. Additional studies are planned to determine the radioactive metabolites of [¹¹C]BA and to further investigate the pharmacokinetics and metabolism of the fatty acids.

References:

- [1] Nalivaeva N., Trends Pharmacol Sci 2009; 30, 509
- [2] Thangaraju M., J Gastrointest Surg 2008; 12, 1773
- [3] Rosenberg G., Cell Mol Life Sci 2007; 64, 2090
- [4] Neu H., J Label Compd Radiopharm 1997; 39, 509
- [5] Kihlberg T., Nucl Med Biol 1994; 21, 1067

Acknowledgements: This work was supported by DAAD, NIH and DOE. Special thanks to Sung Won Kim for helpful discussions and advice, Joanna S. Fowler, David L. Alexoff, Michael Schueller, Frank Rösch and the PET Imaging Group at Brookhaven National Laboratory.

Getting Buzzed on Sugar: Proof-of-Principle that the Brain of a Bee can be imaged using ¹⁸FDG

Mirjam C. K. Kasel¹, Colleen Shea² and Richard A. Ferrieri²

¹Fachbereich Chemie, Johannes Gutenberg Universität, 55099 Mainz, Germany; ²Brookhaven National Laboratory, Medical Department, 11973 Upton, NY, USA

Introduction: Plants enjoy a rich evolutionary benefit in their ability to synthesize thousands of compounds both for defense against biotic and abiotic stressors, and for sexual reproduction and outcrossing. In the genus Nicotiana, nicotine, a powerful alkaloid, is produced in the plant's roots and delivered to the aboveground tissues where it acts as a defense toxin. However, recent findings show that floral nectar can contain up to 2.5 ppm of this compound and modify the feeding behavior of pollinators such as the honey bee.^{1,2} Nicotine is well known for its strong addictive qualities in mammals, yet little is known about the effects it can have on the brain chemistry ĊНз of the bee. The purpose of this project was

to determine whether the brain of a bee could be imaged using short-lived radiotracers.

2-[¹⁸F]fluoro-2-desoxy-glucose (¹⁸FDG), a radioactive analog of glucose first developed at BNL in mid-70's, is used to image sugar metabolism in vivo in humans using Emission Tomography Positron (PET). ¹⁸FDG's popularity has grown world-wide for its use in diagnostic PET imaging, and has become commercially available to most hospitals. However, commercial ¹⁸FDG is formulated in isotonic saline. To render the tracer in a state suitable for insect ingestion, we developed a rapid desalination method.

Experimental: Desalination of ¹⁸FDG using Ion Retardation: 'Cold' functionality test of the resin: 1 mL of a saline solution (containing 2 mg/mL glucose) was passed through a column containing 3 grams of ion retardation resin (BioRad, AG®11A8, Richmond, Calif.), then rinsed with DI water. The conductivity of eluting fractions was measured and tested for glucose levels using a colorimetric assay (p-anisidine reagent) (Table 1). Prepared columns were used with commercial ¹⁸FDG-formulation (10 mCi in 0.5 mL saline) and rinsed with and additional 2 mL of DI water to elute the sugar. The extract was refluxed to dryness at 100°C under an argon sweep and the ^{18}FDG reconstituted in 200 μL of 40% aqueous sucrose. This process took roughly 30 minutes to complete enabling 5.75 mCi of reconstituted ¹⁸FDG for insect feeding.

Administration of Tracer: A free-flying bumble bee (Bombus terrestris) was caught the day prior to the study and deprived of food for 12 hours. The bee was allowed to free-feed from drops of the prepared ¹⁸FDG sucrose solution (50µl of initial 200µL, ~ 1.43 mCi) for 3 hours prior to sacrificing the insect and imaging. The drops of radioactive sugar were consumed after 2 hours and were replaced with a source of non-radioactive sucrose water (40%) to rinse proboscis and mouth of the bee.

Dissection and Imaging: After feeding, the bee was sacrificed using liquid nitrogen, thawed and washed with water to remove surface contamination from feeding. Legs and wings were removed from the body. The bee was imaged using positron autoradiography exposing plates for 25 minutes in order to gain sufficient sensitivity for radioactivity distribution. The body was then dissected and counted using a 4- π gamma counter sensitive to the annihilation gammas.

Results: Desalination of ¹⁸FDG

Table 1: Ion Retardation Resin

Sample	Conductivity	Sugar Test		
Saline/glucose solution (2mg/ml) 1mL	3.09mS	positive		
sample flow-through 1 mL	283µS	positive		
1st water fraction 1mL	800µS	positive		
2nd water fraction 1mL	200µS	positive, but less intense		

complete desalination was not achieved, but sufficient for insect ingestion.

Bee Image



The radioactivity in the head area was 24% higher than that in the lower body section according to dissection and static count data.

Image resolution wasn't sufficient to enable 115 to distinguish fine structure within the insect's brain region.

However, we were able to distinguish between the insect's crop and stomach area and the general brain region. This study demonstrates the potential to measure total bee brain activity using ¹⁸FDG.

References

- [1] Afik, O.; Inbar, M.; Ne'eman, G.; Shafir, S.; Izhaki, I.,(poster), Chemical Ecology Meeting, Neuchatel, Switzerland (2009).
- [2] Singaravelan, N.; Inbar, M, Ne'eman, G.; Distl, M.; Wink, M.; Izhaki, I., J. Chem. Ecol., 32, 1, 2006.
- Saji, H.; Magata, Y.; Yamada, Y.; Tajima, K.; Yonekura, Y.; [3] Konishi, J.; Ohmomo, Y.; Yokoyama, A., Chem. Pharm. Bull., 40, 743-736, 1992.

[4] Gaidos, Susan; ScienceNews; 174, 16, 2008.

Acknowledgement

Research was supported in part by the U.S. DOE, Office of Biological and Environmental Research, and in part by Deutscher Akademischer Austauschdienst.

Boron analysis of blood, tissue and cell samples by neutron autoradiography and prompt-gamma ray spectroscopy in combination with histological methods

<u>C. Schütz</u>¹, G.Hampel¹, S.Werner¹, T. Schmitz¹, J.V. Kratz¹, K. Appelmann², R. Moss², C. Brochhausen³, J. Kirkpatrick³, H. Schmidberger⁴, B. Kuczewski⁵, G. Otto⁶

¹Institute for Nuclear Chemistry, University of Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2,D-55099 Mainz, Germany ²Joint Research Center (JRC) of the European Comission, NL-1755 ZG Petten, the Netherlands ³Department of Pathology, University of Mainz, Langenbeckstr. 1, D-55099 Mainz, Germany ⁴Department of Radiooncology, University of Mainz, Langenbeckstr. 1, D-55131 Mainz, Germany ⁵Department of Chemistry, University of Köln, Zülpicher Strasse 45, D-50674 Köln, Germany

⁶Department of Hepatobiliary, Pancreatic and Transplantation Surgery, University of Mainz, Langenbeckstr. 1, D-

55131 Mainz, Germany

Due to the encouraging results of the BNCT research on non-resectable liver-metastases of colorectal carcinoma in Pavia, Italy, within the recent years, a close cooperation was formed between the University of Mainz, Germany, and the University of Pavia. At present, a cooperative, clinical study with up to 15 patients is carried out to determine the boron uptake in both healthy and tumour tissue of the liver.

Three methods for tissue analysis have been selected: Neutron-autoradiography using CR-39 films, prompt gamma neutron activation analysis (PGRA) and ICP-MS. CR-39 films overlaid with tissue slices containing ¹⁰B are irradiated at the TRIGA Mainz and the TRIGA Pavia and then analysed. The method for quantitative neutron capture radiographic analysis (QNCR) was developed in cooperation with the BNCT groups in Pavia and Bremen, Germany, whereas PGRA is performed in cooperation with the JRC in Petten, The Netherlands. Blood samples were taken during the operations to provide data for the analysis of the drug's kinetics (Fig.2).



Fig.2: Blood-Boron concentration vs infusion time

All samples are provided by the hospital of the University of Mainz. After a BPA infusion of 200 mg/kg body weight, liver samples were taken from different positions and depths of the organ, then frozen in liquid nitrogen and cut to thin slices (20 μ m), blood samples are taken in 30 min intervals. The tumour areas and the healthy tissue were categorised as *T*+ (highly proliferating tumour tissue), *T* (proliferating tumour tissue), *T*- / Nec

(degrading tumour tissue, partly necrotic), *Nec* (necrotic tissue) and *N* (healthy tissue), respectively. The data vary greatly between the different kinds of tissue, according to their state of proliferation. As anticipated, the uptake is highest for highly proliferating tumour tissue and lowest for necrotic tissue, ranging from 1.5 to 4.0 compared to healthy liver tissue. The resulting uptake ratios are shown in table 1.

Patient 1	before	perf.	after perfusion				
Tissue cat.			T+ /T	T-	T-/Nec	Nec	N
Con.(µg/g)			n.f.	17.95	12.90	3.22	7.86
Patient 2	before perf.		after perfusion				
Tissue cat.	Т	Ν	T+	Т	T-	Nec	Ν
Con.(µg/g)	19.91	10.26	24.33	20.23	n.f.	n.f.	10.58
Patient 3	before perf.		after perfusion				
Tissue cat.	Nec	N	T+	Т	T-	Nec	N
$Con.(\mu g/g)$	4.70	9.06	25.15	n.f.	10.88	4.70	6.37

Table 1: Results from the tissue samples of the first three patients (ppm ¹⁰B, n.f.: no samples of such kind were found).

Autoradiographic analysis demonstrated that the uptake behaviour of BPA into tumour cells is strongly dependent on the state of proliferation; we found uptake ratios between 1.5 to 4.0. Therefore, we are stil not able to predict the outcome of a therapeutic attempt for all kinds of cell structures.

We are able to perform analysis with a resolution of about 500 μ m, which means we are able to distinguish different cell clusters; this enables us to determine the ¹⁰B concentration in tissue in a much more differentiated way compared to bulk analysis procedures. In addition, the biological features of tumour proliferation in the samples were categorised in order to correlate tumour growth with boron uptake.

The results from blood sample analysis, carried out with PGRA, showed maximum boron concentrations of 20 - 25 ppm after two hours infusion time, furthermore the blood-concentration curves reflect very well the course of surgery.

C.

Radiochemische Analytik für umweltrelevante und technische Probleme

Radiochemical Analytics for Environment and Technology

Resonance Ionization Spectroscopy (RIS) on²³⁷Np

N. Stöbener¹, T. Gottwald², S. Raeder², G. Passler², T. Reich¹, N. Trautmann¹, K. Wendt²

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany;

²Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: 237 Np (T_{1/2} = 2.14·10⁶ a) will be a main contributor to the radiotoxicity of spent nuclear fuel for periods exceeding one million years. Therefore, research on the geochemical properties and the migration behaviour of neptunium is important for the safety assessment of proposed nuclear waste repositories. Since the concentrations of neptunium in the aquifer in case of a leakage of a repository are expected to be less than 10⁻¹⁰ mol·L⁻¹, very sensitive analytical methods are needed for detection and quantification of ²³⁷Np. Previous studies by J. Riegel et al.¹ demonstrated the application of resonance ionization mass spectrometry (RIMS) with dye lasers for ultratrace analysis of neptunium. Meanwhile, this setup has been replaced by a more reliable all solid state laser system consisting of three titanium-sapphire (Ti:Sa) lasers pumped jointly by a Nd:YAG laser. Since these lasers are not capable of producing light of the wavelengths used previously, resonance ionization spectroscopy (RIS) was applied to identify high lying energy levels and autoionizing states which can be used for the development of three step excitation schemes for RIMS with Ti:Sa lasers.

Experimental: The laser setup used for RIS consisted of three Ti:Sa lasers. While two of theses lasers contained lyot filters and an etalon and were operated at fixed wavelengths, the third Ti:Sa laser was equipped with an optical grading and was tuneable continuously over a broad wavelength range. Blue laser light, which is necessary for the first excitation step of the neptunium atoms into levels with an energy of about 25000 cm⁻¹, was produced by frequency doubling of the light of one Ti:Sa laser in a BBO crystal. Samples for RIS were prepared by applying about 10¹⁴ atoms of ²³⁷Np as neptunium(V) nitrate solution onto a small piece of zirconium foil. After heating to dryness, the samples were placed in a graphite furnace. During resistive heating of the furnace, the neptunium ions were reduced by the zirconium and an atomic beam of neptunium was emitted. These neptunium atoms were subsequently ionized by light from the Ti:Sa lasers; the ions formed were detected with a quadrupole mass spectrometer. Since many suitable energy levels are known for the first excitation step², one laser was operated at different fixed wavelengths to populate several of these odd parity states. For excitation of unknown high lying energy levels, the continuously tuneable grating assisted laser was scanned and NIR light of the third Ti:Sa was used for non-resonant ionization of the highly excited atoms. Search for autoionizing states was performed similarly by populating several of the newly identified high lying levels with light from a laser operating at a fixed wavelength and scanning of the grating assisted Ti:Sa laser.

Results: Numerous high-lying energy levels and autoionizing states of neptunium have been identified (s. fig. 1 and 2). Also, several excitation schemes suitable for resonance ionization mass spectrometry with three Ti:Sa lasers have been developed. Two examples are shown in fig. 3. Saturation of the optical transitions is usually possible with moderate laser power for the first two excitation steps.



Figure 1. Spectrum of high lying levels of 237 Np accessible by resonant excitation from an energy level at 24798 cm⁻¹



Figure 2. Spectrum of autoionizing states excited from a high lying energy level at 37789 cm⁻¹



Figure 3. Two possible schemes for resonant excitation and ionization of 237 Np populating autoionizing states above the ionization potential at 50535 cm⁻¹.

References

- [1] J. Riegel et al., Appl. Phys. B 56 (1993), 275-280
- [2] J. Blaise, J.-F. Wyart, Selected Constants, Energy Levels and Atomic Spectra, Tables Internationales de Constantes, Université P. et M. Curie, Paris 1992

Acknowledgement

This work was financially supported by DFG graduate school 826 "Spurenanalytik von Elementspezies".

Laserspektroskopische Untersuchung des Urangehalts verschiedener

Substratfolien für die effiziente Atomisation von Uran

S. Raeder, A. Hakimi, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt* Institut für Physik, *Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Isotopenzusammensetzung einer uranhaltigen Probe liefert wichtige Informationen über ihre Herkunft und Historie. Dabei ist das Isotopenverhältnis ²³⁶U/²³⁸U von besonderem Interesse. Das Isotop ²³⁶U kommt in der Natur nur mit einer extrem geringen relativen Häufigkeit von <10⁻¹² im Vergleich zu ²³⁸U vor. ²³⁶U durch Neutroneneinfang von ²³⁵U-Da Atomen gebildet wird, ist das Isotopenverhältnis ²³⁶U/²³⁸U ein Maß für die integrale Neutronenflussdichte, der das Material ausgesetzt war. Aufgrund der hohen Neutronenflüsse in Kernreaktoren kann der Anteil an ²³⁶U um viele Größenordnungen gegenüber dem Gehalt in Natururan erhöht sein. Somit ist das Isotopenverhältnis 236U/238U ein Indikator, anhand dessen anthropogene Urankontaminationen von Natururan unterschieden werden können. Dadurch bietet sich ein Ansatz, um Studien der Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt über den Nachweis von ²³⁶U realisieren. Insbesondere kann die Dynamik der Entstehung von löslichen und damit für lebende Organismen zugänglichen U(VI)-Spezies aus anthropogenen Uran-Quellen untersucht werden, z.B. in der Umgebung des Tschernobyl-Unfallreaktors.

Für diese Untersuchungen wird das Verfahren hochauflösenden Resonanzionisationsder Massenspektrometrie (HR-RIMS) zur selektiven Bestimmung von ²³⁶U eingesetzt. In bisherigen Arbeiten wurden laserspektroskopische Untersuchungen zum Auffinden geeigneter Anregungspfade für Uran-Isotope, die einerseits zur effizienten Ionisation führen, andererseits aber selektiv nur ein Isotop anregen sollen, durchgeführt. Etabliert wurde dabei ein Anregungsschema über drei resonante Schritte, welche Laserstrahlung der Wellenlängen 415 nm, 829 nm und 722 nm benötigen. Der letzte resonante Anregungsschritt führt zu einer atomaren Resonanz oberhalb des Ionisationspotentials, einem so genannten autoionisierenden Zustand, der in ein Ion-Elektronpaar zerfällt und damit zur effizienten Ionisation führt.

Für eine effiziente und selektive Ionisation einer Probe ist eine vorhergehende Verdampfung und Atomisation zwingend erforderlich. Da metallisches Uran stets oxidiert oder in anderen molekularen Verbindungen vorliegt, muss es zur Freisetzung als Atom zunächst reduziert werden. Für gewöhnlich kann ein Metall durch Beigabe eines "unedleren" Metalles, mit höherer Sauerstoffaffinität, reduziert werden. Wegen der hohen Temperaturen von etwa 1800°C, die Uran zur Verdampfung benötigt, ist die Auswahl



Fig. 1: Massenspektrum der Uranisotope in Zr-Folie, wobei die Laserstrahlung resonant auf den Tracer 233U eingestellt ist

an Metallsubstraten bereits durch die zumeist tiefer liegenden Siedepunkte stark eingeschränkt. Da Uran als natürliches Spurenelement persistiert, kann eine Verunreinigung von kommerziellen Metallfolien mit Uranspuren ausgeschlossen werden. nicht Derartige Verunreinigungen würden Messungen der Isotopenzusammensetzung im Ultraspurenbereich systematisch verfälschen. Zur Untersuchung dieses Effekts wurde der Urangehalt verschiedener kommerzieller Metallfolien mit Resonanzionisation unter Einsatz eines gepulsten Titan:Saphir-Lasersystems bestimmt. Substratfolienstücke identischer Abmessungen (~1 cm²) aus Zirkon, Vanadium, Titan und Niob wurden mit ²³³U als Tracer ausgeheizt und der jeweilige Gehalt an ²³⁸U bestimmt.

Es zeigte sich, dass in allen genannten Metallfolien Uran enthalten ist. Titan enthält etwa 7 \cdot 10¹⁰ Atome ²³⁸U, Niob etwa 1,3 \cdot 10¹² und Vanadium ca. 3,5 \cdot 10¹². Den höchsten ²³⁸U-Gehalt findet man in Zirkonfolie, mit ungefähr $6 \cdot 10^{13}$ Uranatomen.

Dieses Ergebnis macht eine erhebliche Fehlerquelle deutlich. Besonders im Ultraspurenbereich ist eine Verunreinigung von mehr als 10¹² Atomen ein Effekt, der die Messung im Prozentbereich verfälschen kann. Aus diesem Grunde ist neben der Verwendung von Titan als vorläufig einziges Reduktionsmittel die Untersuchung weiterer Metallfolien angedacht. Zudem fiel auf, dass die Freisetzung des Probenmaterials im Temperaturbereich eines Phasenübergangs des Substrates signifikant steigt. Die quantitative Messung dieses Effekts ist in Planung. Weiterhin ist vorgesehen, das Messsystem hinsichtlich der Atomisierungseffizienz zu verbessern, indem ein neues, bereits erfolgreich getestetes Ofensystem adaptiert wird. Mit diesen Veränderungen am System sollen anschließend umweltrelevante Proben bezüglich ihrer Isotopenverhältnisse und Gesamtgehalte vermessen werden.
Bestimmung des Ionisationspotentials von Technetium und Optimierung der Nachweisgrenze für die Ultraspurenanalyse von Technetium*

F. Schwellnus¹, C. Mattolat¹, K. Wendt¹, N. Trautmann²

¹Institut für Physik und ²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz

Das β -aktive Isotop ^{99g}Tc (T_{1/2}=2,1·10⁵ a) wird bei der Spaltung von ²³⁵U durch thermische Neutronen mit einer Ausbeute von etwa 6% gebildet. Dies macht Technetium zu einem Hauptbestandteil nuklearen Abfalls. Daher ist es von großer Bedeutung, das chemische Verhalten von Technetium und die Mobilität unter umweltrelevanten Bedingungen zu erforschen. Das Ionisationspotential des Technetiumatoms ist bislang nur mit vergleichsweise geringer Präzision bekannt [1,2].

Bestimmung des Ionisationspotentials

Das Ionisationspotential von ^{99g}Tc wurde über Rydbergkonvergenzen gegen den Grundzustand, sowie gegen den bekannten ersten und zweiten angeregten Zustand des Ions neu bestimmt. Die Untersuchung wurde mittels Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) mit dem gepulsten Ti:Sa-Lasersystem der Arbeitsgruppe LARISSA des Instituts für Physik durchgeführt. Aus dem Grundzustand von Technetium wurde zunächst der Zustand $4d^5 5s5p {}^6P_{7/2}$ und anschließend die Zustände $4d^5 5s5d {}^6D_{9/2}$ oder $4d^6 5d {}^6P_{5/2}$ mit frequenzverdoppeltem Laserlicht der Wellenlängen 429,82 nm (1. Schritt) und 395,15 bzw. 461,81 nm (2. Schritte) bevölkert. Aus diesen Zuständen wurden Rydbergzustände zum Grundzustand oder respektive zu den bekannten ersten und zweiten angeregten Zuständen des Technetiumions mit Laserlicht zwischen 830 und 900 nm angeregt. Abbildung 1 zeigt die Rydbergserien zu den beiden angeregten Zuständen des Ions. Aus der

Anregungsenergie der Zustände konnte mittels der Rydberg-Ritz Formel das Ionisationspotential von Technetium zu 7.119391(15) eV bestimmt werden.

Bestimmung einer Nachweisgrenze

Am RISIKO-Massenseparator des Instituts für Physik wurde die Resonanzionisation an Technetium für die Ultraspurenanalyse entwickelt. Das hierzu eingesetzte Anrewurde auf Basis gungsschema der vorgenannten spektroskopischen Resultate ausgewählt. Für die Anregung und Ionisation wurden hochrepetierende Ti:Saphir-Laser bei 429,82 nm (1. Schritt), 395,15 nm (2. Schritt) und 838,24 nm (3. Schritt) eingesetzt. Mit den verfügbaren Laser-leistungen (jeweils 0.6 W. 0,3 W bzw. 3,2 W) konnten alle Anregungsschritte gesättigt werden. Es wurde eine optimierte Ionenquelle aus Graphit verwendet, welche die effiziente Resonanzionisation bei geringem Untergrund durch Oberflächenionisation erlaubt. Die Ionisationseffizienz wurde zu etwa 4% bestimmt; mit einer synthetischen Probe von 1.10^9 Atomen ^{99g}Tc konnte eine Nachweisgrenze von 7.10^5 Atomen erreicht werden.

Literatur

C. Moore, Bur. Stand. Circular 467 (1958)
W. Finkelnburg and W. Humbach, Naturwissenschaften 42, 35 (1955)

* Gefördert im Rahmen eines Projektes des Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt 06MZ215)



Abbildung 1: Rydbergserie zu angeregten Zuständen des Technetiumions

Sorption von Np(V) an Opalinuston in Abhängigkeit des Hintergrundelektrolyten

D.R. Fröhlich, P.J.B. Rosemann, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Natürliche Tongesteine werden in verschiedenen Ländern Europas als potentielles Wirtgestein eines radioaktiven Endlagers diskutiert. Bei der Planung einer solchen Endlagerstätte müssen Pu und die minoren Actiniden Am, Cm und Np aufgrund ihrer hohen Radiotoxizität berücksichtigt werden. Im Falle des Neptuniums betrifft das das langlebige Nuklid Np-237 ($t_{1/2} = 2,1x10^6$ a).

Referenztongestein Als natürliches wurde Opalinuston (OPA, aerob, BHE-241) aus Mont Terri (Schweiz) verwendet. Das Opalinuston-Porenwasser (pH = 7,6) enthält verschiedene Salze, wobei die Hauptbestandteile NaCl, CaCl₂ und MgCl₂ sind [1]. Während in den meisten Sorptionsstudien mit Neptunium vor allem NaClO₄ als Hintergrundelektrolyt verwendet, wird ist wenig darüber bekannt, wie sich der Hintergrundelektrolyt selbst auf die Sorption auswirkt. Da Porenwasser von seiner Zusammensetzung vergleichsweise kompliziert ist, wurden Sorptionskurven von ~10 µM Np(V) zum einen mit den beiden Hauptbestandteilen des Porenwassers (NaCl, CaCl₂) als Hintergrundelektrolyt und zum anderen mit NaClO₄ bei verschiedenen Ionenstärken und pH \approx 7,6 an Luft aufgenommen und die Ergebnisse mit der Sorption von 8 µM Np(V) an OPA in Porenwasser verglichen. Um einen möglichen Einfluß der unterschiedlichen Speziation von Np(V) in den verschiedenen Medien auf die Sorption zu berücksichtigen, wurde die Speziation mit Hilfe von Visual Minteq V. 2.52 [2] berechnet (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Speziation von 8 μ M Np(V) in verschiedenen Medien an Luft bei pH = 7,6 (alle Angaben in %)

	NpO_2^+	NpO ₂ CO ₃ ⁻	NpO ₂ Cl
$NaClO_4 (I = 0, 1)$	97,3	2,7	-
$NaClO_4 (I = 0, 4)$	97,3	2,6	-
NaCl $(I = 0, 1)$	94,5	2,7	2,8
NaCl $(I = 0, 4)$	89,3	2,5	8,2
$CaCl_2 (I = 0, 1)$	95,4	2,7	1,9
$CaCl_2 (I = 0,4)$	91,8	2,5	5,7
Porenwasser $(I = 0, 4)$	91,1	2,5	6,4

Tabelle 1 zeigt, dass sich die Speziation von Np(V) in den verschiedenen Medien nicht stark unterscheidet. In den chloridhaltigen Lösungen tritt lediglich ein zusätzlicher Anteil von 2 - 8 % Monochloro-Spezies auf; die Hauptspezies bleibt jedoch in allen Fällen NpO₂⁺, so dass die Speziation des Np(V) in den Lösungen keinen großen Einfluß auf die Sorption haben sollte.

In Abbildung 1 kann man gut erkennen, dass die Wahl des Hintergrundelektrolyten jedoch einen deutlichen Einfluß auf die Neptuniumsorption hat. Die Verteilungskoeffizienten K_d in den Lösungen mit den 1:1 Elektrolyten NaCl und NaClO₄ übersteigen die entsprechenden K_d -Werte in CaCl₂ und Porenwasser um eine Größenordnung.

	3,0 2,8 2,6	•	Na Na Ca	CIO ₄ (I = CI (I = CI ₄ (I =	= 0,1) 0,1) 0,1)	• N □ N △ C	aClO ₄ (I aCl (I = aCl (I =	= 0,4) = 0,4) = 0,4)			·	·	-
(<u></u>]	2,0 2,4 2,2	*	Po	renwas	ser	2	<u>n</u>	.,	ſ	1		8	-
1/1 / Py)6	2,0 - 1,8 -		•	•	•	•	•			•		•	-
õ	1,6 - 1,4 - 1,2 -		*	o ∡	o ∆ ₩	∘ ⊿ *	∘ ∆ Ж		2	к 2		o ∆ Ж	-
	1,0 - ()	2	4	6 O f	8 balin	10 ustor	12 nmen	14 ige /	16 g/l	18	20	22

Abbildung 1: Logarithmische Auftragung der K_d-Werte für die Sorption von Np(V) an OPA in verschiedenen Hintergrundelektrolyten in Abhängigkeit der Tonmenge

Die aus den in Abbildung 1 gezeigten Sorptionsdaten berechneten mittleren K_d -Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Während bei NaClO₄ die Erhöhung der Ionenstärke zu einer Änderung des K_d -Wertes um einen Faktor von 2 führt, ist bei den chloridhaltigen Elektrolyten kein signifikanter Einfluss der Ionenstärke zu erkennen. Die Werte in CaCl₂-Lösung stimmen gut mit denen in Porenwasser überein.

Die Wahl des Hintergrundelektrolyten hat somit einen starken Effekt auf die Sorption von Np(V) an OPA. Des Weiteren erlauben die gemessenen Kd-Werte den Schluß, dass das Sorptionsverhalten von Np(V) an OPA wesentlich durch die im Porenwasser enthaltenen Ca^{2+} - und Cl⁻-Ionen beeinflusst wird.

Tabelle 2:MittlereVerteilungskoeffizientenfürdieSorption von ~8 μ M Np(V) an Opalinuston an Luft

1 1 1			
	K _d / l/kg	pН	[Np] / mol/l
$NaClO_4 (I = 0, 1)$	$133 \pm 9*$	7,8	1×10^{-5}
$NaClO_4 (I = 0, 4)$	$231 \pm 13^{*}$	7,7	1x10 ⁻⁵
NaCl $(I = 0, 1)$	$214 \pm 12*$	7,8	9x10 ⁻⁶
NaCl $(I = 0, 4)$	$224 \pm 17*$	7,8	9x10 ⁻⁶
$CaCl_2 (I = 0, 1)$	$45 \pm 8*$	7,4	8x10 ⁻⁶
$CaCl_2 (I = 0,4)$	$34 \pm 3*$	7,2	8x10 ⁻⁶
Porenwasser $(I = 0, 4)$	$25 \pm 5^{[3]}$	7,6	8x10 ⁻⁶

* Fehler entspricht Standardabweichung der Werte aus Abb. 1

Literatur:

- [1] L.R. Van Loon, et al., J. Contam. Hydrol. 61, 73-83 (2003).
- [2] J.P. Gustafsson, http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/ vminteq (2007).

[3] T. Wu, et al., Environ. Sci. Technol., 43, 6567-6571 (2009).

Diese Arbeit wurde finanziert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (Förderkennzeichen 02E10166) und das interdisziplinäre Graduiertenkolleg 826 der DFG.

XAS study of neptunium(V) sorbed on Opalinus Clay

S. Amayri, D.R. Fröhlich, J. Drebert, T. Reich

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: Clay formations are considered in several European countries as a potential host rock and as backfill material for the disposal of spent nuclear fuel [1]. Sorption and diffusion are the main transport processes of toxic and long-lived radionuclides such as neptunium (²³⁷Np, $t_{1/2} = 2.1 \times 10^6$ a) in argillaceous host rock materials [2]. To understand the sorption mechanism of Np(V) on a natural clay at a molecularlevel. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) measurements on Np(V) sorbed on Opalinus clay (OPA) were performed. Np L_{III}-edge Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectra provided information about the local environment of Np sorbed onto OPA. The Np L_{III} -edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) was used to identify the Np oxidation state in the samples.

Experimental: The sorption of Np(V)on aerobic/anaerobic OPA powders (from Mont Terri, Switzerland) has been investigated by batch experiments as a function of pH, partial pressure of CO₂, in the absence and presence of ambient O2 in different background electrolytes (see Tab. 1). For XAS measurements six wet-paste samples with different amounts of Np(V) sorbed were prepared from a 23.5 mM ²³⁷Np(V) stock solution. The stock solution had been purified from traces of ²³⁹Pu and ²³³Pa. The total Np(V) concentration in each sample was $8.8 \cdot 10^{-6}$ M. The neptunium uptake of the samples as measured by both liquid scintillation counting and γ -ray spectroscopy was between 52 and 121 ppm (Table 1). Aerobic OPA powder (BHE-421) was prepared in air and anaerobic OPA powder (BDR-2) was prepared under inert gas atmosphere from two different OPA bore cores, respectively. XAS measurements (XANES and EXAFS) were performed on the Rossendorf Beamline (BM20) at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The Np L_{III}-edge (17625 eV) spectra were recorded in fluorescence mode using a 13-element Ge solid-state detector at room temperature. The software packages EXAFSPAK and FEFF 8.20 were used for the analysis of the EXAFS data using atomic clusters based on the crystal structures of $NaNpO_2(CO_3)$ and $(UO_2)_2SiO_4$ ·2H₂O where U was replaced by Np to model a possible Np-Si/Al interaction with the OPA surface.

Table 1. Summary of the wet-paste samples prepared at $8.8 \cdot 10^{-6}$ M Np(V) for XAS measurements.

Sample	OPA	CO ₂ /Ar	pН	Electrolyte	Np loading / ppm
1	aerobic	p _{CO2} =10 ^{-3.5} atm	8.5	Sat. CaCO ₃	91
2	anaerobic	p _{CO2} =10 ^{-2.3} atm	8.5	Sat. CaCO ₃	109
3	aerobic	p _{CO2} =10 ^{-3.5} atm	8.5	0.1 M NaClO ₄	108
4	anaerobic	Ar-atmosph.	8.5	0.1 M NaClO ₄	121
5	aerobic	Ar-atmosph.	8.5	0.1 M NaClO ₄	110
6	anaerobic	Ar-atmosph.	7.6	OPA pore water	52

Results: Figure 1 shows the raw Np L_{III} -edge k³-weighted EXAFS data, the best theoretical model, and the corresponding Fourier transforms of all samples 1-6. As can be seen from Fig. 1, samples 2, 4, and 6 of

anaerobic OPA prepared in different background electrolytes show similar EXAFS spectra and have a different EXAFS pattern compared to samples 1, 3, 5 of aerobic OPA.



Figure 1. Np L_{III} -edge k³-weighted EXAFS spectra (left) and the corresponding Fourier transform magnitudes (right) of samples 1-6.

In previous batch experiments under anaerobic conditions, a stronger sorption of Np(V) on OPA was found possibly due to reduction of Np(V) to Np(IV). XANES measurements (not shown) show that the oxidation state (V) of Np was dominating in all samples (same Np-O_{ax}, Np-O_{eq} distances, see Tab. 2). The reduction of Np(V) to Np(IV) under anaerobic conditions could not be confirmed.

Table 2. EXAFS structural parameters for samples 1-6.

Sampla	2O _{ax}	50 _{eq}	(С) _{dis}	AE /oV	
Sample	R	R	N ^a	R	N ^a	R	$\Delta E_0/ev$	
1	1.85	2.46					-8.1	
2	1.83	2.52	2.4	2.98	2.4	4.25	-8.9	
3	1.83	2.45					-10.3	
4	1.85	2.54	2.5	3.00	2.5	4.26	-6.6	
5	1.86	2.41					-9.2	
6	1.85	2.51	1.9	3.00	1.9	4.24	-9.5	
$NpO_2(H_2O)_4^+[3]$	1.82	2.49						
$NpO_2(CO_3)_3^{5-}[4]$	1.86	2.53	2.7	2.98	3.0	4.22		

a) Coordination numbers for C and O_{dis} were linked together and adjusted as one parameter during the fit, $\Delta R = \pm 0.02$ Å.

As shown in Tab. 2, the values of Np coordination shells and bond distances of samples 2, 4, and 6 are similar and consistent with the formation of a Np(V) carbonato species at the OPA surface. The average Np-O_{eq} bond distance of samples 1, 3 and 5 is somewhat shorter than in the Np(V) aquo ion. This could indicate inner-sphere sorption of a Np(V) at the OPA surface.

References

 Nagra, Project Opalinus Clay - safety report: Nagra Technical Report NTB 02-05, Nagra: Wettingen, Switzerland, 2002.

[2] T. Brasser et al., GRS report, GRS-247, Germany, 2008.

[3] T. Reich et al., Radiochim. Acta 88 (2000) 633.

[4] D. L. Clark et al., J. Am. Chem. Soc. <u>118</u> (1996) 2089.

Acknowledgement

The authors would like to thank Ch. Marquard (FZK) for providing OPA, ESRF for provision of synchrotron beam time, and the ROBL team for assistance during the EXAFS measurements. This work was supported by the BMWi grant No. 02E10166.

Trace element and multi-isotope analysis of human head hair samples

N. Scheid^{1,2}, S. Becker², M. Dücking², G. Hampel¹, T. Holdermann², J.V. Kratz¹, S. Schneiders², P. Weis²

¹Institute of Nuclear Chemistry, Johannes Gutenberg-University, D-55128 Mainz, Germany; ²Federal Criminal Police Office Wiesbaden, Forensic Science Institute, D-65173 Wiesbaden, Germany

Introduction: In cooperation with the BKA Wiesbaden, this project is dealing with the investigation of human head hair. The aim of these examinations is to obtain information about the travelling behaviour of a person using spatially resolved analysis of biological samples. The question to be answered is whether it is possible to see a change of someone's habitat through the elemental or isotopic composition of his hair.

For the elemental analysis, several methods are applied: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), laser ablation-ICP-MS (LA-ICP-MS) and instrumental neutron activation analysis (INAA). Isotope ratio mass spectrometry (IRMS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) are used for measuring the isotopic composition of carbon, nitrogen, hydrogen, oxygen, strontium and lead in the hair.

For each analysis, appropriate sample preparation methods are needed. In the following, only the INAA method is described in more detail.

Experimental: For INAA, the hair samples were irradiated without further washing procedure in order to avoid loss of soluble elements in the first tests. The samples were ground and homogenised using a vibrating mill. Two different irradiation programmes (long and short) and three different γ - spectrometry measurement routines were applied. Irradiation was performed at the research reactor TRIGA Mark II in Mainz [1]. These programmes were matched with the different radioactive half-lives of the elements [2].

During the long irradiation programme, samples of 70 mg were irradiated in the rotary specimen rack for six hours (thermal neutron flux $0.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). After a waiting time of one to two days, the samples were measured with a high purity germanium (HPGe) semiconductor detector for one hour, followed by measurements of eight hours.

For the short irradiation of one minute, a 30 mg aliquot of each sample was taken. This irradiation was carried out in the pneumatic specimen tube with a thermal neutron flux of $1.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. The samples of this short irradiation were measured for ten minutes after a decay time of approx. two minutes.

High purity liquid standards were used for the quantification. These standards were irradiated in the same procedures as the hair samples. For data evaluation, the software Genie 2000 Version 3.0 (Canberra Eurisys) was used.

Results of the first INAA tests: To test the ability of this analytical method to accurately determine element concentrations, two standard human hair reference materials of the *China National Analysis Center for Iron and Steel* [NCS DC 73347 and NCS ZC 81002b] and two hair standards of the *International Atomic Energy Agency* (Wien, Austria) [IAEA-085 and IAEA-086] were analysed.

For these four standards, good recoveries were achieved. A comparison of some experimental results of NCS DC 73347 with the values given in the certificate is listed in Table 1. The concentrations of Ca, Mn, Na, Zn and As are in good agreement with the certified values. The concentrations found for K and Br are close to the information values given in the certificate. For Al, no concentration is specified in the certificate. The Cu content is below the limit of quantification. For Zn, two nuclides were measured. The precision for Zn-69m is significantly better than for Zn-65. The results achieved by the measurement sequences 6h-1h and 6h-8h are very similar. Therefore, it may only be necessary to concentrate on one of these two measurement routines in the future.

1min - 10min	DC73347 [µg/g]	certificate [µg/g]			
Al	17181 ± 871	-			
Ca	2933 ± 578	2900 ± 300			
Cu	-	10,6 ± 1,2			
Mn	5,90 ± 0,53	$6,3 \pm 0,8$			
6h - 1h	DC73347 [µg/g]	certificate [µg/g]	6h - 8h	DC73347 [µg/g]	certificate [µg/g]
Na	$139,\!4\pm3,\!7$	152 ± 17	Na	$139,7 \pm 5,1$	152 ± 17
K	$15,7 \pm 2,2$	[20]	K	$17,6 \pm 2,2$	[20]
Zn-65	196,0 ± 54,46	190 ± 9	Zn-65	157,5 ± 18,6	190 ± 9
Zn- 69m	$173,2\pm6,6$	190 ± 9	Zn- 69m	$175{,}4\pm 6{,}8$	190 ± 9
As	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,05	As	0,23 ± 0,02	0,28 ± 0,05
Br	$0,\!24\pm0,\!06$	[0,36]	Br	$0{,}29\pm0{,}03$	[0,36]

Table 1. Element concentrations of human hair reference material NCS DC 73347 determined by using INAA and compared with the certificate (right column). Concentrations in brackets [] are information values.

Conclusion: For all analytical techniques mentioned above, sample preparation methods were developed and first tests were realised. By using ICP-MS, LA-ICP-MS and INAA, the elemental composition of hair samples could be determined. Also, the results of IRMS and TIMS are promising. Thus, these analytical methods seem to be suitable for the investigation of human head hair.

In the future, further analyses of more hair samples will be performed. Still, the development of an adequate interpretation method for the results will be a major task.

References

- Hampel, G., Eberhardt, K., Trautmann, N., 2006. Der TRIGA Forschungsreaktor Mainz, atw internationale Zeitschrift für Kernenergie 51 (5), 328-330.
- [2] Reus, U., Westmeier, W., 1983. Catalog of gamma rays from radioactive decay part II. At. Data Nucl. Data Tables 29 (1), 193-406.

Acknowledgement

This work was financially supported by BKA Wiesbaden.

Studien zur Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) hinsichtlich der Provenienzbestimmung neolithischer Hämatitartefakte

D. Rieth¹, P. Haupt¹, G. Hampel², S. Zauner²

Institut für Vor- und Frühgeschichte, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55116 Mainz, Germany

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany

Einleitung: Die im Rahmen einer Magisterarbeit durchgeführte Untersuchung beschäftigte sich mit der Möglichkeit der Herkunftsbestimmung archäologischer Hämatitartefakte mittels NAA. Hämatit fand schon seit dem Paläolithikum lange vor seiner Nutzung als Eisenerz Verwendung. In der steinzeitlichen Kunst wurde es als Farbstoff etwa in den Höhlen von Lascaux oder Altamira benutzt [1]. Auch im Grabritus wurde Hämatit, vermutlich als rituelles Substitut für Blut beigegeben [2]. Ein Herkunftsnachweis war bislang nur durch optische oder pauschalchemische Vergleiche mit bekannten Vorkommen in der Nähe möglich, wobei mögliche Handelswege über größere Strecken nicht in die Untersuchungen einbezogen werden konnten [3]. Abbauspuren sind durch spätere Überprägungen wie Eisenbergbau archäologisch nur selten nachweisbar, weshalb die Zuweisung eines Fundes zu einem heute noch vorhandenen Vorkommen als Hinweis auf antiken Abbau dienen kann. Die vorliegende Arbeit versucht die Frage zu klären, ob die NAA als Methode zur Lösung dieses Problems beitragen kann.

Durchführung am TRIGA Mainz: Während der Studie wurden 27 Fundobjekte von 9 Fundstellen in Rheinland-Pfalz und Hessen untersucht, wobei von jedem Stück 3 Proben zur Bestrahlung am Forschungsreaktor TRIGA Mainz entnommen wurden. Die Proben wurden jeweils einer Kurz- sowie einer Langzeitbestrahlung (1 Minute per Rohrpost bzw. 6 Stunden im Bestrahlungskarussell) bei einer Reaktorleistung von 100 kW unterzogen und anschließend mit Messzeiten von 10 bzw. 30 Minuten sowie 1 bzw. 8 Stunden am Gamma-Messplatz analysiert. Dadurch sollten möglichst viele Elemente nachgewiesen werden, wobei 36 bestimmt werden konnten. Zunächst wurde die Elementzusammensetzung hinsichtlich ihrer Homogenität innerhalb eines Vorkommens bzw. einer geologischen Kleinregion und ihrer Unterscheidbarkeit zu anderen Fundplätzen untersucht. Die Auswertung wurde wegen der relativ geringen Zahl an Proben ohne statistische Hilfsmittel durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde versucht, charakteristische Muster von verschiedenen Element- und deren Konzentrationsverhältnissen zu ermitteln.



Abbildung 1: Konzentrationsverhältnis von W/U in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses von As/Sb für Proben aus Lascaux und Altamira.

Ergebnis: Anhand einzelner Elemente oder absoluter Konzentrationen konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die natürliche Varianz der absoluten Konzentrationen zu groß ist. Erst durch den Vergleich verschiedener Elementverhältnisse konnte sowohl eine Gruppierung regional zusammengehörender sowie eine Unterscheidung ortsfremder Hämatitvorkommen erreicht werden. Vor allem das As/Sb / W/U- (Abb.1) und das Ba/Cs / Hf/Ta-Verhältnis (Abb. 2) zeigen die erhoffte Gruppierung der Proben nach Herkunftsregionen. Der einzelne Ausreißer (Abb.2 rechts oben), der sich in seiner Elementzusammensetzung deutlich von den übrigen dieser neolithischen Fundstelle unterschied, kann als Hinweis auf ein Importstück gedeutet werden.





Zusammenfassung:

Das wichtigste Kriterium zur Differenzierung verschiedener Vorkommen ist, wie die durchgeführten Untersuchungen zeigen, das Arsen/Antimon / Wolfram/Uran- Verhältnis, das, größtenteils eigenständig zur Analyse genutzt werden kann. In Kombination mit weiteren Verhältnissen wie etwa Barium/Caesium /Hafnium/Tantal kann eine höhere Genauigkeit bei der Charakterisierung einer Lagerstätte erreicht werden. Somit ist die Anwendung der NAA zur Herkunftsbestimmung an Hämatit geeignet.

Literatur:

[1] Lorblanchet M., Höhlenmalerei. Ein Handbuch (Sigmaringen 1997).

[2] Timm K., Blut und rote Farbe im Totenkult. Ethnographisch- Archäologische Zeitschrift 5, 1964, 43-49.

[3] Audouin F. / Plisson H., Les Ocres et leurs temoins au paleolithique en France: Enquete et expériences sur leur validité archaeologique, Cahiers du centre de Recherches Préhistoriques 1982, 33-80.

Danksagung:

Proben für diese Arbeit wurden vom Landesamt für Denkmalpflege Hessen, Schloß Biebrich sowie vom Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz zur Verfügung gestellt.

Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft

H. Keller, B. Praast

Seit Beginn des Jahres 1994 werden die aerosolpartikelgetragenen Radionuklide aus der bodennahen Luft mittels einer großvolumigen Sammelapparatur mit einem Luftdurchsatz von etwa 90.000 m³/Woche auf Filtern abgeschieden, die wöchentlich gewechselt werden.

Nach dem Pressen der Filter können die gamma-strahlenden Nuklide ohne weitere Probenvorbereitung direkt gemessen werden.

Nach einer Abklingzeit von etwa einer Stunde wurde zunächst eine Kurzzeitmessung mit einer Messzeit von 10 Stunden durchgeführt, um eventuell vorhandene kurzlebige Radionuklide nachweisen zu können. Aufgrund der hohen Aktivitäten der natürlichen Radionuklide lagen die Erkennungsgrenzen je nach Nuklid bei 2,6 µBq/m³ für Co-57 bis 320 µBq/m³ für Ce-143.

Bei der Langzeitmessung mit einer Messzeit von 60 Stunden wurden nach dem Zerfall der kurzlebigen natürlichen Radionuklide, abhängig von der Gesamtaktivität, die auf dem Filter abgeschieden wurde, folgende Erkennungsgrenzen erreicht:

Cs-137 :	0,17 - 1,15	µBq/m³
I-131 :	0,63 - 1,87	$\mu Bq/m^3$
Zr-95 :	0,38 - 1,20	$\mu Bq/m^3$

Der Grundpegel der Cs-137-Aktivitätskonzentration war im Vergleich zu den vergangenen Jahren unverändert. Die natürlichen Radionuklide Be-7 und Na-22 werden durch Kernreaktionen (Spallation) in der Stratosphäre gebildet und gelangen durch Luftmassenaustausch in die bodennahe Luft. Die Werte der Be-7-Aktivitätskonzentrationen liegen wie schon in den vergangenen Jahren bei einigen mBq/m³, die des Na-22 bei maximal $0,74 \mu Bq/m^3$ (siehe Abb. 1).

Als mögliche Quellen der Cs-137-Kontamination in der bodennahen Luft kommen Resuspension, großräumiger Transport von Luftmassen aus Gebieten mit höherer Bodenkontamination und Austausch stratosphärischer Luftmassen in Frage [1,2]. Die Beiträge der einzelnen örtlichen meteorologischen Ouellen sind von den Gegebenheiten und der Menge der infolge des Reaktorunfalls in Tschernobyl lokal deponierten Aktivität [3] abhängig.

Literatur:

- Hötzl H., Rosner G. und Winkler R.: Sources of Present Chernobyl-derived Caesium Concentrations in Surface Air and Deposition Samples, The Science of the Total Environment 119, 231-242, 1992
- [2] Kulan, A: Seasonal Be-7 and Cs-137 activities in surface air before and after the Chernobyl event, Journal of Environmental Radioactivity 90-2, 140-150, 2006
- [3] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission Band 7, Auswirkungen des Reaktorunfalls in Tschernobyl auf die Bundesrepublik Deutschland, 47, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1987



Abb.1 : Zeitlicher Verlauf der Wochenmittelwerte der Aktivitätskonzentrationen von Cs-137, Be-7 und Na-22 an der Messstation des Instituts für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in den Jahren 1994 bis 2009.

D.

Technische Einrichtungen

Technical Facilities

Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz

G. Hampel

Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II wurde im Jahre 2009 schwerpunktmäßig im Dauerbetrieb mit 100 kW Leistung gefahren. Die Betriebsdaten des Reaktors sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Gegenüber 2008 ist die Zahl der Betriebstage und der Betriebstunden leicht zurückgegangen. Der Grund hierfür liegt in betriebsfreien Zeiten, die für Wartungsarbeiten und für Aufbauten von Experimenten am Reaktor benötigt wurden. Insgesamt sind die Schwankungen in der Betriebszeit in den letzten Jahren allerdings gering. Die Impulsbestrahlungen haben gegenüber 2008 um etwa 42% abgenommen. Die Ursache hierfür liegt darin, dass das Experiment mit ultrakalten Neutronen am Strahlrohr C verstärkt im Dauerbetrieb durchgeführt wurde. Die freigesetzte Energie und der Spaltstoffverbrauch haben sich auf Grund des kürzeren Dauerbetriebes im Vergleich zum letzten Jahr erniedrigt und sind mit den Werten des Jahres 2006 vergleichbar. Seit Inbetriebnahme des TRIGA Mainz im August 1965 sind 176,8 g U-235 abgebrannt worden. Änderungen in der Kernbeladung erfolgten in 2009 nicht, d.h. der Kern des Mainzer Reaktors war seit Februar 2007 mit 76 Brennelementen beladen.

In Tabelle 2 ist die Zahl der Bestrahlungen in den verschiedenen Bestrahlungspositionen aufgeführt. Am häufigsten wurde, wie in den Voriahren, das Bestrahlungskarussell genutzt mit einer im Vergleich zum Vorjahr um etwa 500 erniedrigten Anzahl von Bestrahlungen. Hier hat sich, nach einer Hochphase in den Jahren 2007 und 2008, die Zahl der Bestrahlungen wieder auf den langjährigen Mittelwert von ca. 1500 eingestellt. Im Vergleich zum Vorjahr hat ebenfalls die Anzahl an Rohrpostbestrahlungen abgenommen und die Anzahl der Bestrahlungen im Zentralen Bestrahlungsrohr hat sich gegenüber 2008 halbiert. In der thermischen Säule sind in 2009 mit 529 etwa genauso viele Bestrahlungen durchgeführt worden, wie in den Jahren 1965 bis 2003 zusammengenommen.

Am Strahlrohr A wurden Experimente zur Untersuchung der chemischen Eigenschaften der

schwersten Elemente durchgeführt. Am Strahlrohr B befindet sich in Zusammenarbeit mit dem MPI für Kernphysik in Heidelberg, der Universität Heidelberg sowie der Helmholtz-Nachwuchsgruppe im Institut für Kernchemie eine Anlage im Aufbau, bei der mittels Penningfallen-Massenspektrometrie und kollinearer Laserspektroskopie die Grundzustandseigenschaften neutronenreicher Kerne mit höchster Präzision ermittelt werden sollen.

Am Strahlrohr C ist in Kooperation mit dem Institut für Physik der Universität Mainz und der TU München eine Apparatur zur Erzeugung von ultrakalten Neutronen (UCN) aufgebaut, die für verschiedene Experimente betrieben wurde. Die UCN-Quelle wurde im Vergleich zu 2007 und 2008 nicht nur im Pulsbetrieb, sondern verstärkt im Dauerbetrieb eingesetzt. Die UCN-Quelle an Strahlrohr D befindet sich im Aufbau. Hier laufen die Vorbereitungen für eine neue und im Vergleich zur Strahlrohr C leistungsstärkere Quelle.

Die Thermische Säule wurde in 2009 im Rahmen des Projektes zur Behandlung von Lebermetastasen mittels Bor-Neutronen-Einfang-Therapie verstärkt zur Bestrahlung von borhaltigen Gewebeschnitten eingesetzt, mit dem Ziel, radiographisch die Borkonzentration in den Proben zu bestimmen. Zusätzlich wurden Bestrahlungen von Zellkulturen durchgeführt, um die biologische Wirkung der Neutronenstrahlen auf die Zellen zu bestimmen. Dadurch verdreifachten sich die Bestrahlungen an der thermischen Säule.

Die Gesamtzahl der Bestrahlungen hat in 2009 abgenommen, welches durch den verstärkten Einsatz der thermischen Säule zurückzuführen ist. Das Spektrum der Reaktornutzer (Tabelle 3) ist bei den externen Nutzern allerdings kaum verändert.

Im Jahre 2009 besichtigten ca. 740 Personen den Reaktor (Tabelle 4), wobei etwa 80 Stunden für Führungen und Erläuterungen der Forschungsarbeiten am hiesigen Institut aufgewandt wurden.

Betriebsdaten	von 1965	2004	2005	2006	2007	2008	2009	insgesamt
	bis 2003							
Betriebstage	7372	188	202	205	191	202	194	8554
Betriebsstunden	37214	918	898	944	924	970	805	42673
Impulse	14820	112	266	746	593	237	138	16912
davon Reaktivität bis 1,25 \$	335	4	17	6	26	13	4	405
1,50 \$	11666	82	228	673	446	157	81	13333
1,75 \$	236	4	13	6	8	6	4	277
2,00 \$	2583	22	8	61	113	61	49	2897
Freigesetzte Energie (MWh)	2945,5	82,2	77,5	66,9	74,2	83,4	65,62	3395,32
davon im Dauerbetrieb	2910,5	82	77,1	65,7	73,1	82,9	65,33	3356,63
im Impulsbetrieb	35	0,2	0,4	1,2	1,1	0,5	0,29	38,69
Spaltstoffverbrauch [g U-235]	153,2	4,3	4	3,5	3,9	4,4	3,5	176,8

Tabelle 1: Betriebsdaten des Reaktors

Tabelle 2: Zahl der Bestrahlungen in den verschiedenen Bestrahlungspositionen des Reaktors

Bestrahlungsposition	von 1965	2004	2005	2006	2007	2008	2009	insgesamt
	bis 2003							
Bestrahlungskarussell	54970	1505	1618	1460	1947	2044	1488	65032
Rohrpost 1, 2 und 3	62867	22	241	364	520	597	375	64986
Schnelle Rohrpostanlagen	145329	61	0	0	0	0	0	145390
Strahlrohre	10155	121	747	1139	853	293	136	13444
Zentrales Bestrahlungsrohr	2683	61	71	53	83	119	59	3129
Reaktortank (auf dem Kern)	1240	0	0	0	0	0	0	1240
Thermische Säule	563	0	63	53	69	171	529	1448
alle Bestrahlungspositionen	277807	1770	2740	3069	3472	3224	2587	294669

Tabelle 3: Benutzer des Reaktors im Jahre 2009

Universität Mainz	Zahl der Bestrahlungen
Institut für Kernchemie	1625
Externe Bestrahler	Zahl der Bestrahlungen
BASF Ludwigshafen Curt-Engelhorn-Zentrum Mannheim TH Darmstadt AREVA NP GmbH Karlstein TRACERO Oldenburg TU Graz Universität Marburg	4 913 1 16 2 23 3
	insgesamt: 2587

Vorjahr: 3224

Datum:	Besucher:	Anzahl:
20.01.2009	C.v. Ossietzky - Schule	13
21.01.2009	Uni - Mainz, Lehramt-Biologie	39
28.01.2009	Landesfeuerwehr Koblenz	16
03.02.2009	Tag der offenen Tür	68
09.02.2009	Gymnasium Saarlouis	22
11.02.2009	Kurfürst-Balduin-Gymnasium	37
16.02.2009	FTU - Karlsruhe	24
17.02.2009	Strahlenschutz-Kurs für Lehrkräfte	62
26.02.2009	Privatgymnasium Marienstatt	50
04.03.2009	Priv. Hildegardisschule Bingen	15
09.03.2009	Theresianum - Mainz	10
10.03.2009	Kerschensteiner Schule	11
13.03.2009	Kernchemisches Praktikum	18
03.04.2009	Kernchemisches Praktikum	16
28.04.2009	Helmholzgesellschaft	13
13.05.2009	Wirtschaftsrat	14
17.06.2009	Elisabethschule Marburg	27
27.06.2009	KinderUni	17
08.07.2009	Gymnasium Phillippinum	59
09.07.2009	Studentendelegation aus India	45
14.07.2009	Ein Tag am TRIGA Mainz	8
21.08.2009	Kernchemisches Praktikum	18
21.08.2009	NATLAB Mainz	16
03.09.2009	Grundkurs "Fachkunde im Strahlenschutz"	16
16.09.2009	Ministerium f. Umwelt und Forsten	8
02.10.2009	Young Researchers NCT-Meeting	25
16.10.2009	Kernchemisches Praktikum	18
27.10.2009	Personalabteilung	14
04.11.2009	Freunde der Universität	13
04.11.2009	Uni Mainz, Besuche in der Mittagspause	16
18.11.2009	Universitätsmedizin / MTRA-Schule	11
	insgesamt	739

Tabelle 4: Besucher des Reaktors im Jahre 2009

Personendosisüberwachung

I. Onasch, B. Praast

Ergebnisse der amtlichen Personendosisüberwachung in den Jahren 1999 bis 2009 (Jahresdosen in mSv). Die untere Nachweisgrenze der Personendosis bei monatlicher Auswertung beträgt 0,1 mSv.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
				Anzahl c	ler ausgev	verteten D	osimeter	·		
	866	954	934	862	903	961	993	1006	1146	1206
Jahresdosen in mSv				1	Anzahl de	r Persone	n			
5,0 - 6,0	-	-	-		-	-	-	-	1	-
4,0 - 5,0	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
3,0 - 4,0	2	2	-	1	-	-	-	-	-	-
2,0 - 3,0	-	-	1	-	1	2	2	2	3	2
1,0 - 2,0	1	-	1	2	3	-	-	2	3	5
0,5 - 1,0	1	-	2	3	1	1	2	3	5	1
0,1 - 0,5	6	4	7	9	17	25	8	26	14	15

Von im Mittel 101 überwachten Personen im Jahr 2009 erhielten 78 Personen Jahresdosen, die sämtlich unterhalb der Nachweisgrenze (< 0.1 mSv / Monat) lagen.

Abgabe radioaktiver Stoffe

A. Heiser, B. Praast, H. Keller

Über die Abluft wurden im Berichtsjahr 147 GBq Edelgase abgegeben (Tab.1). Dabei handelte es sich ausschließlich um das durch Neutronenaktivierung des in der Luft enthaltenen Argons gebildete kurzlebige Isotop Ar-41 (t1/2 = 1,83 h). Dies entspricht 29 % des genehmigten Wertes. Die aerosolpartikelgebundene Aktivität lag unterhalb der geforderten Nachweisgrenzen. Die Abluftmenge betrug 6,7 E+07 m³.

	genehmigt	abgegeben
Edelgase	500 GBq	147 GBq
Aerosole	0,5 GBq	< NWG

Tabelle 1: Mit der Abluft im Jahr 2009 abgeleitete Aktivität

Mit dem Abwasser wurden im Berichtsjahr keine radioaktiven Stoffe abgegeben.

An die Landessammelstelle Rheinland-Pfalz wurden folgende radioaktive Stoffe als Abfälle abgeliefert:

Nuklid	Aktivität in Bq	Nuklid	Aktivität in Bq
Н-3	1,88E+05	Cs-134	1,50E+05
Na-22	4,40E+01	Cs-137	9,60E+06
Sc-46	1,00E+03	Ba-133	5,58E+02
Ti-44	1,43E+04	Ce-139	3,22E+02
Mn-54	1,08E+04	Ce-144	1,60E+04
Fe-55	6,61E+03	Pm-143	6,71E+01
Fe-59	5,78E+01	Pm-147	7,19E+04
Co-56	3,44E+03	Eu-152	1,10E+05
Co-57	7,44E+03	Eu-154	1,83E+04
Co-58	4,27E+03	Eu-155	3,05E+04
Co-60	2,24E+06	Gd-153	1,89E+01
Zn-65	2,59E+05	Tb-160	6,69E+01
Ge-68	5,04E+05	Lu-173	9,11E+03
As-73	2,41E+05	Lu-176	8,78E+01
Se-75	4,79E+03	Hf-172	8,41E+02
Sr-85	5,67E+01	Hf-175	3,11E+01
Y-88	1,77E+02	Hf-181	3,55E+00
Zr-95	1,40E+02	Ta-182	2,16E+03
Rh-101	6,23E+03	Os-185	4,87E+01
Ru-106	2,53E+03	Ir-192	4,91E+01
Ag-108M	5,87E+03	Bi-207	4,45E+03
Ag-110M	6,87E+02	Ra-226	2,54E+05
Sn-113	8,37E+03	Ac-227	9,75E+04
Sb-124	5,90E+02	Th-228	1,99E+06
Sb-125	2,34E+04	Th-232	8,51E+05
Te-123M	6,78E+01	Pa-231	7,23E+03

Nuklid	Aktivität in Bq	Nuklid	Aktivität in Bq
U-235	1,14E+05	Cm-244	9,75E+02
U-238	6,50E+04	Cm-246	2,00E+04
Np-237	1,21E+06	Cm-248	1,10E+04
Pu-238	1,09E+03	Cf-249	1,31E+06
Pu-239	1,01E+05	Cf-250	1,45E+04
Pu-240	1,00E+04	Cf-251	7,42E+03
Pu-242	1,00E+04	Cf-252	6,51E+03
Am-241	6,12E+04		

Tabelle 2: Mit dem Abfall im Jahr 2009 abgegebene Aktivität

E.

Veröffentlichungen, Vorträge Lehrveranstaltungen

Publications, Conference Contributions Teaching Activities

Diplomarbeiten und Dissertationen

<u>Diplom</u>

Eppard, Elisabeth 68 Ga-Markierung von H₅ E_pTPAC₁₆

Korntheuer, Jens Analytik von ¹²⁷I und ¹²⁴I in Umweltproben

Kraft, Andreas

Untersuchung systematischer Effekte für ein Experiment zur Bestimmung einer möglichen elektrischen Ladung des freien Neutrons

Moderegger, Dorothea

Synthese sekundärer Markierungs-synthos zur ¹⁸F-Markierung HPMA-basierter Polymere sowie erste Evaluierung für die molekulare Bildgebung

Meister, Michael

Aufbau eines Sputterlabors und Herstellung von Leitern ultrakalter Neutronen

Nagel, Verena

Synthese eines chemoselektiven bifunktionoellen Chelators für die molekulare Bildgebung

Reichert, Peter Aufbau einer Sputteranlage

Schieferstein, Hanno Synthese, Fluor-18 Markierung und Evaluierung von MAO-A Inhibitoren

Schönberger, Matthias

Development of (11C) SSR 149415 as a Potential Radiotracer for Positron Emission Tomography

Stöbener, Nils

Spurenanalyse von Neptunium mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Vogtländer, Lisa Üyen

Untersuchung von Photonendosis und Neutronenfluss im 20 x 20 x 127 cm³ Bestrahlungskanal in der thermischen Säule des TRIGA Reaktors an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Zenner, Johannes

Konstruktion und Test eines Setups zur Polarisation ultrakalter Neutronen

Zimny, Melanie Synthese und ⁶⁸Ga-Markierung von Sulfonylharnstoff-Derivaten

Dissertationen

Capito, Tanja Neue ¹⁸F-markierte Liganden zur Visualisierung des GABA/α₅-Rezeptorstatus mittels PET

Herth, Matthias

Synthesis and evaluation of ¹⁸Fradiopharmaceuticals with in the serotonergie receptor system for molecular imaging

Heß, Tobias

Jahn, Markus

Nicht geträgerte Radioarsenisotope: Ihre Herstellung, Abtrennung und Markierung von Proteinen

Tiedemann, Dirk

Nuclear Charge Radius Determination of ^{7,10}Be and the One-Neutron Halo Nucleus ¹¹Be

Wendt, Sonja

Sorption and Direct Speciation of Neptunium(V) on Aluminium Oxide and Montmorillonite

Wunderlich, Thomas

Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben

Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der bericht erstattenden Arbeitsgruppen

Veröffentlichungen

I. Altarev, G. Ban, G. Bison, K. Bodek, M. Burghoff, M. Cvijovic, M. Daum, P. Fierlinger, E. Gutsmiedl, G. Hampel, et al.

Towards a new measurement of the neutron electric dipole moment

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 611</u>, 133 (2009)

I. Altarev, C.A. Baker, G. Ban, K. Bodek, M. Burghoff, M. Daum, P. Fierlinger, P. Geltenbort, K. Green, M.G.D. van der Grinten, et al.

Neutron to mirror-neutron oscillations in the presence of mirror magnetic fields

Phys. Rev. <u>D 80</u>, 032003, 08 (2009)

A. Anghel, F. Atchison, B. Blau, B. van den Brandt, M. Daum, R. Doelling, M. Dubs, P.A. Duperrex, A. Fuchs, D. George, et al. The PSI ultra-cold neutron source

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 611</u>, 272 (2009)

F. Atchison, B. Blau, K. Bodek, B. van den Brandt, T. Brys, M. Daum, P. Fierlinger, A. Frei, P. Geltenbort, P. Hautle, et al.

Investiation of solid d2, o2 and cd4 for ultracold neutron production

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 611</u>, 252 (2009)

F. Atchison, B. Blau, A. Bollhalder. M. Daum, P. Fierlinger, P. Geltenbort, G. Hampel, M. Kasprzak, K. Kirch, S. Kchli, et al.

Transmission of very slow neutrons through material foils and its influence on the design of ultracold neutron sources

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 608</u>, 144, 9 (2009)

K. Bodek, St. Kistryn, M. Kuzniak, J. Zeijma, M. Burghoff, S. Knappe-Grueneberg, T. Sander-Thoemmes, A. Schnabel, L. Trahms, G. Ban, et al.

Additional results from the first dedicated search for neutron-mirror-neutron oscillations

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 611</u>, 141 (2009)

C. Burchardt, P.J. Riss, F. Zoller, S. Maschauer, O. Prante, T. Kuwert, F. Roesch

[⁶⁸Ga]Ga-DO(2)A-(OBu-I-tyr)(2): synthesis, ⁶⁸Garadiolabeling and in vitro studies of a novel ⁶⁸Ga-DO(2)A-tyrosine conjugate as potential tumor tracer for PET.

Bioorg. Med. Chem. Lett. 19, 3498 (2009)

I. Conejos Sanchez, G. Hampel, St. Zauner, J. Riederer

Reverse paintings on glass—A new approach for dating and localization

Applied Radiation and Isotopes 67, 2113 (2009)

N. Erdmann, J. V. Kratz, N. Trautmann, G. Passler Resonance ionization mass spectrometry of ion beam sponttered neutrals for element- and isotope-selective analysis of plutonium in microparticles

Anal. Bioanal. Chem. 395, 1911 (2009)

S. Filipp, J. Klepp, C. Plonka, U. Schmidt, P. Geltenbort, Y. Hasegawa, H. Rauch Characterization of a new ultra-cold neutron sotrage setup for arbitrary 3d-spin control Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 598</u>, 571 (2009)

S. Filipp, J. Klepp, Y. Hasegawa, C. Plonka-Spehr, U. Schmidt, P. Geltenbort, H. Rauch Experimental demonstration of the stability of berry's phase for a spin-1/2 particle Phys. Rev. Lett. <u>102</u>, 030404, 01 (2009)

K. T. Flanagan, P. Vingerhoets, M. Avgoulea, J. Billowes, M. L. Bissell, K. Blaum, B. Cheal, M. De Rydt, V. N. Fedosseev, D. H. Forest, et al. Nuclear Spins and Magnetic Moments of ^{71,73,75}Cu: Inversion of $\pi 2p_{3/2}$ and $\pi 1f_{5/2}$ Levels in ⁷⁵Cu Phys. Rev. Lett. <u>103</u>, 142501 (2009)

G. Hampel, M. Blaickner, J. Knorr, J.V. Kratz, A. Lizón Aguilar, S. Minouchehr, S. Nagels, G. Otto, H. Schmidberger, C. Schütz, et al. Irradiation facility at the TRIGA Mainz for

treatment of liver metastases Appl. Radiat. Isot. 67, 238 (2009)

M.M. Herth, M. Barz, D. Moderegger, M. Allmeroth, M. Jahn, O. Thews, R. Zentel, F. Roesch Radioactive labeling of defined HPMA-based polymeric structures using [¹⁸F]FETos for in vivo imaging by Positron Emission Tomography. Biomacromolecules <u>10</u>, 1697 (2009)

M.M. Herth, M. Piel, F. Debus, U. Schmitt, H. Lüddens, F. Rösch Preliminary in vivo and ex vivo evaluation of the 5-HT2A imaging probe [¹⁸F]MH.MZ Nucl. Med. Biol. <u>36</u>, 447 (2009)

M.M. Herth, V. Kramer, M. Piel, M. Palner, P.J. Riss, G.M. Knudsen, F. Rösch

Synthesis and in vitro affinities of various MDL 100907 derivatives as potential ¹⁸F-radioligands for 5-HT2A receptor imaging with PET Bioorg. Med. Chem. <u>17</u>, 2989 (2009)

J. Jakubek, P. Schmidt-Wellenburg, P. Geltenbort, M. Platkevic, C. Plonka-Spehr, J. Solc, T. Soldner

A coated pixel device TimePix with micron spatial resolution for UCN detection

Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 600</u>, 651 (2009)

J. Jakubek, M. Platkevic, P. Schmidt-Wellenburg, P. Geltenbort, C. Plonka-Spehr, M. Daum Position-sensitive spectroscopy of ultracold neutrons with Timepix pixel detector Nucl. Instr. Methods Phys. Res. <u>A 607</u>, 45, 8 (2009)

Y. Kasamatsu, A. Toyoshima, M. Asai, K. Tsukada, Z. Li, Y. Ishii, H. Toume, T. K. Sato, T. Kikuchi, I. Nishinaka, et al. Anionic Fluoro Complex of Element 105, Db Chem. Lett. <u>38</u>, 1084 (2009)

A. Klimkiewicz, N. Paar, P. Adrich, M. Fallot, T. le Bleis, D. Rossi, K. Boretzky, T. Aumann, H. Alvarez-Pol, F. Aksouh, et al.

Pygmy Dipole Strength in Exotic Nuclei and the Equation of State, Nuclear Structure and Dynamics '09

AIP Conf. Proc. <u>1165</u>, 181 (2009)

J. Krämer, K. Blaum, M. De Rydt, K.T. Flanagan, Ch. Gepper, M. Kowalska, P. Lievens, R. Neugart, G. Neyens, W. Nörtershäuser, et al. Nuclar Ground-State Spin and Magentic Moment of ²¹Mg

Phys. Lett. <u>B 678</u>, 465 (2009)

A. Lizon Aguilar, G. Hampel, B. Wortmann Boron Neutron Capture Therapy at the TRIGA Mainz, in Requirements for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) at a Nuclear Research Reactor

European Communities, 2009, ISBN 987-92-79-12431-0

E. Mané, J. Billowes, K. Blaum, P. Campbell, B. Cheal, P. Delahaye, K. T. Flanagan, D. H. Forest, H. Franberg, C. Geppert, et al. An ion cooler-buncher for high-sensitivity collinear laser spectroscopy at ISOLDE Eur. Phys. J. <u>A 42</u>, 503 (2009)

S. Nagels, G. Hampel, J.V. Kratz, A. Lizón Aguilar, S. Minouchehr, G. Otto, H. Schmidberger, C. Schütz, L. Vogtländer, B. Wortmann Determination of the irradiation field at the research reactor TRIGA Mainz for BNCT Appl. Radiat. Isot. <u>67</u>, 242 (2009) W. Nörtershäuser, D. Tiedemann, M. Záková, Z. Andjelkovic, K. Blaum, M.L. Bissell, R. Cazan, G.W.F. Drake, C. Geppert, M. Kowalska, et al. Nuclear Charge Radii of ^{7,9,10}Be and the oneneutron halo nucleus ¹¹Be Phys. Rev. Lett. <u>102</u>, 062503 (2009)

W. Nörtershäuser, P. Müller Neutronenhalos in neuem Licht. Kernphysik mit exotischen Isotopen Physik in unserer Zeit <u>40</u>, 96 (2009)

C. Novotny, B. Bernhardt, D. Bing, G. Ewald, C. Geppert, G. Gwinner, G. Huber, S. Karpuk, H.-J. Kluge, T. Kühl, et al. Towards a precision test of time dilation at high velocity

Can. J. Phys. <u>87</u>, 749 (2009)

C. Novotny, G. Huber, S. Karpuk, S. Reinhardt, D. Bing, D. Schwalm, A. Wolf, B. Bernhardt, T. W. Hänsch, R. Holzwarth et al. Sub-Doppler laser spectroscopy on relativistic beams and tests of Lorentz invariance Phys. Rev. <u>A 80</u>, 022107 (2009)

T. Reich, S. Amayri, J. Drebert, D. Fröhlich, L.R. Van Loon, T. Wu Sorption and diffusion of Np(V) in Opalinus clay Geochim. Cosmochim. Acta <u>73S1</u>, A 1084 (2009)

P.J. Riss, F. Rösch

Efficient microwave-assisted direct radiosynthesis of [¹⁸F]PR04.MZ, and [¹⁸F]LBT999: Selective dopamine transporter ligands for qunatitative molecular imaging by means of PET. Bioorg. Med. Chem. <u>17</u>, 7630 (2009)

P.J. Riss, V. Soskic, A. Schrattenholz, F. Roesch Synthesis and radiosynthesis of N⁵-[¹⁸F]fluoroethyl-pirenzepine and its metabolite N⁵-[¹⁸F]fluoroethyl-LS 75 J. Label Compd. Radiopharm. <u>52</u>, 576 (2009)

P.J. Riss, F. Debus, R. Hummerich, U. Schmidt, P. Schloss, H. Lueddens, F. Roesch Ex vivo and in vivo evaluation of [¹⁸F]PR04.MZ in rodents: a selective dopamine transporter imaging

agent . Chem. Med. Chem. <u>4</u>,1480 (2009)

P.J. Riss, J.M. Hooker, D. Alexoff, S.W. Kim, J.S. Fowler, F. Rösch

[¹¹C]PR04.MZ, a promising DAT ligand for low concentration imaging: Synthesis, efficient ¹¹C-O-methylation and initial small animal PET studies. Bioorg. Med. Chem. Lett. <u>19</u>, 04343 (2009)

R. Sánchez, M. Žáková, Z. Andjelkovic, B. A. Bushaw, K. Dasgupta, G. Ewald, Ch. Geppert, H.-J. Kluge, J. Krämer, M. Nothhelfer, et al. Absolute frequency measurements on the 2S -> 3S transition of lithium-6,7 New J. Phys. <u>11</u>, 0073016 (2009) R. Sánchez, M. Záková, Ch. Geppert, J. Krämer, A. Krieger, D. Tiedemann, and W. Nörtershäuser Frequency-comb-based measurements of lithium and beryllium isotopes for nuclear structure studies

Can. J. Phys. <u>87</u>, 825 (2009)

N. Scheid, S. Becker, M. Dücking, G. Hampel, J. V. Kratz, P. Watzke, P. Weis, S. Zauner Forensic investigation of brick stones using instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA-ICP-MS) and x-ray fluorescence analysis (XRF) Appl. Radiat. Isot. <u>67</u>, 2128 (2009)

A.Yu. Teterin, M.V. Ryzhkov, Yu.A. Teterin, K.I. Maslakov, T. Reich, S.L. Molodtsov Emission of ThO₂ valence electrons upon excitation with synchrotron radiation near the $O_{4,5}$ (Th) resonance absorption threshold Radiochem. <u>51</u>, 560 (2009)

K. Tsukada, H. Haba, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, Y. Kasamatsu, I. Nishinaka, S. Ichikawa, K. Yasuda, Y. Miyamoto, et al. Adsorption of Db and its homologues Nb and Ta, and the pseudo-homologue Pa on anion-exchange resin in HF solution Radiochim. Acta <u>97</u>, 83 (2009)

T. Wu, S. Amayri, T. Reich Neptunium(V) sorption onto gibbsite Radiochim. Acta <u>97</u>, 99 (2009)

T. Wu, S. Amayri, J. Drebert, L.R. Van Loon, T. Reich Neptunium(V) sorption and diffusion in Opalinus clay Environ. Sci. Technol. 43, 6567 (2009)

Z.-C. Yan, W. Nörtershäuser, G. W. F. Drake Erratum: High Precision Atomic Theory for Li and Be⁺: QED Shifts and Isotope Shifts Phys. Rev. Lett. 102, 249903(E) (2009)

<u>Vorträge⁺</u>

Fremantle, Australien: The University of Western Australia, Department of Nuclear Medicine, 05.01.2009

F. Rösch* An introduction to ⁶⁸Ga-radiopharmaceutical chemistry

Sydney, Australien: Sydney Westmead Hospital, 07.-09.01.2009

F. Rösch ⁶⁸Ga vs. therapy generator / post-processing new tracers

Münster: Seminar am Institut für Kernphysik der Universität Münster, 19.01.2009

Ch. Geppert* The BeTINa-Experiment at CERN-ISOLDE

Darmstadt: GSI Kolloquium, 27.01.2009

J.V. Kratz* Chemical Properties of the Superheavy Elements

Mainz: Tag der offenen Tür der Universität Mainz, 03.02.2009

F. Rösch, M. Piel Radiopharmazeutische Chemie zur molekularen Bildgebung (PET-Imaging)

Darmstadt: AP-Seminar GSI-Darmstadt, 04.02.2009

M. Zakova Nuclear charge radii of ^{7,10}Be and the one neutron halo-nucleus ¹¹Be

Kaiserslautern: Strahlenschutzkurs, Universität Kaiserslautern, 20.02.2009

H. Keller* Materialien und Einrichtungen für das Radionuklidlabor

H. Keller* Kontamination von Personen und Sachen, Dekontamination

Wien: SAAGAS 22, 25.-27.02.2009

G. Hampel, M. Feige Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf der Elementkonzentrationen während der Traubenreife und der Mostfermentation mittels NAA

+ Vortragender unterstrichen, falls nicht an erster Stelle aufgeführt * auf Einladung J. Hampel, H. Gerstenberg, G. Hampel, J. V. Kratz, St. Reber, E. Schmich, N. Wiehl Neutronenaktivierungsanalyse an Silicium für Solarzellen

J. Riederer, I. Conejos Sánchez, G. Hampel, St. Zauner

Die Datierung und Lokalisierung von Hinterglasmalereien mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse

N. Scheid , St. Becker , M. Dücking , G. Hampel , J. V. Kratz , P. Watzke , P. Weis , St. Zauner

Kriminaltechnische Untersuchung von Ziegelsteinen

N. Wiehl, S. Ochse Analyse von Fensterfolien für ultrakalte Neutronen

St. Zauner, J. Dolata , G. Hampel , P. Haupt , A. Siebert

Multielementanalyse römischer Ziegel

Bern, Schweiz: Seminar des Paul Scherrer Instituts, Dept. für Chemie und Biochemie, 06.03.2009

M. Pruczynski, N.S. Loktionova, D.V. Filosofov, F. Rösch*

Potential medical application of Ti-44: ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generators for ⁴⁴Sc-PET radiopharmaceuticals

Hamburg: 73. Jarhestagung der DPG und DPG Frühjahrstagung 2009, 02.-06.03.2009

Z. Andjelkovic et al. Ion Capture and non-destructive detection in the SPECTRAP experiment

M. Eibach et al.

Penning trap mass measurements and laser spectroscopy on neutron-rich fission products extracted from the research reactor TRIGA Mainz

Ch. Geppert* Frequenzkammgestützte Laserspektroskopie kurzlebiger Isotope zur Kernladungsradiusbestimmung des Halokerns¹¹Be

T. Gottwald, J. Lassen, C. Mattolat, G. Passler, S. Raeder, T. Reich, N. Stöbener, K. Wendt

Laserresonanzionisationsspektroskopie an Neptunium

Ch. Novotny

Doppler-freie Spektroskopie an schnellen Lithium-Ionen am Experimentier-Speicherring der GSI

S. Raeder, T. Gottwald, S. Rothe, N. Stöbener, S. Fies, V. Sonnenschein, C. Mattolat, N. Trautmann, K. Wendt Spektroskopie an den Aktiniden Th, U und Np

B. Sommer

Das SPECTRAP-Experiment und erste Tests mit einer Offline-Ionenquelle

N. Stöbener, T. Gottwald, S. Raeder, R. Buda, G. Passler, T. Reich, N. Trautmann, K. Wendt Resonanzionisations-Massenspektrometrie zur Ultraspurenbestimmung von Neptunium

M. Zakova

High-resolution collinear laser spectroscopy as a tool for precise high-voltage determination

Bochum: DPG Spring Meeting of the DPG Division Hadronic and Nuclear Physics, 16.-20.03.2009

M. Elvers, T. Aumann, D. Bemmerer, K. Boretzky, J. Enders, J. Hehner, M. Heil, J.V. Kratz, W. Prokopowicz, R. Reifarth, D. Rossi, G. Schrieder, D. Stach, A. Wagner, D. Yakorew, A. Zilges fort he R³B – Collaboration Studies of multigap resistive plate chamber prototypes for the new NeuLAND detector at the R³B experiment at FAIR

A.Krieger

Hochspannungskalibration durch kollineare Laserspektroskopie an ISOLDE/CERN

Th. Lauer

Cubic bron nitride – a new material for ultracold neutron application

D. Rossi for the LAND-S287-S295-Collaboration

Elektromagnetic excitation of nickel nuclei at LAND/R 3B

Y. Sobolev

Comparison of solid hydrogen and solid deuterium as UCN converter with the TOF method

D. Tiedemann

Bestimmung der Kernladungsradien von ^{7,10}Be und dem Neutronen-Halokern ¹¹Be

D. Yakorev, T. Aumann, D. Bemmerer, K. Boretzky, T. Cowan, M. Elvers, J. Hehner, M. Heil, J.V. Kratz, W. Prokopowicz, R. Reifarth, D. Rossi, G. Schrieder, D. Stach, A. Wagner, A. Zilges fort he R³B – Collaboration

Timing measurements at ELBE on multigap resistive plate chamber protoypes for Neu-LAND

Darmstadt : NUSTAR Annual Meeting, GSI Darmstadt, 26.03.2009

W. Nörtershäuser*

Collinear Laser Spectroscopy at its Best: Charge Radii of Be-7, 9, 10 and the Halo Nucleus Be-11

Leipzig: Workshop des BMWi - Verbundprojektes "Wechselwirkung Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika", 07.-08.04.2009

T. Wunderlich

Sorption von Np und Pu an Opaliunston unter aeroben und anaeroben Bedingungen

Darmstadt: Wissenschaft für alle, GSI Darmstadt, 22.04.2009

W. Nörtershäuser*

Es werde Licht! Wie Laser uns helfen die Welt zu verstehen – Anwendungen des Lasers an den Grenzen des Wissens

Warschau, Polen: COST Chemistry D 38; Metal-Based Systems for Molecular Imaging Applications, 25.-27.04.2009

M. Fellner, W. Dillenburg, O. Thews, F. Renz, F. Rösch

Syntheses and preliminary application of ⁶⁸Gaschiff base derivatives for *in vivo* imaging of the p-Glycoprotein status in tumours

M. Fellner, N. Loktionova, P. Riß, O. Thews, I. Lukes C.F.G.C. Geraldes, F. Rösch ⁶⁸Ga-labelling and in vivo studies of new phosphonate-structures (BPAMD, BPAPD and BPPED) for bone tumour imaging

E. Koumarianou, R. Mikolajczak, F. Rösch. N.S. Loktionova. D. Pawlak, C. Zikos, P. Bouziotis and S.C. Archimandritis In vitro evaluation of Sc-44 and Ga-68 labelled DOTA-Bombesin in PC-3 cells

N. Loktionova, D.V. Filosofov, M. Pruszynski, F. Rösch Design and performance of a 5 mCi⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator

A. Majkowska, M. Pruszynski, N. Loktionova, P. Riß, F. Rösch, A. Bilewicz Labelling and stability of tri- and tetraaza macrocyclic complexes of ⁴⁴Sc

J. Notni, P. Hermann, J. Havlickova, V. Kubicek, J. Kotek, J. Plutnar, I. Lukes, N. Loktionova, P. Riß, F. Rösch PrP9: A novel ⁶⁸Ga chelator suitable for preparation of multimeric bioconjugates

P. Riß, F. Zoller, F.- P. Montforts, F. Rösch Direct labelling with ⁶⁸Ga under anhydrous conditions: N.c.a. ⁶⁸Ga(acac)₃ M. Zimny, C. Burchardt, P. Riß, F. Rösch D02A-cross-linked sulfonylurea derivatives for the visualisation of the pancreatic β -cell mass in vivo with PET

F. Zoller, P. Riß, F.-P. Montsforts, F. Rösch On the feasibility of tumour and arteriosclerosis imaging using ⁶⁸Ga-imaging agents derived from macrocyclic tetrapyrroles

<u>Gießen: Atomphysik Seminar, Universität Gießen, 07.05.2009</u>

W. Nörtershäuser

Atomkern mit Heiligenschein - Laserspektroskopische Bestimmung des Kernladungsradius von Be-11

Aachen: RWTH Aachen, Institut für Anorganische Chemie, 08.05.2009

T. Reich^{*}

Strukturuntersuchungen an Actiniden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS/ XANES)

Berlin: 7. Berliner PET/CT-Symposium, 13.05.2009

F. Rösch*

Neue Tracer für die PET/CT-Untersuchung aus Generatorsystemen: Medizinischer/radiopharmazeutischer Fortschritt und seine wirtschaftliche Eignung

Darmstadt; NUSTAR Seminar, GSI Darmstadt, 13.05.2009

W. Nörtershäuser*

The nuclear charge radius of Be-11 and recent achievements in high-resolution laser spectroscopy at GSI

Nantes, Frankreich: 1st TARCC International Workshop on targeted radionuclide therapy "Advances in targeted radionuclide therapy", 25. -26.05 2009

F. Koumarianou, R. Mikolajczak, F. Rösch, N.S. Loktionova, D. Pawlak, C. Zikos, P. Bouziotis, S.C. Archimandritis In vitro Evaluation of Sc-44 and Ga-68 labelled

DOTA-Bombesin in PC-3 cells

<u>Grand Rapids, Michigan, USA: 8th Intern. Conf.</u> on Radio Active Nuclear Bemas (RNB8), 26.-<u>30.05.2009</u>

W. Nörtershäuser Nuclear Charge Radii of ^{7,9,10}Be and the One-Neutron Halo Nucleus ¹¹Be Barcelona, Spain: 4th European Molecular Imaging Meeting, 27. – 30.05.2009

P.J. Riß*, C. Burchhardt, M. Fellner, F. Zoller, F. Rösch

Non-Peptidic 68 Ga Imaging Agents

Graz, Österreich: Workshop zu ICP-OES Analytik für Bioproben an der Technischen Universität Graz, 06.-10.06.2009

Ch. Schütz, B. Kuczewski, F. Enzmann, S. Minouchehr, L. Vogtländer, C. Grunewald, T. Nawroth, G. Hampel, J.V. Kratz, G. Otto, H. Schmidberger, Ch. Brochausen, F. Bittinger, D. Gabel BNCT in Mainz

St. Petersburg, Russland: 7th International Workshop "Ultra Cold & Cold Neutrons. Physics & Sources", 08.-14.06.2009

Th. Lauer Cubic boron nitride – a new material for ultracold neutron application

Ch. Plonka-Spehr

Charge quantization and test of the neutron charge with ultracold neutrons

Heidelberg: Bothe Kolloquium, MPIK Heidelberg, 10.06.2009

W. Nörtershäuser*

The nuclear charge radius of Be-11 and recent achievements in high-resolution laser spectroscopy at GSI

Toronto, Kanada: SNM 56th Annual Meeting, 13.-17.06.2009

M. Herth, F. Debus, M. Piel, H. Lüddens, F. Rösch, V. Kramer

¹⁸F-Labeling and evaluation of novel
¹⁸F-Labelled MDL 100907 derivatives as potential
5-HT2A antagonists

I. Vernaleken, M. Raptis, P. Bartenstein, D. Wong, W. Schaefer, F. Rösch, G. Gründer D2/3-Receptor availability in schizophrenia decreases with progression of psychosis

Mainz: Treffpunkt der Wissenschaft 2009 "Zeit Reise", Öffentlicher Abendvortrag, 18.06.2009 N. Trautmann* 70 Jahre Kernspaltung: "Wie alles begann"

Havana, Kuba: Congreso Oncología Habana 2009, 18.-21.06.2009

F. Rösch*

The potential of generator-derived ⁶⁸Ga for PET

Poznan, Polen: VIII Intern. Workshop: Application of lasers and storage devices in atomic nuclei research – Recent achievements and future prospects, 22.-25.06.2009

R. Cazan

Towards sympathetic cooling of trapped ions with laser-cooled Mg^+ ions for mass spectrometry and laser spectroscopy

J. Krämer

Collinear Laser Spectroscopy on Neutron-rich Fission Products at the Research Reactor TRIGA Mainz

A. Krieger

High voltage calibration at ISOLDE/CERN using collinear spectroscopy

M. Nothhelfer On the long and winding road towards HFS-Spectoscopy of Li-like Bismuth

W. Nörtershäuser* Laser spectroscopy on relativistic lithium beams for a test of Lorentz invariance

W. Nörtershäuser* Laser spectroscopy of halo nuclei

R. Sánchez High-Precision Laser Spectroscopy on the 2S – 3S Transition of 7 Li and 6 Li

M. Vogel Blind spectroscopy – Precision laser spectroscopy without optical detection

Edmonton, Canada:18th International Symposium on Radiopharmaceutical Sciences, 12.-17.07.2009

T. Betzel, C. Edinger, G. Dannhardt, F. Rösch Syntheses and biological evaluation of new compounds as potential imaging agents for the NMDA-Receptor

C. Burchardt, P.Riß, F. Zoller, S. Maschauer, O. Prante, T. Kuwert, F. Roesch Novel dimeric gallium-68 labeled tyrosinederivatives – Potential tumor tracers for PET

C. Burchardt, P. Riß, F. Rösch Systematic Gallium-68 labeling studies exempllified for a novel DO2A-tyrosine derivative M. Fellner, W. Dillenburg, O. Thews, F. Renz, F. Rösch

Syntheses and preliminary application of ⁶⁸Ga -Schiff base derivatives for in vivo imaging of the P-glycoprotein status in tumours

M. Fellner, N. Loktionova, P. Riß, O. Thews, I. Lukes, C. Geraldes, F. Rösch Phosphonate complexes of Gallium-68 for bone tumour imaging

M. Fellner, W. Dillenburg, H. Buchholz, M. Schreckenberger, F. Renz, F. Rösch, O. Thews

Imaging of changes in P-glycoprotein activity in vivo with ⁶⁸Ga-Schiff base derivatives

M. Herth, M. Barz, M. Jahn, V. Kramer, R. Zentel, F. Rösch Radioactive labeling of defined HPMA-based polymeric structures: using (¹⁸F)FETOS for in vivo imaging by Positron Emission Tomography (PET)

M. Herth, F. Debus, V. Kramer, M. Piel, H. Lueddens, F. Rösch ¹⁸F-Labeling and evaluation of novel ¹⁸Flabeled MDL 100907 derivatives

M. Herth, V. Kramer, F. Rösch Synthesis of novel WAY 100635 derivatives containing a norbornene group and radiofluoroination of (¹⁸F)AH1.MZ

M. Herth, V. Kramer, M. Piel, M. Palner, P. Riß, G. Knudsen, F. Rösch Synthesis and in vitro affinities of various MDL 100907 derivatives as potential ¹⁸Fradioligands for 5-HT2A receptor imaging with PET

T. Hess, C. Meisterhans, F. Rösch Synthesis of (³H)Fallypride using (³H)Methyl Nosylate

E. Koumarianou, R. Mikolajczak, F. Rösch, N. Loktionova, D. Pawlek, C. Zikos, P. Bouziotis, S. Archimandritis

Comparative in vitro evaluation of DOTA-Bombesin analog labelled with yttrium-90, lutetium-177, gallium-68 and scandium-44

V. Kramer, M. Herth, F. Debus, M. Palner, G. Knudsen, H. Lueddens, F. Rösch Radiolabeling and evaluation of MDL 100, 907 derivates as potential ¹⁸F-radioligands to determine changes in endogenous serotonin

V. Kramer, M. Herth, M. Palner, G. Knudsen, F. Rösch

Synthesis and structure activity relationships of new 5-HT2A receptor antagonists combining the structure of (R)-MH.MZ, altanserine and SR 46349B

N. Loktionova, D. Filosofov, F. Rösch

Preperation of a 5 mCi prototype ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator

N. Loktionova, D. Filosofov, M. Pruszynski, F. Rösch

Post-processing of ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc-radionuclide generator for medical application

N. Loktionova, M. Pruszynski, A. Majkowska, P. Riß, F. Rösch Labeling and stability studies of ⁴⁴Sc-DOTATOC

P. Riß, F. Rösch A time-effective microwave enhanced fluorination method: Entries for high direct labelling yields of tropanes

P. Riß, C. Kroll, V. Nagel, F. Rösch NODAPA-OH and NODAPA-NCS: Mono- and multimeric six-coordinate Ga-chelators

P. Riß, F. Rösch Synthesis and 68 Ga-radiolabelling of $N_3S_3,$ N_3O_3 and $NO_3\text{-Type}$ bifunctional chelators

P. Riß, C. Kroll, F. Rösch Synthesis and ⁶⁸Ga-Radiolabelling of 2desoxyglucose conjugated macrocyclic chelators

U. Schmitt, M. Herth, D. Lee, M Piel, H. Buchholz, F. Rösch, C. Hiemke, F. Debus Determination of possible P-glycoprotein interaction of a novel 5-HT_{2A} ligand [¹⁸F]MH.MZ

F. Zoller, P. Riß, F. Montforts, F. Rösch (⁶⁸Ga) FZ.MZ: A potential imaging agent for arterioscleotic plaques

San Francisco, USA: Actinides 2009, 12.-17.07.2009

R.A. Buda, N. Erdmann, J. Galy, J.V. Kratz, K. Lützenkirchen, K. Mayer, A. Nicholl, P. Thörle-Pospiech, G. Rasmussen, N. Trautmann, M. Wallenius, T. Wunderlich Nuclear reactors during World War II in Germany; reality or fiction

T. Wunderlich, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann

Studies of the system plutonium-pore wateropalinus clay by CE-ICP-MS and CE-RIMS

Tübingen: Institutsseminar des Physikalischen Instituts, 24.07.2009

W. Nörtershäuser* Precision laser spectroscopy of light exotic isotopes

Camerino, Italien: 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, 26.-31.07.2009 T. Reich, S. Amayri, J. Drebert, D. Fröhlich, T. Wu

EXAFS study of Np(V) sorption onto gibbsite $(\gamma$ -Al(OH)₃)

Frankfurt, Deutschland: Wissenschaftsforum Chemie 2009, 30.08.-02.09.2009

S. Amayri, D. Fröhlich, T. Wu, J. Drebert, L.R. Van Loon, T. Reich Untersuchung der Sorption und Diffusion von Neptunium (V) in Opalinuston

R.A. Buda, J.V. Kratz, P. Thörle, N. Trautmann, T. Wunderlich, N. Erdmann, K. Lützenkirchen, K. Mayer, A. Nicholl, G. Rasmussen, M. Wallenius

Ein Kernreaktor in Deutschland während des 2. Weltkrieges: Realität oder Fiktion?

J. Even, J.V. Kratz, W. Brüchle, R.A. Buda, Ch. Düllmann, K. Eberhardt, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, J. Krier, T. Lauer, M. Mendel, M. Schädel, B. Schausten., E. Schimpf, A. Türler, V. Vilas, N. Wiehl, T. Wunderlich, A. Yakushev

Auf dem Weg zur elektrolytischen Abscheidung von Hassium – Element 108

D. Hild, K. Eberhardt, J.V. Kratz, P. Löb, B. Werner, G. Skarnemark

MikroSISAK – Entwicklungen zur kontinuierlichen Flüssig-Flüssig Extraktion im Bereich von µl.

A. Ölcer, J. Drebert, T. Reich

Spektroskopische Untersuchungen von Uran(VI) in ionischen Flüssigkeiten auf 1-Butyl-3-methylimidazolium-Basis

P. Riß*

On the development of novel cocaineanalogues for in vivo imaging of the dopamine transporter status

F. Rösch* Radiopharmaceuticals for Targeted Radionuclide Therapy: Design and Application

N. Scheid, S. Becker, M. Dücking, P. Weis, G. Hampel, J.V. Kratz, S. Zauner Kriminaltechnische Untersuchung von Ziegelsteinen: Methodenvergleich zwischen LA-ICP-MS, NAA und RFA

Ch. Schütz, L. Vogtländer, G. Hampel, F. Enzmann, J.V. Kratz, S. Minoucher, H. Schmidberger, G. Otto, S. Bortolussi, S. Stella, S. Altieri, S. Nagels, B. Wortmann Bor-Neutroneneinfangtherapie am TRIGA Mainz

N. Stöbener, T. Gottwald, S. Raeder, G. Passler, T. Reich, N. Trautmann, K. Wendt Ultraspurenanalyse von Neptunium mit Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Piaski, Polen: XXXI Mazurian Lakes Conference on Physics: Nuclear Physics and the Road to FAIR, 02.09.2009

W. Nörtershäuser* Nuclear Charge Radii of Light Halo Nuclei

Leuven, Belgien: 16th Euroschool on Exotic Beams 2009, 04.-11.09.2009

W. Nörtershäuser* Lecture series: Lasers used in radioactive beam experiments

Kjeller, Norwegen: IAEA, September 2009

P. Riß, F. Zoller, F.-P. Montforts, F. Rösch Post-processing of ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga RNG for labeling under anhydrous conditions: n.c.a. ⁶⁸Ga(acac)₃

Mainz: 12th Workshop on Progress in Analytical Methodologies for Trace Metal Speciation TraceSpec 2009, 15.-18.09.2009

D. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert, T. Reich Sorption and speciation of neptunium(V) on Opalinus clay

T. Reich^{*}, S. Amayri, S. Wendt, B. Baeyens, R. Dähn, M.H. Bradbury, A.C. Scheinost Speciation and surface complexation modeling of Np(V) sorption on montmorillonite

N. Stöbener, T. Gottwald, S. Raeder, G. Passler, T. Reich, N. Trautmann, K. Wendt Trace analysis of neptunium with resonance ionization mass spectrometry

Kennewick, WA, USA: 12th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere, 20.-25.09.2009

S. Amayri, D.R. Fröhlich, T. Wu, J. Drebert, L.R. Van Loon, T. Reich Sorption and diffusion behavior of neptunium(V) in Opalinus clay

D.R. Fröhlich, S. Amayri, J. Drebert, T. Reich Study of neptunium(V) sorption on Opalinus clay under aerobic/anaerobic conditions

E. Gromm, R.A. Buda. J.V. Kratz CE-DAD-ICP-MS for determination of complex formation constants for the complexation of lanthanides with humic substances

T. Reich, S. Amayri, S. Wendt, B. Baeyens, R. Dähn, M.H. Bradbury, A.C. Scheinost Spectroscopic study and surface complexation modeling of Np(V) sorption on montmorillonite

S. Sachs, T. Reich, G. Bernhard Study of the role of sulfur functionalities in humic acids for uranium(VI) complexation Mainz: Veranstaltung des AHSC Mainz, 22.09.2009

N. Trautmann*

Die Entdeckung der Kernspaltung und ihre Folgen – Segen und/oder Fluch?

Davos, Schweiz: Goldschmidt 2009, 21.-26.06.2009

T. Reich, S. Amayri, J. Drebert, D. Fröhlich, L.R. Van Loon, T. Wu Sorption and diffusion of Np(V) in Opalinus clay

Schellerhau: 17. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft Radiochemie/Radiopharmazie, 24.-26.09.2009

D. Moderegger, M. Herth, F. Rösch Markierung HPMA-basierter Polymere mit [¹⁸F]FETos zur in vivo Bildgebung mittels Positronen Emissions Tomografie (PET)

H. Schieferstein, M. Piel, F. Rösch Mikrowellengestützte ¹⁸F-Markierung von β-Carbolin-Alkaloiden

Mainz: Training School, COST Action BM0607, Targeted Radionuclide Therapy (TRNT), 28.-30.09.2009

F. Rösch Eluate processing via cation exchange chromatography procedure

Mainz, Young Researchers NCT Meeting, 29.09.-02.10.2009

C. Grunewald, T. Nawroth, T. Peters, P. Langguth, G. Hampel Radiation induced effects on cell vitality

T. Peters, T. Nawroth, P. Langguth, C. Grunewald, G. Hampel

Radiotherapeutic strategies for brain cancer – NCT development based on a glioblastoma cell model

T. Schmitz, P. Lindemann, L. Vogtländer, G. Hampel, J.V. Kratz Neutron detectors and monitoring for BNCT at the TRIGA Mainz

Ch. Schütz, B. Kuczewski, F. Enzmann, S. Minouchehr, L. Vogtländer, G. Hampel, J.V. Kratz, G. Otto, H. Schmidberger, Ch. Brochhausen, F. Bittinger, D. Gabel Boron analysis in human blood and tissue by QNCR and ICP-MS/OES

St. Werner, C. Grunewald, Ch. Schütz, T. Nawroth, T. Peters, P. Langguth, G. Hampel, J.V. Kratz

Growing curves and uptake of boron durgs of human hepatoma cells

Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz: Festkollognium anlässlich der Emeritierung von Heinz W. Gäggeler

J.V. Kratz*

Schwere Erinnerungen an Schwere Elemente

Mainz: Workshop des BMWi - Verbundprojektes "Wechselwirkung Transport von Actiniden in natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika", 06.-07.10.2009

S. Amayri

Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit Opalinuston

Barcelona, Spanien: EANM`09, 10.-14.10.2009

E. Koumarianou, R. Mikolajczak, D. Pawlak, F. Rösch, N. Loktionova, C. Zikos, S.C. Archimandritis

⁴⁴Sc and ⁶⁸Ga versus ⁹⁰Y and ¹⁷⁷Lu labelled DOTA- Bombesin and its in vitro evaluation in PC-3 cells

F. Rösch*

Radionuclides for targeted radionuclide therapy: expectations and limitations

Mainz: Seventh Workshop on the Chemistry of the Heaviest Elements, 11.-13.10.2009

K. Eberhardt Coupling of TASCA with SHIPTRAP

J. Even

Underpotential deposition – a new method to study the chemistry of hassium

D. Hild MicroSISAK – Improvements of a device for continuous liquid – liquid extraction on a microliter scale

J.V. Kratz

The Helmholtz – Institut Mainz: Structure, Symmetry and Stability

J. Runke Preparation of ²⁴⁴Pu targets by electrodeposition

Mainz: EMG Klausurtagung, 21.-22.10.2009

Ch. Novotny Test of Time Dilatation in SRT at the GSI Storage Ring Nuclear charge radius determination of the halo nucleus Be-11

J. Zenner

nEDM – search for the neutron Electric Dipole Moment

Kapstadt, Südafrika: 11th Neutron and Ion Dosimetry Symposium (NEUDOS-11), 12.-16. 10.2009

M. Blaickner, G. Hampel, J.V. Kratz, S. Minouchehr, S. Nagels, G. Otto, H. Schmidberger, C. Schütz, L. Vorgländer MCNP simulations fort he BNCT treatment

planning of the project on liver metaastases at the TRIGA Mainz

C. Grunewald, T. Nawroth, T. Peters, P. Langguth, G. Hampel, Ch. Schütz, H. Schmidberger Radiobiological experiments with cells from hepatocellular carcinoma for BNCT

G. Hampel, Ch. Schütz, L. Vogtländer, J.V. Kratz, S. Altieri, S. Bortolussi, C. Grunewald, T. Nawroth, S. Minouchehr, H. Schmidberger, M. Blaickner, S. Nagels, G. Otto Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) at the research reactor TRIGA Mainz

N. Scheid, S. Becker, M. Dücking, G. Hampel, J.V. Kratz, P. Watzke, P. Weis, S. Zauner Investigation of brick stones using instrumental neutron activation analysis (INAA), laser ablation – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LA-ICP-MS) and X-ray fluorescence analysis (XRF)

Ch. Schütz, St. Werner, G. Hampel, J.V. Kratz, C. Grunewald, T. Nawroth, S. Altieri, S. Bortolussi, S. Minouchehr, G. Otto, H. Schmidberger, Ch. Brochhausen, M. Blaickner Application of BNCT at research reactors: Feasibility study for liver cancer at the TRIGA Mainz

Ch. Schütz, G. Hampel, K. Bartholomew, J.V. Kratz, S. Altieri, S. Bortolussi, Ch. Brochhausen, S. Minouchehr, H. Schmidberger, B. Kuczewski, G. Otto Determination of boron in tissue for BNCT

Tokai, JAEA, Japan: The 120th Nuclear Chemistry Group Seminar, 28.10.2009

J. Even Liguid phase chemistry behind TASCA

Cartagena, Colombia: ALASBIM 03.-07.11.2009

F. Rösch^{*}, M. Fellner, N. Loktionova, O. Thews, P. Herrmann, J.A. Peters, R.P. Baum Bisphosphonates conjugated to macrocyclic ligands: ⁶⁸Ga-based PET/CT imaging tracers vs. ¹⁷⁷Lu-based therapy

M. Zakova

M. Cecilia, H. Amaral, M. Tomicic, J. Bolelli, J. Ribbeck, I. Coudeu, F. Rösch, R. Pruzzo, F. Redondo, H. Lavados Radiopharmaceutical procedures to label peptidic somatostatin deivatives with ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga generator derived ⁶⁸Ga

Cartagena de Indias, Colombia: ICRT, 05.-07.11.2009

F. Rösch* ⁶⁸Ga-labelled bone tracers

F. Rösch*

⁶⁸Ge/Ga generators: From chemical to medical systems

Kjeller, Norwegen: IAEA Technical Meeting on Evaluation and Validation of Radioisotope Generator based Radiotracers for Industrial Application, 07.-11.11.2009

F. Rösch

Post-processing of $^{68}\text{Ge}/\text{Ga}$ Radionuclide Generators for labeling under anhydrous conditions: n.c.a. $^{68}\text{Ga}(acac)_3$

Uppsala, Schweden: Uppsala Universitet, 26.11.2009

F. Rösch* Some applications of isotopic tracers

Bad Honnef: Jahrestagung des Komitees für Hadronen und Kerne (KHuK), 11.12.2009

W. Nörtershäuser* Bericht zur ISOLDE

Tallahassee, Florida, USA: Direct Reactions with Exotic Beams, 16.-19.12.2009

D. Rossi Measurement of the Dipole Response of Neutron – rich Nickel Isotopes at LAND/R³B

Berlin: IAG – "PET/CT (PET/MRT) – Sparpotenzial für die GKV, Benefit für den Patienten, 21.12.2009

F. Rösch Radiopharmazeutische Prinzipien der PET

Vorträge im Seminar für Kern- und Radiochemie

R. Baum (Zentralklinik Bad Berka) O. Prante (Universitätsklinikum Erlangen) und Molekulare Bildgebung (Rezeptor-PET/CT) Entwicklung neuer PET-Tracer: Subtyp-selektive Therapie (PRRT) neuroendokriner Tumoren Liganden und Glycopeptide G. Bergmann (FZ Dresden.Rossendorf) P. Riß (Universität Mainz) Kleintier-PET in der Tumorforschung On the development of novel cocaine-analogues for in vivo imaging of the dopamine transporter status B. Botermann (Universität Mainz) Test der Einsteinschen Relativitätstherorie M. Scholz (GSI Darmstadt) an schnellen Li-Ionen Modellierung der biologischen Wirkung von Ionenstrahlen: Grundlagen und mögliche Anwendungen in P. Fierlinger (TU München) der Bor-Neutronen-Einfangtherapie Messung des elektrischen Dipolmoments von Xenon N. Stöbener (Universität Mainz) A. Franck (JINR Dubna, Russland) Ultraspurenanalyse von Neptunium mit Hilfe der Precise UCN spectrometry with Fabry-Perrot interfe-RIMS rometers M. Wang (Institute of Modern Physics, Lanzhou, D. Föhlich (Universität Mainz) China) Untersuchungen zur Sorption von Neptunium an Progress in Atomic Mass Evaluation Opalinuston Ch. Weber (Ludwig-Maximilians-Universität Mün-H. Gerstenberg (FRM II, München) chen) Si-Dotierung und weitere industrielle Aufgaben am Präzisionsmassenmessungen an kurzlebigen Nukli-FRM II den H. Hübner (Universität Erlangen) G. Weckwerth (Universität Köln) Spezifität und Selektivität neuartiger GPCR-Herkunft von Feinstaub in Umweltzonen Liganden N. Wiehl (Universität Mainz) V. Kumar (Dep. of Nuclear Medicine, Sydney) Es muss nicht immer Origin sein - preiswerte Soft-Molecular imaging of infection using new SPECT warealternativen für den Institutsalltag and PET radiopharmacueticals J. Zenner, Th. Lang (Universität Mainz) Spin-Manipulation und Detektion von ultrakalten T. Lauer (Universität Mainz) Neutronen Ultrakalte Neutronen in Mainz - 3 Jahre in 45 Minuten K. Lützenkirchen (ITU Karlsruhe) Nuklear Forensik M. Meister, P. Reichert (Universität Mainz) Beschichtungen an der neuen Sputteranlage für UCN-Komponenten

K. Meyer (Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg) *Highlights in Uranium Coordination Chemistry*

W. Morell (AREVA NP GmbH) Renaissance der Kernenergie

Th. Nawroth (Universität Mainz) Radiobilogy for BNCT

S. Nievaart (Hochflussreaktor Petten, Niederlande) Optimal neutron characteristics fort he BNCT treatment of a whole liver, full of metastases

Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften und des Fachbereichs Physik, Mathematik und Informatik (SS 09 und WS 09/10) sowie zur Weiterbildung

Vorlesungen, Seminare, Kurse und Praktika in Kernchemie:

Einführung in die Kernchemie (mit Übungen)	J.V. Kratz
Chemie und Kernchemie der schwersten Elemente	Ch. Düllmann J.V. Kratz
Kernreaktionen	J.V. Kratz
Radiopharmazeutische Chemie	F. Rösch
Chemie der Actiniden	T. Reich
Spektroskopie der Actiniden	T. Reich
Physik des Lasers	W. Nörtershäuser, T. Kühl
Laserspektroskopie und Massenspektrometrie an gespeicherten Teilchen	W. Nörtershäuser F. Herfurth
Fundamentale Experimente mit ultrakalten Neutronen	Ch. Plonka-Spehr
Stromerzeugung – Atomenergie bis Windturbine	C. Walther
Einführung in die Kosmochemie III + IV	U. Ott
Modul Kernchemie I	J.V. Kratz, F. Rösch, T. Reich, Ch. Düllmann, W. Nörtershäuser, G. Hampel, H. Keller K. Eberhardt, M. Piel
Modul Kernchemie II	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich M. Piel
Modul Radiopharmazeutische Chemie I	F. Rösch G. Dannhardt M. Piel
Modul Radiopharmazeutische Chemie II	F. Rösch G. Dannhardt W. Kiefer M. Piel

Seminar über laufende Arbeiten im Institut für Kernchemie	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich W. Nörtershäuser Ch. Plonka-Spehr
Seminar für Kern- und Radiochemie	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich W. Nörtershäuser Ch. Plonka-Spehr
Seminar über aktuelle Themen aus der Kern- und Kosmochemie	U. Ott KL. Kratz
Kernchemisches Praktikum I (72 Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich
Kernchemisches Praktikum II (11 Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich Ch. Plonka-Spehr
Grundkurs im Strahlenschutz zum Erwerb der Fachkunde nach § 30 Strahlenschutzverordnung (16 Teilnehmer)	H. Keller J.V. Kratz F. Rösch sowie weitere Referenten
Aktualisierung der Fachkunde im Strahlenschutz (9 Teilnehmer)	H. Keller
Kurs Fachkunde im Strahlenschutz für Lehramtskandidaten der Chemie und Physik (unter Mitwirkung des Ministeriums für Umwelt und Forsten, Mainz) (63 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt H. Keller sowie weitere Referenten
Reaktorpraktikum (16 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt H. Keller
Internationaler Studienaustausch (4 Teilnehmer)	F. Rösch M. Piel J. Fowler
"Praktikum mit Physiklaboranten" Umgang mit offenen radioaktiven Stoffen am Beispiel der Neutronen- aktivierungsanalyse (18 Teilnehmer)	G. Hampel

Schüler besuchen den Forschungsreaktor TRIGA: "Ein Tag am Forschungsreaktor TRIGA" (6 Teilnehmer) G. Hampel

Mitwirkung an Diplomprüfungen, in denen Kernchemie als viertes Fach gewählt wurde: 52 Prüfungen

Mitwirkung an Wiederholungsprüfungen Diplom Chemie, Physik 3 Prüfungen

Mitwirkung an Promotionen, in denen Kernchemie als Haupt- oder Nebenfach gewählt wurde: 19 Prüfungen

Lehrveranstaltungen in Chemie:

Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen I T. Reich (mit Übungen) Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen II F. Rösch (mit Übungen)

T. Reich
sowie weitere Assistenten
T. Reich
sowie weitere Assistenten

Vordiplom in Physik (Fach: Chemie):	49 Prüfungen
Vordiplom in Geologie-Paläontologie (Fach: Chemie):	56 Prüfungen
Vordiplom Philosophie:	1 Prüfung