

INSTITUT FÜR KERNCHEMIE
UNIVERSITÄT MAINZ

**JAHRESBERICHT
2005**



November 2006

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

Das 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
2005**

Herausgeber: Jens Volker Kratz
Mainz, im November 2006

Vorwort

Der vorliegende Jahresbericht 2005, den die Mitarbeiter des Instituts vorlegen, gibt einen Überblick über die wissenschaftlichen Aktivitäten der Arbeitsgruppen des Instituts für Kernchemie. Er soll gleichzeitig all denen, die uns in ideeller und finanzieller Weise gefördert haben, Rechenschaft ablegen über die Verwendung nicht unerheblicher öffentlicher Mittel.

Der Bericht umfasst wieder drei Forschungs-Schwerpunkte:

- Kernchemie im Sinne grundlegender Fragestellungen,
- Radiopharmazeutische Chemie und Anwendung radiochemischer Methoden mit medizinischer Zielsetzung, und
- Hochempfindliche und –selektive Analytik für umweltrelevante, technische und biologische Probleme.

Außerdem beschreibt der Bericht den Status der technischen Einrichtungen des Instituts und technische Neuentwicklungen. Schließlich gibt er Rechenschaft über die Leistungen des Instituts in Form von Publikationen, Konferenzbeiträgen, Dissertationen, Diplomarbeiten und Staatsexamensarbeiten, sowie über die Beiträge seiner Hochschullehrer in der Lehre und Weiterbildung.

Die Arbeiten wurden wiederum vielfältig finanziell gefördert. Schwerpunkte der Förderung kamen vom Land Rheinland-Pfalz über die Johannes Gutenberg-Universität, vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt und durch die Helmholtz-Gemeinschaft über das Virtuelle Institut „Struktur der Kerne und nukleare Astrophysik“ VISTARS. Weitere Förderungen erfolgten im Rahmen der JINA-VISTARS-Kooperation durch die University of Notre Dame und die Michigan State University. Förderungen durch die Europäische Gemeinschaft erfolgten im Rahmen der Vorhaben EMIL und ACTINET. Die Hochschullehrer erfreuten sich auch weiterhin der Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie. Den Fördernden sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Im Jahr 2005 konnte im Rahmen eines HFBG-Verfahrens der Universität im Institut für Kernchemie ein μ -Imager installiert werden.

Seit 01.09.2005 ist Dr. Wilfried Nörtershäuser Leiter einer Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe am Institut für Kernchemie, die aus Mitteln des Impuls- und Vernetzungsfonds des Präsidenten der Helmholtzgemeinschaft und aus Mitteln der Gesellschaft für Schwerionenforschung finanziert wird. Herr Nörtershäuser hat im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften den Status eines Juniorprofessors. Sein Arbeitsgebiet ist die Präzisions-Laserspektroskopie an Wenigelektronensystemen.

J.V. Kratz erhielt den GSI Exotic Nuclei Community Membership (GENCO) Award für „Outstanding contributions in nuclear chemistry of heavy elements above $Z = 100$ “.

T. Reich war Guest Editor für den Hot Topic „Speciation Analysis with Synchrotron Radiation“ in Analytical and Bioanalytical Chemistry.

Im Rahmen der angestrebten verstärkten Zusammenarbeit der Gesellschaft für Schwerionenforschung Darmstadt und der Johannes Gutenberg-Universität (Memorandum of Understanding vom Juni 2005) wurde die Einrichtung einer gemeinsamen W2-Professur für das Arbeitsgebiet „Schwerste Elemente“ beschlossen, die in Mainz am Institut für Kernchemie und bei GSI angesiedelt werden soll. Eine gemeinsame Berufungskommission hat am 13.12.2005 ihre Arbeit aufgenommen.

Dieser Bericht wird vollständig im Internet unter der „Homepage“ des Instituts (<http://www.kernchemie.uni-mainz.de>) bereitgestellt. Gedruckte Versionen gehen unaufgefordert nur an Bibliotheken und fördernde Institutionen. Interessenten können, falls der Wunsch besteht, eine gedruckte Version anfordern.

Mainz, den 17.11.2006

Prof. Dr. Jens Volker Kratz

Zusammenfassung

A. Grundlagenforschung

- Laserspektroskopie schwerer Elemente in SHIPTRAP
- Ladungsradien von Beryllium Halo-Kernen
- Chemie der schwersten Elemente
- Struktur extrem neutronenreicher Kerne
- Nukleare Astrophysik
- Neutronen- und Photonen-Strahlungsfelder im TRIGA Mainz
- Radiochemische Trennungen
- Detektoren zum μ -Imaging
- Ultrakalte Neutronen am TRIGA Mainz

B. Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften

- Targetentwicklung und Isotopenproduktion
- Synthese von ^{68}Ga - und ^{18}F -Markierungssynthons
- Synthese von $^{18,19}\text{F}$ - und ^{11}C -markierten Verbindungen
- Synthese von $^{72,74,77}\text{As}$ -, ^{123}I - und ^{131}I -Verbindungen
- Evaluierung von Radiodiagnostika und –therapeutika
- Nuklearmedizinische Studien
- Synthese von Bor-Verbindungen

C. Analytik für Umwelt und Technik

- Batch- und XPS-Experimente zur Sorption von Np(V) an Kaolinit
- EXAFS-Experimente zur Sorption von Plutonium an Kaolinit
- Redoxverhalten von Pu(VI) in Gegenwart von Huminstoffen
- CE-ICP-MS und CE-RIMS
- Batch-Experimente mit Pu(III) und Th(IV), Np(IV) und Pu(IV) mit Huminstoffen und Kaolinit
- Ultrapurenanalyse mit RIMS
- Weiterentwicklung LASER-analytischer Verfahren
- Neutronenaktivierungsanalyse

D. Technische Einrichtungen

- Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz
- Personendosisüberwachung

E. Veröffentlichungen, Vorträge, Lehrveranstaltungen

- Diplomarbeiten und Dissertationen
- Veröffentlichungen und Vorträge
- Vorträge in den Seminaren des Instituts
- Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs sowie zur Weiterbildung

Summary

A. Fundamental Problems

- Laser spectroscopy of heavy elements in SHIPTRAP
- Charge radii of Beryllium halo nuclei
- Chemistry of the heaviest elements
- Structure of extremely neutron-rich nuclei
- Nuclear astrophysics
- Neutron and photon radiation fields in the TRIGA Mainz
- Radiochemical Separation
- Detectors for μ -imaging
- Ultra cold neutrons at the TRIGA Mainz

B. Radiopharmaceutical Chemistry / Nuclear Chemistry for Life Sciences

- Target developments and isotope production
- Syntheses of ^{68}Ga - and ^{18}F -labelling synthons
- Syntheses of $^{18,19}\text{F}$ - and ^{11}C -labelled compounds
- Syntheses of $^{72,74,77}\text{As}$ -, ^{123}I - and ^{131}I -labelled compounds
- Evaluation of radiodiagnostics and –therapeutics
- Nuclear medical studies
- Syntheses of Boron-Compounds

C. Analytics for Environment and Technology

- Batch and XPS studies of Np(V) sorption on kaolinite
- EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite
- Redox behavior of Pu(VI) in the presence of humic substances
- CE-ICP-MS and CE-RIMS
- Batch experiments with Pu(III) and Th(IV), Np(IV), and Pu(IV) with humic substances and kaolinite
- Ultra-trace analysis with RIMS
- Further development of LASER-analytical techniques
- Neutron activation analysis

D. Technical Facilities

- Operation of the research reactor TRIGA Mainz
- Personal dose monitoring

E. Publications and Teaching Activities

- Diploma theses and dissertations
- Publications in journals and contributions to conferences
- Guest contributions to the seminars of the institute
- Contributions of the staff to lectures and lab-courses of the Department of Chemistry, Pharmacy and Geosciences and to professional training in health physics

III

Wissenschaftliche Mitarbeiter

Amayri	S.	Keller	H.	Piel	M.
Denschlag (pensioniert)	J.O.	Kiselev	O.	Reich	T.
Eberhardt	K.	Kratz	J. V.	Rösch	F.
Erdmann	N.	Kratz	K.-L.	Trautmann	N.
Hampel	G.	Mühlhausen	U.	Wiehl	N.
Herrmann (emeritiert)	G.	Nörtershäuser	W.		
		Pfeiffer	B.		

Diplomanden, Doktoranden und Staatsexamenskandidaten

Arndt	O.	Heinzmann	U.	Reich	Ta.
Banik	N.	Henrich	S.	Rieth	U.
Bauman	A.	Heß	T.	Riß	P.
Banik	N.	Humrich	H.	Rossi	D.
Buda	R.	Jahn	M.	Sanchez	R.
Bürger	S.	Jennewein	M.	Schertz	F.
Capito	T.	Jermolajev	A.	Stark	D.
Cerurra-Rocha	N.	Jost	C.	Tiedemann	D.
Comagic	S.	Kessler	R.	Vicente Vilas	V.
Engelberger	F.	Kölzer	M.	Wolf	B.
Dierking	S.	Korobeinikov	K.	Wunderlich	T.
Falahat	S.	Kuczewski	B.	Zhernosekov	A.
Farouqi	K.	Lizon Aguilar	A.		
Geppert	Ch.	Miski-Oglu	N.		
Getahun	G.	Mühlhausen	U.		
Griesel	T.				

Angestellte

Breuel	J.	Keller	O.	Sach	P.
Donart	S.	Kling	H. O.	Schmidt	A.
Drebert	J.	Krille	U.	Schmidt	H.-M.
Handwerker	C.	Lehr	G.	Tharun	U.
Heimann	R.	Liebe	D.	Thörle	P.
Heiser	A.	Marx	B.	Zauner	S.
Höhnemann	S.	Mendel	M.		
Hubrath	J.	Nähler	A.		
Janzen	V.	Onasch	I.		
Jera	R.	Peil	A.		
Keim	H. J.	Praast	B.		

IV

Gäste

Alenitzkiy, Yu.G.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Angerer, H.	Technische Universität München
Auer, D.	Framatome ANP, Erlangen
Bartoli, A.	University of Pisa (Italien)
Belcari, N.	University of Pisa (Italien)
Bethig, A.	Framatome ANP, Erlangen
Borg, M.	Institut für Physik, Mainz
Boulyga, S.	Institut für Anorg. Chemie und Analyt. Chemie, Mainz
Cremoncini, A.	ISE, Pisa (Italien)
Debus, F.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Eger, P.	Technische Universität München
Erker, E.	Framatome ANP, Erlangen
Filossofov, D. V.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Frei, A.	Technische Universität München
Gutsmiedl, E.	Technische Universität München
Günther, F.	Framatome ANP, Erlangen
Habst, M.	Framatome ANP, Erlangen
Hartmann, J.	Technische Universität München
Hiemke, Ch.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Kasbohm, J.R.	University of Arkansas, Fayetteville (USA)
Kievets, M.	Joint Institute of Power and Nuclear Research Minsk (Belarus)
Krauss, T.	Siemens AG, Forchheim
Krey, C.	Forschungszentrum Karlsruhe
Lebedev, N.A.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Lecher, B.	MFD Diagnostics, Mainz
Lüddens, H.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Naidu, G.R.	Sri Venkateswara University Tirupati (Indien)
Nielsson, M.	Chalmers University of Technology Göteborg (Schweden)
Nitsche, H.	University of California, Berkeley (USA)
Nucifora, S.	Technische Universität München
Paul, S.	Technische Universität München
Petzold, G.	Technische Universität München
Pirozhkov, A.	Institut für Physik (Mainz)
Pokotilovsky, Yu.	Joint Institute of Nuclear Research Dubna (Russland)
Riebe, B.	ZSR Hannover
Rödel, M.	Framatome ANP, Erlangen
Säuering, A.	Framatome ANP, Erlangen
Schmied, W.	Technische Universität München
Schmitt, U.	Psychiatr. Klinik und Poliklinik, Mainz
Skarnemark, G.	Chalmers University of Technology Göteborg (Schweden)
Sobolev, I.	Institut für Physik Mainz
Soldati, A.	Institut für Physikalische Chemie Mainz
Thews, O.	Institut für Pathophysiologie, Mainz
Tillmanns, J.	Institut für Pathophysiologie, Mainz
Walther, C.	Forschungszentrum Karlsruhe
Weidmann, P.	Framatome ANP, Erlangen
Wies, K.	Institut für Physik Mainz

Inhaltsverzeichnis*

A. Grundlagenforschung

- A1 Laser Spectroscopy of Heavy Elements at SHIPTRAP
H. Backe, T. Kolb, P. Kunz, W. Lauth, M. Sewtz, A. Sharafutdinov, N. Trautmann
- A2 Ein Aufbau zur Messung der Ladungsradien von Beryllium Halo-Kernen
C. Geppert, N. Miski-Oglu, W. Nörtershäuser, R. Sánchez, F. Schmidt-Kaler, D. Tiedemann, C. Zimmermann
- A3 TASCA Target Group Status Report ²
K. Eberhardt, J.V. Kratz, D. Liebe, P. Thörle, H.-J. Maier, J. Szerypo, W. Brüche, Ch. Düllmann, W. Hartmann, A. Hübner, E. Jäger, B. Kindler, B. Lommel, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, A. Türler, A. Yakushev, K.E. Gregorich, R. Sudowe
- A4 Molecular Plating of Uranium on Thin Aluminium Backings ²
D. Liebe, K. Eberhardt, W. Hartmann, A. Hübner, B. Kindler, J.V. Kratz, B. Lommel, J. Steiner, P. Thörle
- A5 Autoradiographic Imaging of Uranium Targets ²
D. Liebe, K. Eberhardt, W. Hartmann, A. Hübner, B. Kindler, J.V. Kratz, B. Lommel, J. Steiner
- A6 Elektrodeposition von Pt als Homologem von Darmstadtium ¹
H. Hummrich, N.L. Banik, M. Breckheimer, R. Buda, J.V. Kratz, D. Liebe, L. Niewisch, N. Wiehl, W. Brüche, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf
- A7 Electrochemical Deposition of Short-lived Pb Isotopes on a Pd Coated Ni Tape ¹
H. Hummrich, N.L. Banik, M. Breckheimer, R. Buda, J.V. Kratz, D. Liebe, L. Niewisch, N. Wiehl, W. Brüche, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf
- A8 Separation of Tc from fission products with the extraction system MicroSISAK ¹
K. Eberhardt, B. Horn, H. Hummrich, J.V. Kratz, P. Löb, L. Niewisch, G. Skarnemark
- A9 Recoil detector system for the R3B setup ¹
O.A. Kiselev, T. Aumann, W. Catford, M. Chartier, P. Egelhof, H. Emling, M. Freer, J.V. Kratz, M. Labiche, R. Lemmon, T. Nilsson, G. Nyman, G. Schrieder, H. Simon, A. Shrivastava, M. Stanoiu, K. Sümmerer
- A10 Simulation for the in-ring spectrometer of EXL ¹
M. Mahjour-Shafiei, N. Kalantar-Nayestanaki, O. Kiselev, H. Weick, and the EXL Collaboration
- A11 Investigation of the reaction $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ in the astrophysical interesting energy region
S. Falahat, K.-L. Kratz, J. Görres, E.J. Stech, M.C.F. Wiescher

* Auf eine Förderung durch Drittmittel wird durch Indizes an den Titeln der einzelnen Arbeiten hingewiesen, deren Bedeutung am Ende des Inhaltsverzeichnisses erläutert ist.

- A12 β -decay properties of nuclei in the region around ^{132}Sn
R. Kessler, K.-L. Kratz, J. Pereira, H. Schatz
- A13 Need for consistency in nuclear physics input data for astrophysics
B. Pfeiffer, K.-L. Kratz, and the ESR-FSR Collaboration
- A14 How peculiar is the ultra-metal-poor Halo star CS 31082-001?
B. Pfeiffer, K.-L. Kratz
- A15 Investigation of possibly “new magic” numbers in $A \approx 110$ r-process nuclei
F. Schertz, K.L. Kratz, H. Schatz, J. Pereira Conca, G. Mützenbergl, F. Montes, and the 05028 Collaboration
- A16 Determination of the neutron irradiation field at the research reactor TRIGA Mainz
G. Hampel, A. Lizón Aguilar, B. Wortmann
- A17 Photon dose measurements with Thermoluminescence Detectors in mixed neutron-gamma radiation fields at the research reactor TRIGA Mainz
C. Krey, B. Burgkhardt, A. Lizon Aguilar, G. Hampel
- A18 Die UCN-Quelle am Forschungsreaktor TRIGA Mainz ¹⁶
I. Altarev, K. Eberhardt, P. Eger, A. Frei, E. Gutschmiedl, W. Heil, G. Hampel, F.J. Hartmann, J.V. Kratz, S. Paul, Yu. N. Pokotilovski, W. Schmid, Y. Sobolev, D. Tortorella, N. Trautmann, N. Wiehl

B. Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften

- B1 Cross section measurements on the radioactive p-process isotope ^{154}Dy ⁹
I. Dillmann, F. Käppeler, F. Rösch, P. Thörle, K.P. Zhernosekov
- B2 Production of ^{77}As for potential endoradiotherapeutic application ^{7, 14}
M. Jahn, M. Jennewein, M. Piel, F. Rösch
- B3 ^{44}Ti : Investigation of target preparation, irradiation and yields in the $^{45}\text{Sc}(p,2n)$ process ¹²
Yu.G. Alenitzky, A.F. Novgorodov, A.V. Skripnik, D.V. Filosofov, A.V. Skripnik, V.G. Kaplun, A.G. Suzikov, I.A. Eliseev, F. Rösch
- B4 Isolation of accelerator produced ^{140}Nd from macro-amount of Ce and Pr by means of cation-exchanger chromatography ^{6, 9}
K.P. Zhernosekov, D.V. Filosofov, N.A. Lebedev, S.M. Qaim, F. Rösch
- B5 Investigation of the DTPA complex formations of indium and cadmium by a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation method ⁹
D.V. Filosofov, A.F. Novgorodov, O.I. Kochetov, N.A. Korolev, N.A. Lebedev, A.I. Velichkov, M. Milanov, K.P. Zhernosekov, F. Rösch
- B6 Synthese von ^{68}Ga -DOTA als neuer Versuch für das KC-I-Praktikum
M. Jahn, M. Jennewein, K. Zhernosekov, M. Piel, F. Rösch

VII

- B7 Automated radiosynthesis of 2-[¹⁸F]fluoroalkyltosylate as labelling synthon for ¹⁸F-fluorination via prosthetic alkyl groups
P. Riss, S. Höhnemann, M. Piel, F. Rösch
- B8 Synthesis and radiolabelling of a N₂S₂-bifunctional chelate ligand with ⁷⁷As ^{7, 14}
M. Jahn, M. Jennewein, M. Piel, F. Rösch
- B9 ¹⁸F-Markierung des Benzodiazepin-Antagonisten Flumazenil mittels ¹⁹F/¹⁸F-Isotopenaustausch ^{5, 10}
T. Capito, M. Piel, F. Rösch
- B10 Synthese und ¹⁸F-Markierung des Benzodiazepin-Antagonisten Flumazenil ^{5, 10}
T. Capito, M. Piel, F. Rösch
- B11 Synthese von 7-Nitro-flumazenil ^{5, 10}
T. Capito, M. Piel, F. Rösch
- B12 Synthese und ¹⁸F-Markierung des Monoaminoxidase-Hemmers Harmin ¹³
T. Capito, M. Piel, F. Rösch
- B13 Synthesis and radioactive labelling of N-(2-[¹⁸F]Fluoroethyl)2β-carbomehtoxy-3β-(4-iodophenyl)nortropane (β-CIT-FE) ^{5, 10}
P. Riss, M. Piel, S. Höhemann, F. Rösch
- B14 Synthese und Evaluierung Hydantoin-substituierter Indolcarbonsäuren zur Visualisierung des NMDA-Rezeptorstatus mittels der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) ¹¹
A. Bauman, M. Piel, S. Höhnemann, M. Jansen, G. Dannhardt, F. Rösch
- B15 Funktionalisierung von Partikeln bzw. Markierung von MRT-Partikeln mit Positronemittierenden Nukliden zur molekularen Visualisierung *in vivo* mittels PET ^{5, 8}
M. Laurent, C. Burtea, R. Muller, F. Rösch
- B16 PET-Studies of Methamphetamine Enantiomers ¹³
S.L. Dewey, C. Kroll, R. Ferrieri, W. Schiffer, D. Alexoff, N.D. Volkow, J.S. Fowler
- B17 Erste *in vivo*-Experimente mit 4,6-dichloro-3-((3-(4-(2-[¹⁸F]fluorethoxy)phenyl)-2,4-dioxoimidazolidin)1H-indol-2-carbonsäure zur bildlichen Darstellung des NMDA-Rezeptors mittels PET ¹¹
A. Bauman, M. Piel, S. Höhnemann, M. Jansen, U. Schmitt, G. Dannhardt, F. Rösch
- B18 Cyclotron produced ⁶⁷Ga for preparation and clinical application of ⁶⁷Ga-DOTATOC
K. Zhernosekov, A. Aschoff, D. Filosofov, M. Jahn, M. Jennewein, H.-J. Adrian, H. Bihl, F. Rösch
- B19 *Ex vivo*-Biodistributionen von [¹³¹I]N-Allylepidepride ([¹³¹I]NAE) ^{5, 10}
D. Stark, M. Piel, U. Schmitt, S. Höhenmann, U. Mühlhausen, F. Rösch
- B20 *Ex vivo*-Biodistribution von [¹³¹I]N-Allyldesmethoxypidepride ([¹³¹I]NADE) ^{5, 10}
D. Stark, M. Piel, U. Schmitt, S. Höhemann, U. Mühlhausen, F. Rösch

VIII

- B21 Vergleich der *ex vivo*-Biodistribution von ^{131}I -radioiodierten MGMT-Inhibitoren ⁵
U. Mühlhausen, D. Stark, B. Lecher, G. Nagel, R. Schirmacher, M. Piel, B. Kaina, F. Rösch
- B22 *In vivo*-SPECT-Tierstudien mit ^{123}I -radioiodierten MGMT-Inhibitoren ⁵
U. Mühlhausen, M. Jennewein, G. Nagel, M. Piel, B. Kaina, F. Rösch
- B23 Synthese eines Sar₅-Spacers zur Synthese von *closo*Boran-Octreotid-Derivaten ⁸
T. Heß, F. Rösch
- B24 Synthese verschiedener Linkermoleküle für die BNCT ⁸
T. Heß, F. Rösch

C. Analytik für Umwelt und Technik

- C1 Determination of heavy metals in human teeth using instrumental neutron activation analysis (INAA)
A. Lizón Aguilar, G. Hampel, St. Zauner, R. von Koppenfels, H. Duschner
- C2 Anwendung der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse zur Zertifizierung von Reinstkupfer
K. Eberhardt, S. Zauner
- C3 Quantitative determination of iron in spin transition complexes with dendritic ligands
C.M. Grunert, K. Eberhardt, P. Gütlich, P. Thörle
- C4 Influence of ionic strength on neptunium(V) sorption onto kaolinite in the presence and absence of CO₂ ³
S. Amayri, A. Jermolajev, T. Reich
- C5 Sorption of neptunium on kaolinite under environmental conditions ³
A. Jermolajev, J.R. Kasbohm, S. Amayri, T. Reich
- C6 XPS study of humic acid/kaolinite interaction ³
T. Reich, J. Drebert, A. Křepelová, S. Sachs
- C7 EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite ^{3, 15}
T. Reich, R.A. Buda, N.L. Banik, S. Amayri, J. Drebert, J.V. Kratz, N. Trautmann, T. Reich
- C8 Determination of the reduction behaviour of plutonium(VI) by Gorleben fulvic acid using CE-ICP-MS ^{3, 15, 17}
S. Bürger, N.L. Banik, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C9 Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by offline coupling capillary electrophoresis to resonance ionization mass spectrometry ^{3, 15}
S. Bürger, N.L. Banik, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann

IX

- C10 Stabilisation of Pu(III)^{3, 15}
R.A. Buda, N.L. Banik, S. Bürger, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C11 Sorption of Pu(III) onto Kaolinite^{3, 15}
R.A. Buda, N.L. Banik, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C12 Complexation of Pu(III) by Aldrich Humic Acid^{3, 15}
R.A. Buda, N.L. Banik, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C13 Speciation of Tetravalent Neptunium in Fulvic Acid Solution^{3, 15, 17}
N.L. Banik, C.M. Marquardt, D. Schild, J.V. Kratz, N. Trautmann, T. Fanghänel
- C14 Interaction of Humic Substances with Kaolinite^{3, 15}
N.L. Banik, R.A. Buda, S. Bürger, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C15 Sorption of Tetravalent Actinides on Kaolinite^{3, 15}
N.L. Banik, R.A. Buda, S. Bürger, H. Hummrich, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C16 Trennung von Iod-Spezies mit CE-DAD-ICP-MS³
B. Kuczewski, R.A. Buda, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C17 Nachweis von ⁹⁹Tc in einer Laserionenquelle¹⁵
K. Wies, N. Erdmann, G. Passler, P. Thörle, N. Trautmann, K. Wendt
- C18 Dreifach-resonante Ionisation von Uran für den isotopenselektiven Spurennachweis von ²³⁶U^{15, 19}
P.G. Schumann, S. Raeder, B.A. Bushaw, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt
- C19 Entwicklung eines Trennungsgangs zur Abtrennung von Plutonium aus einer festen Uranmatrix und nachfolgender Ultraspurenanalyse mittels RIMS
Th. Wunderlich, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C20 TOF-SIMS zur orts aufgelösten Analyse von Actiniden in Mikropartikeln¹⁸
N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann, M. Eriksson
- C21 Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS-Apparatur zur Lasernachionisierung der erzeugten Neutralteilchen^{4, 18}
F.M. Engelberger, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann
- C22 Trace Element Analysis of presolar Stardust grains via combined synchrotron based photoelectrospectoscopic and TOF-SIMS investigations¹⁸
T. Berg, N. Erdmann, J. Maul, Ch. Sudek, G. Schönhense, P. Bernhard, U. Ott
- C23 Aufbau und Inbetriebnahme einer neuen Sputter-Apparatur
F.M. Engelberger, T.J. Wunderlich, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann, G. Jakob, M. Jourdan
- C24 Entwicklung eines neuen Meßsystems für die Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie
O. Keller, N. Erdmann, V. Janzen, O. Kling, U. Tharun, N. Trautmann, F. Helleis, K.-H. Georgi

- C25 Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft
H. Keller, R. Heimann, B. Praast

D. Technische Einrichtungen

- D1 Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz im Jahre 2005
N. Trautmann
- D2 Abgabe radioaktiver Stoffe
R. Heimann, A. Heiser, B. Praast, H. Keller
- D3 Personendosisüberwachung
B. Praast, I. Onasch

E. Veröffentlichungen und Vorträge

- E1 Diplomarbeiten und Dissertationen
- E2 Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der berichterstattenden 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 und Pharmazie (SS 05 und WS 05/06) sowie zur Weiterbildung

- (1) Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Vorhabens „Kernchemische Untersuchungen schwerster Elemente und Kernstruktur“
- (2) Gefördert durch die Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt, im Rahmen der Zusammenarbeitsvereinbarungen zwischen Wissenschaftlern von Hochschulen und der GSI
- (3) Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie im Rahmen des Vorhabens „Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer – Wechselwirkung von Neptunium und Plutonium mit Huminstoffen und Kaolinit“
- (4) Gefördert durch den Forschungsfonds der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- (5) Gefördert durch das Medizinisch-Naturwissenschaftliche Forschungszentrum der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- (6) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Einführung des Auger-Elektronen-Emitters ^{140}Nd zur Synthese von Neodym-Chelat-Peptid- oder Neodym-Chelat-Antikörper-Verbindungen für die Endoradiotherapie kleiner Tumore“
- (7) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Entwicklung einer neuen Klasse von Radiopharmaka für die Positronen-Emissions-Tomographie: $^{70,72}\text{As}$ -markierte Verbindungen“
- (8) Gefördert durch die Europäische Gemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „European Molecular Imaging Laboratories“
- (9) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Wissenschaftler-austausch mit Russland – Metall-Chelat-Peptid-Systeme“
- (10) Gefördert durch das Kompetenzzentrum „Neuro-PET“ des Landes Rheinland-Pfalz
- (11) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Synthese von hochaffinen ^{18}F -markierten Liganden zur Untersuchung von NMDA-Rezeptoren mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET)
- (12) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Entwicklung eines $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ -Radionuklidgenerators für den potentiellen nuklearmedizinischen Einsatz von ^{44}Sc -markierten PET-Radiopharmaka“
- (13) Gefördert durch den DAAD im Rahmen des Internationalen Studentenaustausch-Programms zwischen der „Johannes Gutenberg-Universität Mainz und der State University of New York at Stony Brooks/dem Brookhaven National Laboratory“
- (14) Gefördert durch die Boehringer-Ingelheim-Stiftung
- (15) Gefördert durch das Graduiertenkolleg „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“
- (16) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Installation und Optimierung eines Systems zur Erzeugung von ultrakalten Neutronen (UCN) am TRIGA-Reaktor sowie Studien mit UCN“
- (17) Gefördert durch die Europäische Gemeinschaft im Rahmen des Network of Excellence „ACTINET“
- (18) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Determination of the isotopic composition of trace amounts of actinides in environmental micro-particles by Resonance Ionisation Mass Spectrometry (RIMS) of Sputtered Neutrals (SN)“
- (19) Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens „Determination of ^{236}U in Environmental Samples by High Resolution Resonance Ionization Mass Spectrometry“

A. Grundlagenforschung

- Laserspektroskopie schwerer Elemente in SHIPTRAP
- Ladungsradien von Beryllium Halo-Kernen
- Chemie der schwersten Elemente
- Struktur extrem neutronenreicher Kerne
- Nukleare Astrophysik
- Neutronen- und Photonen-Strahlungsfelder im TRIGA Mainz
- Radiochemische Trennungen
- Detektoren zum μ -Imaging
- Ultrakalte Neutronen am TRIGA Mainz

A. Fundamental Problems

- Laser spectroscopy of heavy elements in SHIPTRAP
- Charge radii of Beryllium halo nuclei
- Chemistry of the heaviest elements
- Structure of extremely neutron-rich nuclei
- Nuclear astrophysics
- Neutron and photon radiation fields in the TRIGA Mainz
- Radiochemical Separations
- Detectors for μ -imaging
- Ultra cold neutrons at the TRIGA Mainz

Laser Spectroscopy of Heavy Elements at SHIPTRAP

H. Backe¹, T. Kolb¹, P. Kunz¹, W. Lauth¹, M. Sewtz³, A. Sharafutdinov¹ and N. Trautmann²

¹Institut für Kernphysik, Universität Mainz, Germany, ²Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Germany, ³Ludwig-Maximilians-Universität, München, Germany

The aim of this project is the investigation of atomic and nuclear properties of heavy elements with charge numbers $Z \geq 100$ by laser spectroscopy. Any atomic spectroscopy, even with the most sensitive laser methods, is seriously hampered by the fact that no information on the atomic structure is available for these elements. To get acquainted with such a spectroscopy experiments were performed for the element fermium ($Z = 100$) [1]. A first experiment for the elements with $Z > 100$ is being prepared on the element nobelium with the charge number $Z = 102$. Since the production rate is only in the order of 5 ions/s and the beam projectile isotope ^{48}Ca is very expensive, the experimental method is being developed at the chemical homolog ^{155}Yb which is also α -active with a half-life $t_{1/2} = 1.75$ s. The reaction products, separated by SHIP, are stopped in a buffer gas cell in which Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RIS) is performed with the detection of the ionization process by the α -decay [2].

A large gain factor in the efficiency can be obtained if the 85% fraction of the thermalized ions is transported to a filament from which the ions will be re-evaporated as atoms with the aid of high temperature pulses. This way, a localized atom cloud will be generated and the overlap with the laser beams can also be improved. This idea was pursued in the last year.

The improved experimental setup was tested off-line in two ways. First a mass of about 0.3 mg of the stable element Yb was electrolytically deposited on a tantalum filament. By the evaporation of Yb atoms and their subsequent laser ionization it is possible to simulate thermalized ions from SHIP in the buffer gas. Two dye laser beams, were used for resonance ionization. The first one had a wave length of $\lambda_1 = 398.912$ nm, the second of $\lambda_2 = 399.587$ nm excited a Rydberg state. By a relative comparison of the collected ion charges the efficiency of the resonance ionization process was determined to be in the order of 10^{-2} . The second testing method makes use of a radioactive ^{223}Ra source. In the decay series ^{211}Pb recoils are produced and the charged fraction is transported in the buffer gas by electrical fields on a catcher electrode. After a suitable activation time in the order of 1 hour the catcher is moved into the buffer gas cell in front of a filament. Thereafter, ^{207}Tl recoils from the α -decay of ^{211}Bi can be employed for the simulation of a particle beam. This setup was used to optimize the extraction potentials, to determine the energy shift of α -decays in the buffer gas and to measure the efficiency of the resonance ionization of ^{207}Tl . For the latter test, ^{207}Tl ions were captured on the catcher filament, re-evaporated at a temperature of about 800°C , laser ionized and extracted to a Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS) detector which detects the β -decay of ^{207}Tl . Recoil ^{207}Tl ions, directly

transported to the detector, served as a reference to determine the resonance ionization efficiency. In good agreement with the experiments with the above described experiment using stable Yb, these measurements yielded also efficiencies in the order of 10^{-2} .

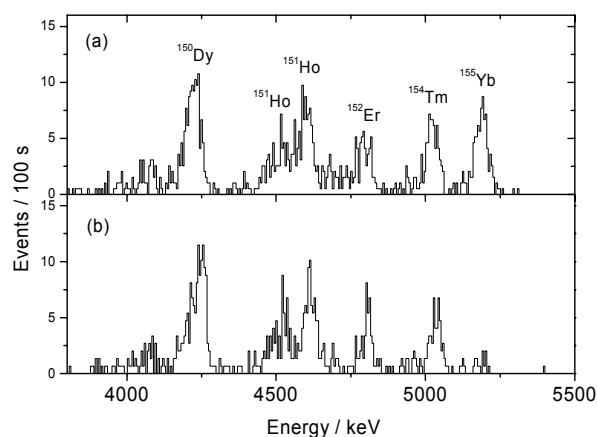


Figure 1: The α -particle spectrum with assignments of the isotopes collected on the filament. (a) at room temperature, (b) after heating up the filament for about one second to 1400°C .

An on-line test experiment with the improved setup was performed at the beginning of July, 2005 at the SHIP facility. ^{155}Yb recoil ions were produced by the reaction $^{107}\text{Ag}(^{52}\text{Cr}, p3n)^{155}\text{Yb}$ at a projectile energy of 4.57 MeV/u. The secondary ^{155}Yb recoil beam was focused into the buffer gas cell. The ions were guided in the electrical field of about 100 V/cm to the Ta-filament catcher. The isotopes on the catcher were identified by the energy of the α particles and their half-lives. For that purpose, an additional semiconductor detector was moved periodically in front of the catcher in the beam-off periods. The evaporation temperature of the collected Yb ions on the filament was determined by performing measurements with stepwise increased temperatures of the filament for which a decrease of the alpha decay rate of the ^{155}Yb isotope was observed. In figure 1 two measured α spectra are shown, (a) for a cold filament and (b) for a filament heated up to 1400°C . At the high temperature the α intensity of the ^{155}Yb isotope decreased significantly. Laser spectroscopic measurements at the Yb atoms could not be performed in the running beam time because of a short circuit of one of the electrodes in the cell.

References

- [1] M. Sewtz, et. al., Phys. Rev. Lett. **90** (16), 163002-1 (2003)
- [2] H. Backe, et. al., Phys. Rev. Lett. **80**, 920 (1998)

Ein Aufbau zur Messung der Ladungsradien von Beryllium Halo-Kernen

C. Geppert^{1,2}, N. Miski-Oglu², W. Nörtershäuser^{1,2}, R. Sánchez²,
F. Schmidt-Kaler⁴, D. Tiedemann^{1,2}, C. Zimmermann³

¹GSI Darmstadt ²Universität Mainz ³Universität Tübingen ⁴Universität Ulm

Obwohl leichte Kerne mit großen Masserradien schon seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt sind [1,2], wurde ihr Ladungsradius erst in den letzten drei Jahren durch eine Serie von hochauflösenden laser-spektroskopischen Präzisions-Experimenten bestimmt. Der Ladungsradius des neutronenreichen Helium Isotops ⁶He wurde kürzlich in einer magneto-optischen Falle (MOT) am Argonne National Laboratory [3] ermittelt, während der Ladungsradius von ¹¹Li erfolgreich mittels Zwei-Photonen-Spektroskopie von unserer ToPLIS Gruppe am TRIUMF Institut (Vancouver) gemessen wurde [4].

In einem neuen Experiment soll nun der Ladungsradius der Beryllium Halo-Kerne untersucht werden. ¹¹Be ist der Prototyp eines Ein-Neutron Halo-Kerns ($t_{1/2} = 13.6$ s), während man annimmt daß ¹⁴Be ($t_{1/2} = 4.8$ ms) ein Vier-Neutronen Halo bildet. Einige bekannte Eigenschaften der Beryllium Isotope sind in Tabelle 1 aufgelistet. Wie bei den vorangegangenen Ladungsradienbestimmungen von Halokernen, wird der Ladungsradius aus der hochpräzisen Messung der Isotopieverschiebung abgeleitet. Als Eingangsparameter für diese leichten Nuklide ist hierzu eine theoretische Vorhersage des Massen-Effektes der Isotopieverschiebung notwendig. Bisher können diese Berechnungen mit adäquater Präzision nur für Zwei- oder Drei-Elektronensysteme durchgeführt werden [5]. Die Untersuchungen am Beryllium ($Z=4$) müssen daher am einfach geladenen Berylliumion erfolgen. Berechnungen des Massen-Effektes für den $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ Übergang werden derzeit für alle bekannten Beryllium Isotope, analog zu den vorangegangenen Berechnungen für Lithium [5], durchgeführt.

Der geplante Aufbau des neuen Experimentes besteht aus einem kompakten Vakuumsystem und einem schmalbandigen Lasersystem. Beides wird derzeit am Institut für Kernchemie aufgebaut und an stabilen Beryllium-Isotopen getestet. Für die Messung kurzlebiger, radioaktiver Beryllium Isotope wird der Aufbau an eine sogenannte on-line Einrichtung mit ausreichender Beryllium-Ausbeute transferiert. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist es

geplant die Meßapparatur dann an die ISOLTRAP-Apparatur an der ISOLDE, CERN zu adaptieren. Ein Beryllium-Laserionenstrahl wird im ISOLTRAP-Buncher [6] akkumuliert und gekühlt, mit wenigen eV Energie extrahiert und durch eine entsprechende Ionenoptik in eine lineare Paul-Falle transferiert. In der Falle wird die Energie der niederenergetischen Ionen weiter reduziert durch Laserkühlung mit der frequenzverdoppelten Wellenlänge eines kontinuierlichen Farbstofflasers bei 626 nm. Ein zweiter Farbstofflaser wird zur eigentlichen Spektroskopie des $2s_{1/2} - 2p_{1/2}$ Übergangs verwendet. Eine hohe Genauigkeit in der Laserwellenlängen-Kontrolle und Stabilisierung wird durch einen Frequenzkamm gewährleistet. Zum Fluoreszenznachweis in der Falle wird ein angepasstes Fotomultiplier-System eingesetzt. Bei dem derzeit entwickelten Aufbau im Institut für Kernchemie werden die Ionen der stabilen Beryllium Isotope durch Laserdesorption mittels eines Stickstofflasers von einer Beryllium-Folie erzeugt. Dies konnte vorab an der MALDI-Apparatur des Instituts für Physik getestet werden. Weitere off-line Tests der schrittweise aufzubauenden Apparatur sollen sowohl ideale Fallenparameter liefern, die die Effizienz des Ioneneinfangs und -nachweises in der Falle optimieren, als auch helfen mögliche systematische Effekte und Fehlerquellen zu untersuchen und eliminieren.

Zusätzlich zur Messung der Ladungsradien kann der obige Aufbau auch für weitere Experimente angewendet werden. Gekühlte Berylliumionen in der Falle ermöglichen das sympathetische Kühlen von Ionen anderer Elemente, ohne daß hierfür jeweils ein angepasstes Lasersystem aufgebaut werden müßte. Dies ermöglicht den Zugang zu Spektroskopie-Experimenten mit radioaktiven Isotopen, die nur in geringsten Ausbeuten an on-line Einrichtungen erzeugt werden. Denkbar wäre ein Einsatz des Experiments beispielsweise für die Spektroskopie von schweren oder super-schweren Elementen am SHIPTRAP oder auch am LaSpec-Aufbau im geplanten Niederenergie-Zweig des Super-Fragmentseparator der zukünftigen GSI FAIR-Anlage.

Tabelle 1: Spins, Halbwertszeiten, Masse- [2] und Ladungsradien [7] der bekannten Beryllium Isotope.

I sotope	I^π	$T_{1/2}$	R_{rms}^{matter} [fm]	R_{rms}^{charge} [fm]
⁷ Be	3/2 ⁻	53d	2.33 (2)	?
⁹ Be	3/2 ⁻	∞	2,38(1)	2,52(1)
¹⁰ Be	0 ⁺	1,6 My	2.28(2)	?
¹¹ Be	1/2 ⁺	13,8 s	2,71(5)	?
¹² Be	0 ⁺	21,3 ms	2,57(5)	?
¹⁴ Be	0 ⁺	4,4 ms	3,11(38)	?

- [1] I. Tanihata *et al.*, Phys. Rev. Lett. 55, (1985) 2676.
- [2] I. Tanihata *et al.*, Phys. Lett B 206, (1988) 592.
- [3] L.B. Wang *et al.*, PRL 93 (2004) 142501A.
- [4] R. Sanchez *et al.*, PRL 96 (2006) 033002.
- [5] Z.-C. Yan and G.W.F. Drake, PRA 66 (2002) 042504, PRL 91 (2003) 113004.
- [6] F. Herfurth *et al.*, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A 469 (2001) 254
- [7] J.A. Jansen *et al.*, Nucl. Phys. A 188 (1972) 337.

TASCA Target Group Status Report

K. Eberhardt, J. V. Kratz, D. Liebe, P. Thörle, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (UMZ)
H.-J. Maier, J. Szerypo, Sektion Physik, Ludwigs-Maximilians-Universität München, (LMU)
W. Brüchle, Ch. Düllmann, W. Hartmann, A. Hübner, E. Jäger, B. Kindler, B. Lommel,
M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, J. Steiner, GSI, Darmstadt, Germany
A. Türler, A. Yakushev, Institut für Radiochemie, Technische Universität München (TUM)
K. E. Gregorich, R. Sudowe, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (LBNL)

The **T**rans-**A**ctinide **S**eparator and **C**hemistry **A**pparatus **TASCA** is currently installed at cave X8 and is dedicated to investigate the chemical and physical properties of the heaviest elements. An overview of the current status is given in a separate report [1].

For the production of Rf and Db isotopes, cold fusion reactions can be applied using Ti-beams with Pb- or Bi targets, respectively. Low melting metals can be substituted by compounds for application in high intensity beams [2]. However, to produce longer-lived isotopes of neutron-rich heavier actinides and transactinides hot fusion reactions with actinide targets are required. Here, possible target materials range from Th up to Cm or heavier elements.

We combined the different methods and capabilities of the four target laboratories involved to solve the challenging task of developing appropriate backings and targets. For first tests, we kept the geometry of the existing target wheel of the nuclear chemistry experiments at GSI unchanged. As we plan to install thinner backings for TASCA – so far 15 to 20 μm thick Be foils were used - it is necessary to fix the backing on an adequate frame, as can be seen in Figure 1.

Al backings and Ti backings, supplied from different companies with different qualities, were produced by cold rolling. C backings were produced by resistance heating and applied without annealing. After two test beam times with ^{12}C beam (500 pA) and ^{40}Ar beam (800 pA), we now focus on 3 μm Ti or 35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ annealed C, alternatively, which will be tested with thermally evaporated UF_4 , a target material in the near future.

As the target laboratory at GSI is specialised in evaporation, sputtering, and rolling of stable elements up to natural uranium, the foils discussed above were prepared there. The other three laboratories have the expertise of handling highly radioactive materials including the chemical purification of target material and the recovery of rare target material from used targets. After the decision for the appropriate backing has been made, backing foils will be given to the target laboratory at the LMU, where radioactive targets (Ra, Ac, Th, U, Pu, Cm) can be prepared by microevaporation. The group at the TUM offers the analytical capabilities to measure concentra-

tions of actinide elements in solution (also Pu, Cm). For the nuclear chemistry experiments at GSI the radioactive actinide targets are prepared by electrochemical deposition at UMZ.

The search for optimal conditions for the electrochemical deposition of U (as uranyl nitrate) from organic solution by molecular plating on thin Al- and Ti-backing foils is currently going on at LBNL and UMZ [3]. Figure 1 shows a picture of a 265 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^{238}U -layer produced by molecular plating on a 25 μm thick Al-backing [3]. Target performance - when exposed to an ion beam - has not been tested yet. At UMZ a new electrochemical cell for improved deposition yield and uniformity of the target layer is under construction based on the design and the experience obtained at RIKEN [4]. Furthermore, optical microscopy, electron microscopy, and energy dispersive x-ray analysis are used for monitoring target thickness, chemical purity and homogeneity of the target surface. UMZ is testing a commercially available autoradiographic imager (Packard Instant Imager).



Figure 1: ^{238}U -target (265 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) produced by molecular plating of uranyl-nitrate from isobutanol solution.

A new target station for TASCA is currently developed at GSI. This device is designed so that it can be used with the existing rotating actinide target wheel from GSI and with the new rotating target wheel system that is presently under development at LBNL for the Berkeley Gas-filled Separator (BGS), as well.

All contributions to the TASCA Working Group meetings and Workshops are accessible via www-w2k.gsi.de/tasca.

References

- [1] M. Schädel et al., this report
- [2] B. Kindler et al., accepted for NIM A
- [3] D. Liebe et al., this report
- [4] H. Haba, TASCA 05, Oslo, 2005;
http://www-w2k.gsi.de/tasca05/images/contributions/TASCA05_Haba.pdf

Molecular plating of uranium on thin aluminum backings*

D. Liebe¹, K. Eberhardt¹, W. Hartmann², A. Hübner², B. Kindler²,
J.V. Kratz¹, B. Lommel², J. Steiner², P. Thörle¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz (UMZ), Germany

²Gesellschaft für Schwerionenforschung, GSI, Darmstadt, Germany

Molecular plating is widely used for the deposition of lanthanide and actinide compounds on thin metallic backing foils [1]. At GSI and UMZ, this method has been previously applied on Ti or Be foils. Within the requirements of the TASC-Project (TransActinide Separator and Chemistry Apparatus) very thin foils of Al (2-10µm) as backing material have been proposed [2].

The general usability of very thin Al was investigated by a test series with Gd and U. For these tests, plating conditions were adopted unchanged from previous practices [3]. Although Al foils of less than 10µm in thickness are difficult to manage, they show no significant disadvantages compared to Ti or Be with molecular plating.

2-Propanol (isopropanol) as organic solvent has previously been used for the preparation of actinide targets on Ti and Be backings. But on Al, the stability of the U layer is not acceptable. The surface of most of the targets looked scaly or cracked associated with irreproducible plating yields. In order to solve these problems, an alternative solvent, 2-Methyl-1-Propanol (isobutanol) was tested. Table 1 compares the plating condition of the previously used isopropanol and the newly tested conditions applying isobutanol.

Table 1: Plating conditions for isopropanol and isobutanol (U on Al-Backing)

Solvent	Voltage [V]	Current [mA]	Plating time [h]	Thickn. [µg/cm ²]
Iso-propanol	100-1200 stepwise	0.5-3.0	1	390 [#]
Iso-butanol	150 V	0.01-0.5	4 - 5	650 ^{##}

The hygroscopic character of isopropanol might have been the reason for the poor surface quality since the plating solution as always been exposed to air for a couple of hours prior to the plating. The content of water may cause the relative high current and, thus, it possibly effects the formation of obstructing hydroxides at the surface of the backing foil. Isobutanol, which is also used by the target laboratory of the Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL, is less polar and therefore poorly water-soluble [4]. During numerous experiments, the plating conditions were adjusted to a lower voltage resulting in a longer plating time as shown in Table 1. With isobutanol, the coating looks more homogenous without visible cracks.

* F+E Vertrag Mz/JVK Entwicklung und Herstellung von Transuran- u. sonstigen radioaktiven Targets

corresponds to 74% at an intake of 500µg U/cm²

corresponds to 65% at an intake of 1000µg U/cm²

That has been approved with 25µm as well as 10µm Al backings. Fig 1 shows a light optical micrograph of an U-target, as usually prepared for the existing rotating actinide target wheel assembly at GSI.

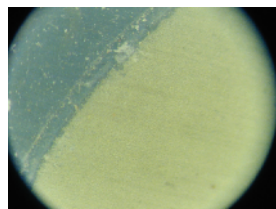


Fig 1: Uranium on Al Backing (25µm), plated from isobutanol within 3 h, Voltage 150 V

Furthermore, for U, a time dependence of the depositions yield has been determined. So far, a maximum yield at about 60 - 65 % is reached at a plating time of 5 h, as shown in Fig 2. In future investigations, the work will also focus on an increase of deposition yield to 75 % or more as achieved with isopropanol.

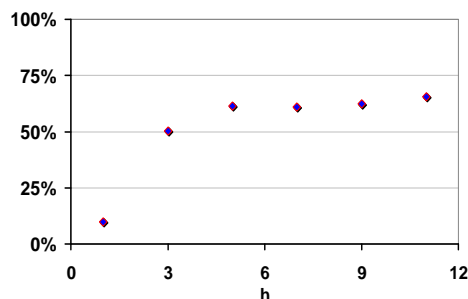


Fig 2: Time dependence of deposition yield at molecular plating of U on 25µm Al backing (from isobutanol with 150 V)

Next we plan to apply these conditions to other elements, especially various lanthanides. Also, the use of autoradiography [5] and REM/EDX will be further investigated to monitor target thickness, homogeneity and surface layer composition, respectively.

References

- [1] W. Parker, R.Falk, Nucl. Instr and Meth 16 (1962), 355
- [2] M. Schädel et al., contribution to this report
- [3] D.Liebe, P. Thörle, J.V. Kratz "Further investigations on target preparation for heavy element studies", Annual report 2004, Institut f. Kernchemie, Universität Mainz, 2005
- [4] P.M. Zielinsky, K. E. Gregorich, R. Sudowe, private communication at LBNL, Berkeley, March 2005
- [5] K. Eberhardt et al., contribution to this report

Autoradiographic Imaging of Uranium Targets

D. Liebe¹, K. Eberhardt¹, W. Hartmann², A. Hübner², B. Kindler², J.V. Kratz¹, B. Lommel², J. Steiner²

¹ Institut für Kernchemie, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, Germany

² Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) Darmstadt, Germany

Molecular plating is commonly used to prepare lanthanide and actinide targets. Subsequently to the plating procedure, the deposition yield is determined indirectly by analyzing the supernatant solution [1]. Alternatively, autoradiographic imaging offers the possibility to investigate the target surface itself, in order to obtain information about target thickness and homogeneity of the deposition layer. Autoradiographic imaging is a mapping of the radioactivity of a material, which is distributed over a certain area. The equipment used here is an InstantImager[®] by Packard Instrument Company with a rectangular detection area of 20 x 24 cm.

Determination of imager resolution

The spatial resolution given by the manufacturer is 0.5 mm for C-14 ($E_{\beta} = 0.2$ MeV) [2]. In previous tests, a resolution of about 1.5mm has been determined for Au-198 ($E_{\beta} = 1.0$ MeV, $E_{\gamma} = 412$ keV). A gold wire with a diameter of 25 μm was neutron activated and subsequently analyzed by the Imager[®]. For uranium, the resolution has been appointed recently to ≥ 2 mm. Here, 2 mm-spots of deposited uranyl nitrate were arranged regularly on a Plexiglas carrier with a defined distance of 4mm between each other, see Figure 1. After neutron activation, the images of the uranium spots almost merge into each other despite of their distance.

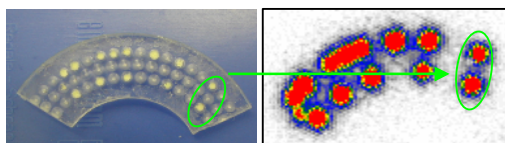


Figure 1: Sample carrier with uranyl nitrate and its autoradiographic image after irradiation. The framed uranyl nitrate spots have a distance of 4mm between each other.

Imaging of UF₄ - Targets

In Figures 2 and 3, the autoradiographic images of two UF₄-Targets are shown. These targets, which were made by vapor deposition at GSI, have a thickness of 350 $\mu\text{g U/cm}^2$ on a carbon backing with an total area of 31,7cm². They are additionally covered by a 10 $\mu\text{g/cm}^2$ carbon layer. The lower target (B) has already been irradiated by a Ca-48 beam at GSI, the upper one (A) has not been irradiated. To obtain comparable results, both targets were measured simultaneously for 18h. Generally,

from these images, one can conclude that the target material is distributed over the whole area with a maximum in the centerline. The irradiated target shows a loss in total counts of about 10% compared to the non-irradiated one. To judge if this loss is due to the interaction with the ion beam [3], one has to check for possible shifts in the detection efficiency over the entire detection area. Corresponding studies with uranium targets (UF₄ on Al, also made at GSI by vapor deposition) used as standard samples are currently performed.

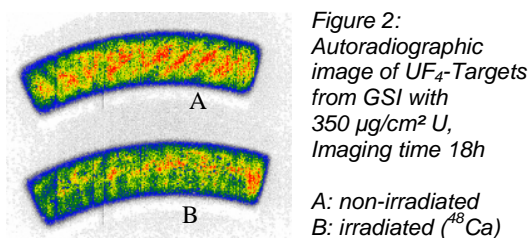


Figure 2: Autoradiographic image of UF₄-Targets from GSI with 350 $\mu\text{g/cm}^2$ U, Imaging time 18h

A: non-irradiated
B: irradiated (⁴⁸Ca)

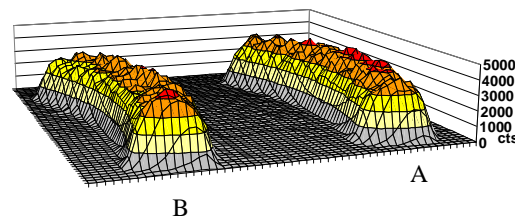


Figure 3: 3-D diagram of the Targets from Figure 2
Target area is 31.7cm².

A (non-irradiated): 1,557,371 tot. gross cts.

B (irradiated by ⁴⁸Ca): 1,472,885 tot. gross cts.

Basically, autoradiographic imaging with the InstantImager[®] is helpful to obtain general information about target surface by using uranium as target material. For quantitative information about target homogeneity and thickness a higher resolution is preferable.

References

- [1] D.Liebe, P. Thörle, J.V. Kratz "Further investigations on target preparation for heavy element studies", Annual report 2004, Institut f. Kernchemie, Universität Mainz, (2005)
- [2] Packard Instrument Co. Inc., Reference Manual, Public. No. 169-4106 Rev.H, R15 (1996)
- [3] TASCA Targetgroup Meeting GSI, 25.July 2005, www-w2k.gsi.de/tasca

Elektrodeposition von Pt als Homologem von Darmstadtium

H. Hummrich, N. L. Banik, M. Breckheimer, R. Buda, J.V. Kratz, D. Liebe, L. Niewisch, N. Wiehl
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany
 W. Brüche, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, GSI, Darmstadt, Germany

Am Beschleuniger erzeugte, kurzlebige Pb-Isotope konnten erfolgreich elektrochemisch auf ein palladiertes Nickelband abgeschieden und anschließend α -spektrometrisch nachgewiesen werden [1]. Im Rahmen der Chemie der schwersten Elemente ist neben Pb (Homologes von Element 114) auch das Studium von Pt (Homologes von Ds, Element 110) interessant.

Am TRIGA-Reaktor Mainz wurde ^{197}Pt durch Neutronenaktivierung von metallischem Pt hergestellt. Das Pt wurde in Königswasser gelöst und so verdünnt, dass eine Lösung der Konzentration $5 \cdot 10^{-6}$ M in 0,1 M HCl resultierte. Mit je 1 ml dieser Lösung wurden Abscheidungsversuche an Ni-Elektroden bei einem Potential von -500 mV (vs. Ag/AgCl) durchgeführt.

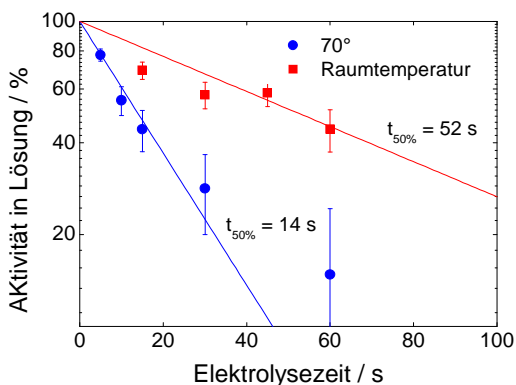


Abb. 1: Geschwindigkeit der Abscheidung von ^{197}Pt an Ni aus 0,1 M HCl bei einem Potential von -500 mV (vs. Ag/AgCl)

Abb. 1 zeigt die noch in Lösung verbleibende Aktivität als Funktion der Elektrolysedauer. Der $t_{50\%}$ -Wert gibt die Zeit bis zur Abscheidung der Hälfte der vorhandenen Aktivität an, er beträgt bei Raumtemperatur 52 s und bei 70 °C 14 s.

Bei einer Strahlzeit am UNILAC-Beschleuniger der GSI wurden in der Reaktion von ^{40}Ar mit natürlichem Nd die kurzlebigen Pt-Isotope ^{178}Pt ($t_{1/2} = 21$ s), ^{179}Pt ($t_{1/2} = 21$ s) und ^{180}Pt ($t_{1/2} = 52$ s) hergestellt. Das α -Spektrum ist in Abb. 2 dargestellt. Die α -Energien von ^{179}Pt (5,17 MeV) und ^{180}Pt (5,16 MeV) liegen sehr nahe beieinander und können nicht aufgelöst werden. In einem bereits zur Untersuchung von Pb-Isotopen verwendeten Experimentaufbau [2] wurden die Isotope aus der Gasphase über das ALOHA-System in die wässrige Phase (0,1 M HCl) überführt und mit

einer HPLC-Pumpe zur Elektrolysezelle transferiert. Unter kontinuierlicher Aktivitätszufuhr wurde eine 3-minütige Elektrodeposition bei -500 mV und 70 °C auf Ni-Elektroden durchgeführt. In dieser Zeit stellte sich für ^{178}Pt ein radioaktives Gleichgewicht ein.

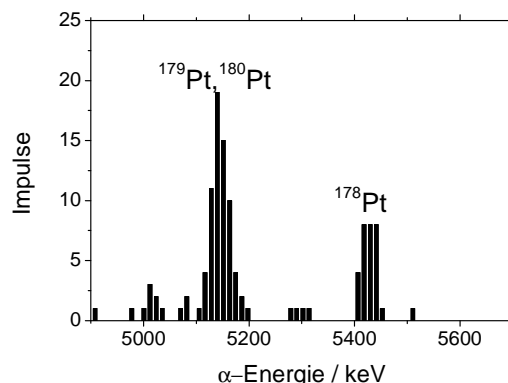


Abb. 2: α -Spektrum der über die Kernreaktion von ^{40}Ar mit natürlichem Nd erzeugten Pt-Isotope

Aus der auf den Elektroden abgeschiedenen Aktivität und einem 100 %-Wert der Aktivität, der durch Sammeln des Gasjets auf ein Polycarbonatfilter mit 0,1 μm Porenweite erhalten wurde, ergibt sich eine maximal abscheidbare Aktivität A_{max} . Dieser Wert hängt nur von der Halbwertszeit bzw. Zerfallskonstante λ des abgeschiedenen Isotops und der Geschwindigkeit der Abscheidung ab. Mit bekanntem λ und dem gemessenen Wert für A_{max} kann $t_{50\%}$ über

$$t_{50\%} = \frac{\ln 2}{\frac{\lambda}{1-A_{\text{max}}} - \lambda}$$

berechnet werden. Für einen maximal abscheidbaren Anteil von 42 ± 8 % für ^{178}Pt ergibt sich ein $t_{50\%}$ -Wert von $29,1_{-8,3}^{+12,4}$ s. Da im Vergleich zum zuerst beschriebenen Experiment ein zusätzliches Volumen von ca. 200 μl für die Überführung der Aktivität in die Elektrolysezelle nötig ist, ist $t_{50\%}$ hier höher.

Die Ergebnisse zeigen, dass elektrochemische Methoden auch für die Untersuchung von Ds geeignet sein könnten.

Literatur

- [1] H. Hummrich et al., dieser Jahresbericht
- [2] H. Hummrich et al., Jahresbericht 2004, A2

Electrochemical Deposition of Short-lived Pb Isotopes on a Pd Coated Ni Tape

H. Hummrich, N. L. Banik, M. Breckheimer, R. Buda, J.V. Kratz, D. Liebe, L. Niewisch, N. Wiehl
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany
 W. Brüchle, E. Jäger, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, GSI, Darmstadt, Germany

The coupling of the ALOHA system to an electrolytic cell was successfully used to transfer Pb recoil nuclei from a ^{219}Rn emanation source into the liquid phase with subsequent electrodeposition on Pd electrodes [1].

So far, the transport of the electrodes from the electrolytic cell to the α -detector was performed manually. However, in an experiment with superheavy elements, an automated transport is necessary, preferably by using a metal tape as the electrode. For the deposition of Pb as the homolog of element 114, the electrode material of choice is Pd [1], but the production of several meters of Pd tape is too expensive. As a cheap and withstanding material, Ni tape is available, but the deposition of Pb on Ni was found to be slow and reversible. To combine the advantages of both materials, Pd was deposited onto a Ni tape (2 cm x 500 cm x 100 μm), which was wound onto a PE holder to ensure complete contact with the solution. The deposition was carried out in 1.5 L of 0.1 M HCl containing 50 mg/L Pd at -1000 mV vs. Ag/AgCl for 15 min. As counter electrode, a Pt gauze was used.

An electrolytic cell for electrodeposition experiments with tape shaped electrodes was constructed. The metal tape was sealed with two FEP coated o-rings to prevent the liquid from entering the detector system and to ensure a low frictional resistance for a smooth tape transport. A high volume magnetic stir bar was used for agitating the electrolyte. The α -detector system consisted of three PIN diodes, with (1 x 2) cm active surface, each. The detectors were mounted at 5 cm distance in an Al-case and were kept under He (see Fig.1).

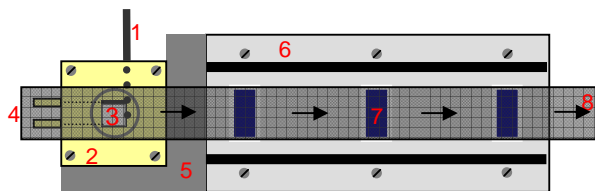


Fig. 1: Schematic of the electrolytic cell with the α -detection system for electrodeposition and detection of accelerator produced short lived isotopes. 1 Ag/AgCl reference electrode, 2 electrolytic cell with o-rings, 3 high volume magnetic stir bar, 4 electrolyte in- and outlet, 5 spacer, 6 Al-case for detector system, 7 (1 x 2) cm PIN diodes, 8 Pd coated Ni-tape, arrows: stepping direction

The α emitting ^{188}Pb ($t_{1/2} = 25.5$ s) was produced in the reaction $^{152}\text{Gd} (^{40}\text{Ar}, 4n)$. A ^{152}Gd (30% enrichment) target with a thickness of 300 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ on 15 μm Be backing was used. The recoil nuclei were swept out of the recoil chamber by a He/KCl cluster gas-jet at a flow rate of 1.5 L/min and transported through a PE capillary to the ALOHA device. To determine the overall deposition

yield for ^{188}Pb , the activity was impacted for 3 min on a Kel-F disc. At this collection time, the activity of ^{188}Pb was nearly in radioactive equilibrium.

After impactation, the disc was switched to the dissolution position and the activity was transferred to the electrolytic cell by continuous cyclic pumping of the electrolyte (0.1 M HCl, T = 65°C).

The rest potential of the Ni(Pd) tape was -250 mV vs. Ag/AgCl. At this potential, Pb deposits spontaneously, so no external potential had to be applied.

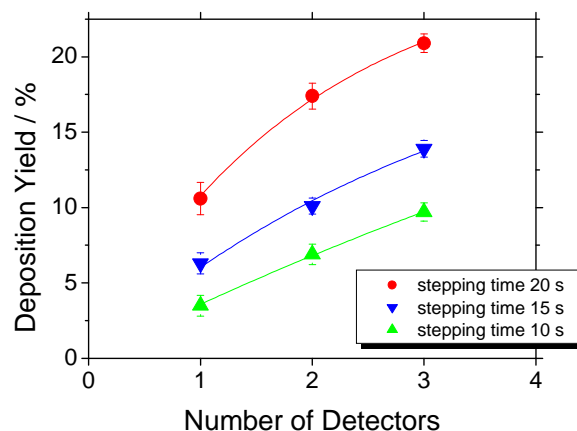


Fig. 2: Deposition yield vs. the number of detectors for various stepping times of the Pd coated Ni tape

The tape was stepped in intervals of 10, 15, and 20 s for several minutes. The deposition yield was calculated by comparing the count rates for each detector with a direct catch on a 0.1 μm nucleopore filter. A maximum deposition yield of 21 % was achieved for a stepping time of 20 s (see Fig. 2).

In this set-up, only three detectors were used. Especially for fast stepping times a big amount of activity was stepped out of the detection system. In a superheavy element experiment, up to 20 α detectors will be available. The yield may be increased significantly by using a pump system with a lower dead volume (now 250 μl) and a higher electrode surface. The latter can be achieved by using two tapes.

After improving the overall yield, the proposed set-up may be successfully used in aqueous chemistry with element 114. Experiments with homologs suggest, that also the electrochemical deposition of element 108 - 111, 113, 115, and 116 should be possible.

References

- [1] Hummrich et al., *GSI Scientific Report 2004*, p. 189

Separation of Tc from fission products with the extraction system MicroSISAK

K. Eberhardt¹, B. Horn², H. Hummrich¹, J.V. Kratz¹, P. Löb², L. Niewisch¹, G. Skarnemark³
¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ² Institut für Mikrotechnik Mainz, D-55133 Mainz; ³ Chalmers University of Technology, S-41296 Göteborg, Sweden;

MicroSISAK is a miniaturized apparatus developed for performing fast and continuous liquid-liquid separations on a μl -scale, e.g., for chemical studies of the heaviest elements or for process studies with new types of ligands that are only available in very small amounts. The main components are: (i) an inlet with inter-digital channels for intense mixing of the phases [1]. The mixture is subsequently fed into (ii) a filter unit with a teflon membrane (0.5 μm pore size) for phase separation [2]. The inner volume of these units is in the order a few mm^3 . All parts are made of Ti and mounted into a Ti-housing. Previously, this set-up has been applied for off-line extractions of Gd, Hf, and Tc [2].

Recently, it could be demonstrated that Tc can be separated from a fission product mixture [3]. For this, a ^{235}U -target covered with a 15 μm thin Al-foil has been installed in one of the beam ports of the research reactor TRIGA Mainz. Using a gas-jet system, the fission products, attached to KCl-aerosol particles, were transported to the Automated Liquid Online Heavy Element Apparatus ALOHA. Here, the aerosol particles are deposited on a Ta-disc. After a certain collection time the deposit is dissolved with 0.1 M H_2SO_4 containing 0.05 M KBrO_3 and subsequently pumped into MicroSISAK (see figure 1). In the mixer unit the aqueous phase is contacted with 10^{-4} M tetraphenylarsonium-chloride (TPAC) dissolved in CHCl_3 for selective separation of Tc(VII).

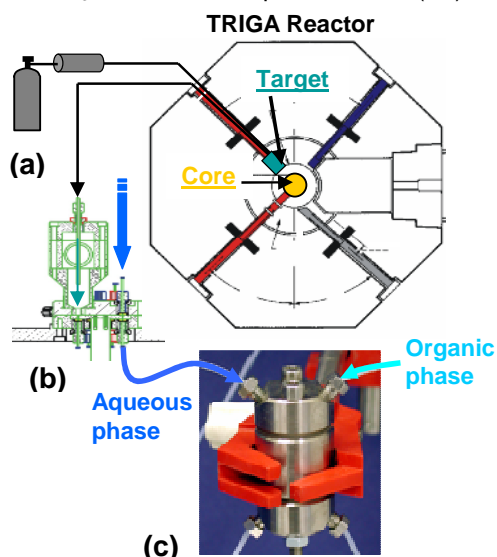


Figure 1: Set-up for the separation of Tc from fission products: (a) Gas-jet system. (b) ALOHA, (c) MicroSISAK housing (see text for details). The arrows indicate the inlet of the two phases.

Aliquots of the outgoing phases were collected and the extraction yield for Tc was concluded from a simultaneous measurement of the 18 $\text{min}^{-104}\text{Tc}$ -activity (358 keV, 531 keV) in both phases with two detectors. Two different types of mixing units have been used (see table 1).

Table 1: Configuration of the mixer units as used for the separation of Tc with MicroSISAK. Shown on the right a microscopic picture of a mixer unit (type A).

Type	Channels	Width
A	2x15	30 μm
B	2+1	30 μm

Figure 2 comprises the results for the extraction of Tc for different flow rates of the aqueous and the organic phases, respectively. For efficient extraction a surplus of organic phase improves the extraction yield significantly (blue curve/mixer B). With increasing total flow rates phase separation becomes more and more inefficient and thus the extraction yield is decreasing (red curve/mixer A). The relatively low extraction yield of the batch experiments indicate incomplete formation of Tc(VII) in the aqueous phase.

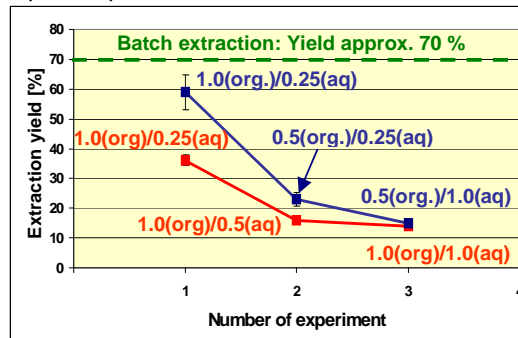


Figure 2: Extraction of Tc(VII) into TPAC/ CHCl_3 with MicroSISAK. The red curve corresponds to configuration A, the blue one to mixer type B. The numbers indicate the flow rate [ml/min] of the two phases (org/aq).

A new version of MicroSISAK with up to 3 subsequent separation units is currently under development at the Institut für Mikrotechnik, Mainz.

References

- [1] W. Ehrfeld et al., Microreactors, Wiley-VCH Weinheim (2000).
- [2] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie Annual Report, A5 (2004).
- [3] see: www.safe.uio.no/ESFCTE05/Talks/ESFCTF05_Eberhardt.ppt

Recoil detector system for the R3B setup

O.A. Kiselev, T. Aumann, W. Catford, M. Chartier, P. Egelhof, H. Emling, M. Freer, J.V. Kratz, M. Labiche, R. Lemmon, T. Nilsson, G. Nyman, G. Schrieder, H. Simon, A. Shrivastava, M. Stanoiu, K. Sümmerer for the R3B Collaboration

A new universal setup with high efficiency, acceptance, and resolution for kinematically complete measurements of reactions with high-energy radioactive beams is planned to be installed at the focal plane of the high-energy branch of the Super-FRS at FAIR. The experimental configuration is based on a concept similar to the existing LAND setup introducing substantial improvement with respect to resolution and an extended detection scheme including a detector system for light (target-like) recoil particles in coincidence with the heavy fragments, neutrons and protons. The experimental setup is aiming at utilizing a wide variety of scattering experiments. Among them are light-ion (in)elastic and quasi-free scattering in inverse kinematics. The combination of the detection of fragments in forward direction with the target-recoil detection allows for the first time a kinematical complete measurement of, e.g., quasi-free nucleon knockout reactions.

The recoil particle detector provides precise tracking, vertex determination, energy and multiplicity measurement with high efficiency and acceptance. A general overview of the light ion detector has been given in the R3B Letter of Intent [1] and the Technical Proposal [2]. A thick liquid hydrogen target ($\sim 200 \text{ mg/cm}^2$ or $\sim 3 \text{ cm}$) will be used to reach the required luminosity for the radioactive beams. The use of an extended target requires the determination of the interaction vertex with a precision of 1-2 mm. This corresponds to an effective target thickness below 20 mg/cm^2 thus making possible a precise correction for the energy loss of the fragments in the target.

The barrel-like tracking system consists of two layers of position sensitive detectors placed into a vacuum chamber in order to minimize multiple scattering. The whole tracking system will be placed inside the gamma-ray calorimeter. The calorimeter will cover approximately 75% of the total solid angle with an opening in the backward hemisphere. This space free of the detectors will be used by the infrastructure of the liquid hydrogen target and the electronics of the tracker detectors. Study of knockout reactions and quasi-free scattering in inverse kinematics requires detection of recoils with energies in the range of 50 - 300 MeV, which corresponds to an angular range of 20° to 70° for an incident energy of 700 MeV/u. Extensive simulations using the GEANT4 package have been done in order to optimize the system performance. The first preliminary results show that the first layer of the barrel should be as thin as possible to reduce multiple scattering of the recoils, while the second layer can be 300 - 400 μm thick. The noise of the readout electronics and the small energy deposition of the fast particles, especially protons, limit the minimum thickness of the Si detectors; a reasonable thick-

ness of the first layer is $\sim 100 \mu\text{m}$. A strip pitch size on both sides of 100 μm is needed to obtain the required angular resolution of a few mrad.

Silicon microstrip detector have been developed in collaboration with the University of Geneva, Switzerland. The compact modules consist of double sided sensors mounted together with the readout electronics. The modules will serve as the prototypes of the recoil proton detectors for the R3B setup and will be used at the same time for experiments with the existing LAND reaction setup at Cave C. They will be installed into the target section for precise coordinate and ΔE measurements; the total energy of the recoils will be measured with the surrounding NaI Crystal ball. The suggested prototypes will be able to detect many particles at the same time due to their granularity and individual-strip readout. Each sensor has a size of $72 \times 41 \text{ mm}^2$, a thickness of 300 μm and a 110 μm readout pitch.

The detector prototypes have been tested with a β -source and cosmic rays. A good signal-to-noise ratio was observed even for very low energy deposit. Several detectors have been installed in a vacuum chamber and were tested using a ^{12}C beam at 350 MeV/u in November 2005 at the FRS. The beam has been fragmented in a thick target to check the Z separation of the detectors. An example of the measurements with a secondary ^8B beam is shown in a Fig.1 (the energy spread of the beam is not corrected for). The

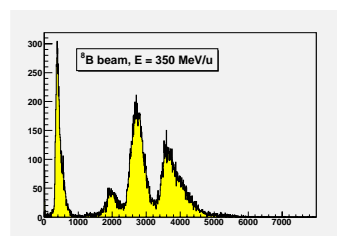


Figure 1: Z separation of Si microstrip detectors obtained with a secondary ^8B beam, X-axis represents an energy loss in Si detector in arbitrary units.

preliminary results show very good beam profiles, a small noise level and a good energy loss measurement. The detectors will be used to detect recoiling protons in scattering experiments with the LAND setup in 2006 and 2007. This work is partially supported through EURONS (EC contract Nr. 506065), BMBF contract 06MZ174 and HGF Virtual Institute VH-VI-061 (VISTARS).

References

- [1] <http://www-land.gsi.de/r3b/docu/R3B-LoI.pdf>
- [2] <http://www-land.gsi.de/r3b/docu/R3B-TP-Dec05.pdf>

Simulations for the in-ring spectrometer of EXL

M. Mahjour-Shafiei¹, N. Kalantar-Nayestanaki², O. Kiselev^{3,4}, H. Weick⁵, and the EXL Collaboration
¹Tehran University, Iran; ²Kernfysisch Versneller Instituut, The Netherlands;

³Mainz University, Germany; ⁴PNPI, St. Petersburg, Russia; ⁵GSI, Darmstadt, Germany

The forward spectrometer of the EXL setup is meant to detect heavy projectile fragments emerging from the gas-jet target [1]. It consists of a cascade of magnetic lenses, which are part of NESR storage ring, and three position sensitive detectors. The first detector is placed at 2 meters away from the target, while the second and third ones are located before and after the third dipole, respectively; for more information see [1].

The simulations of the forward spectrometer are being performed using GEANT4 toolkit [2]. As the first step in the simulations, the geometry of the lenses was created. The interaction of the magnetic fields with charged fragments is described using transfer matrices. Simple implementation and saving CPU time were the main motivations to use transfer matrices instead of direct implementation of magnetic fields. One should note that obtaining the trajectory of projectiles by means of transfer matrices is fair if the life-time of the projectile is much longer than its time of flight inside the lenses.

Since this setup is designed to study exotic nuclei, which are not stable, the decay process was also needed to be included in the PhysicsList as well. The decay tables for ions needed for the description of the decay process were obtained from the decay data provided by GEANT4. Fortunately, these decay tables are written in an easy to understand format and can, consequently, be simply edited, if necessary.

Event generation is done by a FORTRAN-based code, called GENBOD [3]. It generates a multi-particle weighted event according to Lorentz-invariant Fermi phase space. The total center of mass energy as well as the number and masses of the outgoing particles are specified by the user. GENBOD then generates momentum vectors of the outgoing particles in the center of mass and gives the weight which must be associated with each event. The momenta of the particles in the exit channel were put in a ROOT tree [4]. In order to feed the events generated by the GENBOD to the simulations, a method capable of opening a ROOT-file and reading in events off a tree was added to the PrimaryGeneratorAction.

The data analysis part of the simulation was done by developing and adding a ROOT-based class to save the desired information, for instance the coordinates of fragments at the moment of impact on position-sensitive detectors, in a ROOT tree. The off-line analysis of these data can be done using ROOT software [4], interactively.

In order to compare the response of the spectrometer to light and heavy nuclei, elastically scattered ^{24}F (^{132}Sn) nuclei off a proton target with the incident beam energy of 783 MeV/u (796 MeV/u) were generated by GENBOD

and tracked in the simulations. As the simulations reveal, the outgoing ^{24}F reaches the first position-sensitive detector but hardly makes it to the second and third detectors. However, almost 20% of $^{132}\text{Sn}^{50+}$ can be detected by the third detector. This has simply to do with the fact that the recoil that ^{24}F receives in the scattering process is big enough to push the outgoing ^{24}F out of the ring before arriving at the second detector. This test implies that, contrary to heavy nuclei, light nuclei with different charge states cannot be distinguished using position sensitive detectors together with the magnetic elements. Moreover, for kinematic reconstruction of events for light nuclei one has to rely merely on information delivered by recoil detectors and there would be no information from the second and third detectors. A typical charge state separation for $^{132}\text{Sn}^{50+}$ and $^{132}\text{Sn}^{49+}$ ions is shown in figure 1. This work is partially supported by EURONS/EXL project.

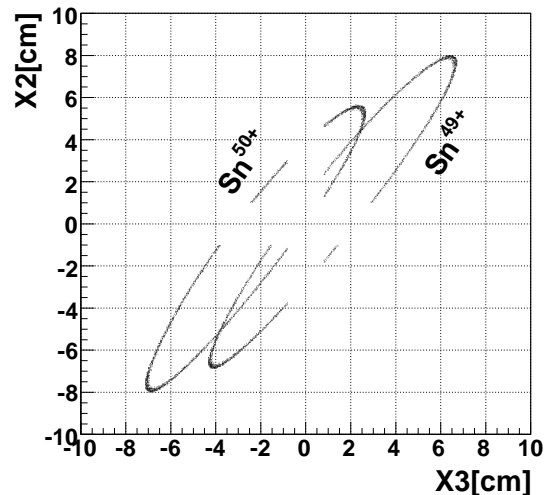


Figure 1: Separation of $^{132}\text{Sn}^{49+}$ and $^{132}\text{Sn}^{50+}$ obtained with the second and third tracking detectors. The openings in the elliptical-shape rings indicate the space that has to be free of matter for the circulating beam. The vertical (horizontal) axis is the x-coordinate of ion, in the reference plane, detected by the second (third) position sensitive detector.

References

- [1] EXL technical proposal; http://www-linux.gsi.de/wwwnusta/tech_report/05-exl.pdf
- [2] S. Agostinelli *et al.*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 506 (2003) 250; <http://geant4.web.cern.ch/geant4/>
- [3] F. James, Monte Carlo Phase Space, CERN 68-15 (1968).
- [4] <http://root.cern.ch/>

Investigation of the reaction $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ in the astrophysical interesting energy region*

Sascha Falahat[†] and Karl-Ludwig Kratz, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz,[‡]
 Joachim Görres, Edward J. Stech and Michael C. F. Wiescher
 University of Notre Dame, Department of Physics[§]
 Gottfried Münzenberg, Gesellschaft für Schwerionenforschung mbH,[¶]

The nuclear reaction $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ has been investigated in the astrophysical interesting energy region from $E_p = 600 \text{ keV}$ to $E_p = 1400 \text{ keV}$.

Furthermore several resonances of the reaction $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ have been measured in an energy range of $E_p = 400 \text{ keV}$ to $E_p = 1400 \text{ keV}$ to determine the calibration and efficiency of the detector setup.

The experiments and corresponding measurements have been performed at the Nuclear Structure Laboratory of the University of Notre Dame with the Van-de-Graaff accelerators KN and JN. Implanted or evaporated ^{20}Ne , respectively ^{27}Al beamstop targets have been bombarded with protons, and the induced reactions have been investigated. For the γ -spectroscopic measurements a Ge-detector and a pair of NaI-detectors have been used in 3 different setups.

The first setup included the positioning of the Ge-detector in an angle of 0° to the target. Here the Ge-detector and the target were surrounded completely by a pair of NaI-detectors.

For the second setup the NaI-detectors have been moved forward, so that the target was at the end of the NaI-detector annulus with the Ge-detectors positioned at 0° .

The difference between the second and the third setup is the mounting of a 45° target chamber and correspondingly the rotating of the Ge-detector.

For each setup, the NaI-detectors have been used as Veto-detectors to realize a cosmic background and a Compton continuum rejection.

To determine the setup with the best efficiency, several resonances of the reaction $^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$ have been measured and investigated.

Especially the behavior of the efficiency considering coincidence-summing has been taken into account.

Setup 1 has shown the best rejection while Setup 3 had the highest yields and was therefore chosen to measure the reaction $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$.

In our measurements, the resonance strength $\omega\gamma$ for the $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ resonance at $E_p = 1169 \text{ keV}$ could be determined to a value of :

$$\omega\gamma = 1,12 \pm 0,02 \text{ eV}$$

Tanner et al. [1] report a value of $\omega\gamma = 1,13 \pm 0,07 \text{ eV}$ while E.Stech [3] published a value of $\omega\gamma = 1,17 \pm 0,06 \text{ eV}$.

* Work supported by HGF Virtuelles Institut für Struktur der Kerne und Nukleare Astrophysik (VISTARS) and the Joint Institute for Nuclear Astrophysics (JINA)

[†] falahat@uni-mainz.de

[‡] Fritz-Strassmann Weg 2, 55128 Mainz, Germany

[§] ISNAP, 46556, Notre Dame, Indiana, USA

[¶] Planckstr. 1, 64291 Darmstadt, Germany

A measurement and correspondingly a detailed analysis of the direct capture reaction $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ below the $E_p = 1169 \text{ keV}$ resonance allowed a comparison of the obtained results for the cross section of the $DC \rightarrow 2425 \text{ keV}$ component with previous results. Figure 1 shows our results in comparison to the results of Rolfs et al. [2] and Stech [3].

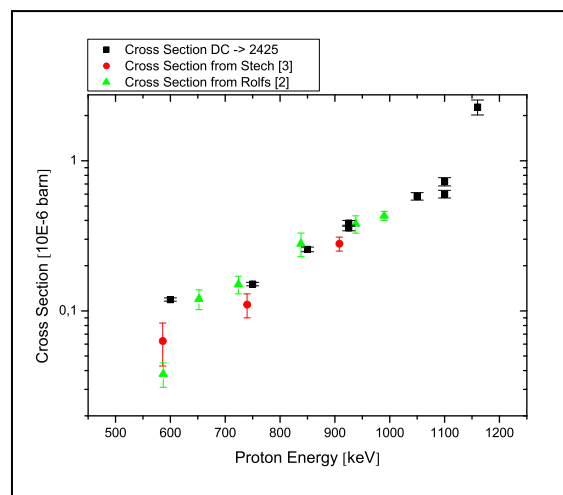


Figure 1: Comparison of the results from our experiments [4] and previous results [2], [3].

The results agree in their trend and partly in their absolute values. The detailed experimental procedures and analysis will be published in [4].

References

- [1] Tanner N., 1959, Physical Review, 114, p. 1060
- [2] Rolfs C.E., Rodney W.S., Shapiro M.H. and Winkler H., 1975, Nuclear Physics A, 241, p. 460
- [3] Stech E., Ph. D. Dissertation, The Astrophysical Impact of the $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ Reaction, University of Notre Dame, USA
- [4] Falahat S., Diploma Thesis, Untersuchung der Kernreaktion $^{20}\text{Ne}(p, \gamma)^{21}\text{Na}$ im astrophysikalisch interessanten Energiebereich, 2006, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Fachbereich Physik; to be published

β -decay properties of nuclei in the region around ^{132}Sn

R. Kessler¹, K.-L. Kratz¹, J. Pereira², H. Schatz²

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;

² NSCL, Michigan State University, East Lansing, USA.

About half of the elements heavier than iron have their origin in the rapid neutron capture process (r-process). To date, both the astrophysical scenarios as well as the precise r-process “boulevard” are not known for certain. The required conditions for the creation of the r-process isotopes depend – among other parameters – also on nuclear-physics properties of many extremely neutron-rich nuclei, from which so far about 50 have been investigated experimentally, mainly by the Mainz group.

In order to further improve the understanding of the r-process, it is necessary to know, for example, the β -decay half-lives and neutron emission probabilities (P_n) of additional nuclei in the r-process path. Since the abundance pattern is strongly depending on the properties of the “waiting-point” nuclei, there is a special interest in the region around ^{132}Sn with respect to the formation of the A=130 r-abundance peak.

Furthermore, experimental data in this region yield information about nuclear-structure effects far off stability such as the possible erosion of the classical N=82 neutron shell gap.

For this purpose, an experiment has been performed at GSI six years ago to measure $T_{1/2}$ and P_n values of nuclei in the region “north east” of ^{132}Sn .

The experiment used a ^{238}U primary beam of 750 MeV/u impinging on a Pb target. Several so far unknown nuclei were produced via projectile fission.

After subsequent separation and identification, the fragments were implanted into four double-sided Silicon strip detectors allowing a correlation of the implantation and β -decay events.

The whole β -detector array was surrounded by

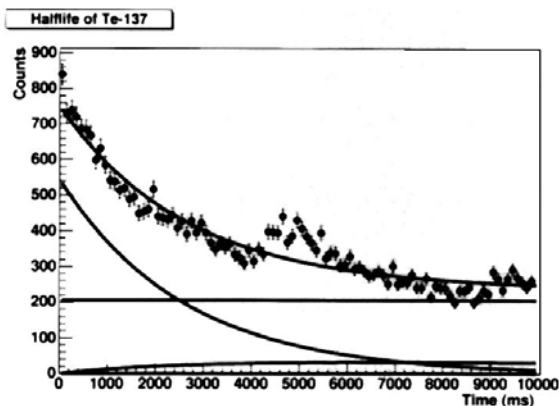


Figure 1: Decay curve of all data from isotope ^{137}Te .

the Mainz 4π neutron long counter in order to measure the β -delayed neutron emission. Initially, the data have been analyzed by fitting the decay curves of all events from one isotope. Assuming that the fit function consists of the contributions from the mother, the daughter, the granddaughter and a background component, the half-life of the mother nuclide was derived by minimizing the χ^2 .

Figure 1 shows a typical example of such a fit for the case of ^{137}Te , triggered on the corresponding implantation event. The bumps within the decay curve arise from the subsequent spill, i.e. the next package of ^{238}U ions from the primary beam produces an additional background component different positions. The result is an obviously wrong half-life of the respective isotope.

As an alternative way to analyze the data, the Maximum-Likelihood method was chosen. It is the mathematically correct method even in those cases, where the isotope of interest has been produced only with low statistics [1].

First results for the half-lives of some isotopes are presented in Table 1. These values are still preliminary.

Additional work has to be done to determine the half-lives of all measured isotopes, as well as the P_n values.

Table 1: Comparison of β -decay half-lives determined in experiment E040 with literature values [2].

Isotope	Known half-lives [ms]	Preliminary results of this work [ms]
^{133}Sn	1450 (30)	1568 (135)
^{135}Sn	450 (50)	485 (37)
^{137}Sb	>150 ns	390 (18)
^{138}Sb	>300 ns	296 (35)
^{138}Te	1400 (400)	1151 (28)
^{139}Te	>150 ns	598 (20)
^{140}Te	>150 ns	334 (14)
^{142}In	~200	222 (12)
^{143}In	>150 ns	130 (45)

References

- [1] R. Schneider, Dissertation, Uni München, 1996.
- [2] G. Audi et al., Nucl. Phys. A729 (2003), 3.

Need for consistency in nuclear physics input data for astrophysics

B. Pfeiffer and K.-L. Kratz, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Germany, HGF VISTARS
The ESR-FSR Collaboration, GSI, Darmstadt, Germany

The influence of nuclear data input on r-process calculations can best be studied within the “waiting-point” concept. The main nuclear physics input data are 1) the β -decay properties half-lives $T_{1/2}$ and β -delayed neutron emission probabilities P_n and 2) neutron separation energies S_n , which enter into the nuclear Saha equation [1]. The r-process involves very neutron-rich nuclei, for most of them only scarce or no experimental data are available. Hence, data from global mass models have to be applied.

Fig. 1 displays a comparison of mass excesses (m.e.) and

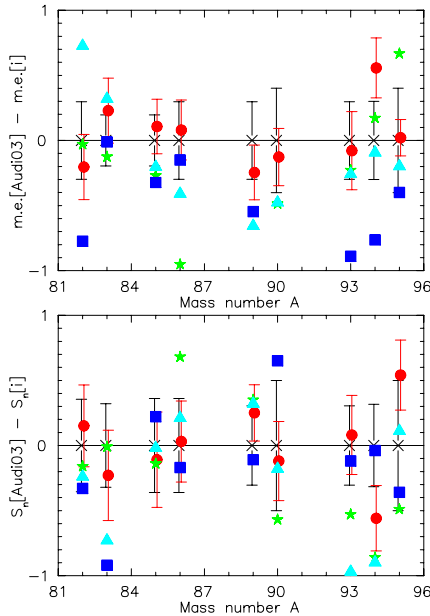


Figure 1: Experimental values from GSI [3] and predictions of mass models for mass excess (m.e.) and S_n of neutron-rich nuclei are compared to the evaluation of Audi et al. [2]. Crosses: [2], circles: [3], squares: ETFSI-Q [4], stars: FRDM [5], triangles: HFB-2 [6].

S_n derived from different mass models and experimental data for neutron-rich nuclei. The experimental values are either taken from the compilation of Audi et al. [2] or from the mass measurements at GSI [3]. The data display a considerable scatter. The influence on astrophysical calculations had been studied in Refs. [7, 8, 9]. Partly strong differences in calculated r-process abundances are observed, one example being the region $A=93$ and 94 . For neutron densities around 10^{20} cm^{-3} , the r-process path at $A=93$ is determined by the S_n of ^{93}Br , which derives from the difference between the mass excesses of ^{93}Br and ^{92}Br , respectively. These values are displayed Fig. 2.

Measurements and predictions for both values scatter by about 2 MeV, resulting in quite considerable differences for

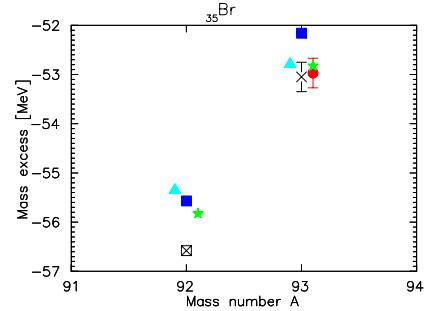


Figure 2: Measured and calculated mass excesses for ^{92}Br and ^{93}Br needed to calculate the S_n value of ^{93}Br . Same notation as for Fig. 1.

$S_n(^{93}\text{Br})$. Closer inspection reveals that the experimental mass excess for ^{92}Br is reported with good accuracy [2]), but all theoretical values are higher by about 1 MeV. In the case of ^{93}Br , no experimental value existed prior to the measurement at GSI. This value confirms the extrapolated value of Audi et al. [2]). Also the theoretical predictions are with the exception of the value from the ETFSI-Q model in accord with the measured value.

Unfortunately, the nuclide ^{92}Br could not be remeasured simultaneously with ^{93}Br at GSI. As can be seen e.g. in Fig. 2 of [9], direct mass measurements can differ considerably from former results obtained from Q_β measurements. The discrepancy between the experimental and theoretical values for the mass excess of $^{92}\text{Br}_{57}$ might be explained by the proximity to the semi-magic neutron number $N=56$, which poses serious problems to all global mass models.

This is a striking example for the old request to apply only internally consistent data in astrophysical calculations [1]. The mix of data of different origin can introduce spurious results, especially when quantities have to be calculated from several primary data as is the case for Q_β or S_n .

References

- [1] K.-L. Kratz et al., Ap. J. 403(1993) 216.
- [2] G. Audi et al., Nucl. Phys. A729 (2003) 3.
- [3] M. Matos, Ph.D. thesis, Giessen (2004).
- [4] J.M. Pearson et al., Phys. Lett. B387 (1996) 455.
- [5] P. Möller et al., ADNDT 66 (1997) 131.
- [6] S. Goriely et al., ADNDT 77 (2001) 311.
- [7] Scientific Report 2004, GSI, NUSTAR-E-27.
- [8] H. Geissel et al., in Structure, Astrophysics and Reactions - “FINUSTAR”, <http://de.arxiv.org/abs/nucl-ex/0510009/>
- [9] B. Pfeiffer, GSI-Report, in preparation <http://www.staff.uni-mainz.de/bpfeiffe/werk9t-d.pdf>

How peculiar is the ultra-meta-poor Halo star CS31082-001?

B. Pfeiffer and K.-L. Kratz, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Germany, HGF VISTARS

All elements heavier than Fe are synthesized by neutron-capture and subsequent β -decay, either by the s- or the r-process. The r-process involves extremely neutron-rich nuclei and lacks understanding of nuclear physics input as well of a common consensus on the astrophysical conditions. As huge neutron-fluxes are required, cataclysmic events such as Supernovae of type II or neutron-star mergers are discussed as sites of the r-process.

The recent discovery of the rare class of ultra-metal-poor (UMP) r-process element enriched Halo stars yielded a major step forward in the understanding of the r-process. These ancient stars were formed from the collaps of interstellar gas clouds which had been “contaminated” with heavy elements by only a few explosive events. The precursors had been massive stars with short lifetimes. Therefore, the elemental abundances in these stars originate only from the r-process. Until now, about half a dozen of these stars have been studied with high-resolution spectrometers.

Surprisingly, all of these stars display a common pattern of the abundance distribution for heavy elements ranging from Ba up to the Pt-Ir region, a pattern identical to the r-process residues in the Solar system. For $38 \leq Z \leq 47$, the UMP stars show underabundances compared to Solar, indicating to a 2nd weak r-process. An example is the star CS22892-052 [1, 2]. As had been shown in [3], also the abundances of the actinide element Th and the endpoint of the natural α -decay chains Pb can consistently be reproduced assuming an age of around 13 Ga (see Fig. 1).

Another UMP star, CS31082-001 [4, 5], shows two major differences. Compared to the rare-earth elements in the other stars, Th and U are overabundant by a factor 2.5. At the same time, the reported Pb abundance is far too low [6]. Some authors take these differences to question in principle the hypothesis that there exists one robust r-process mechanism, at least for elements beyond Ba (see, e.g. [7]).

The calculations in [3] were based on the site-independent “waiting-point” concept [8]. In this model, nuclear structure as well as astrophysical input parameters can be varied easily. The calculations applied a “classical” parameter set used for reproducing the abundances in UMP stars [1]. For CS22892-052, the abundances are obtained as a superposition of components with neutron-densities in the range 10^{23} to $3 \cdot 10^{27}$ cm⁻³. The enhanced abundances of the heaviest elements in CS31082-001 could be an indication to higher neutron fluxes. We performed calculations with densities in the range $3 \cdot 10^{23}$ to 10^{30} cm⁻³. As can be seen in Fig. 1, the observed abundances of elements with $Z \geq 56$ can be reproduced with one exception: Pb.

Therefore, one has to consider alternative explanations for the high Th and U contend. A possibility would be a later

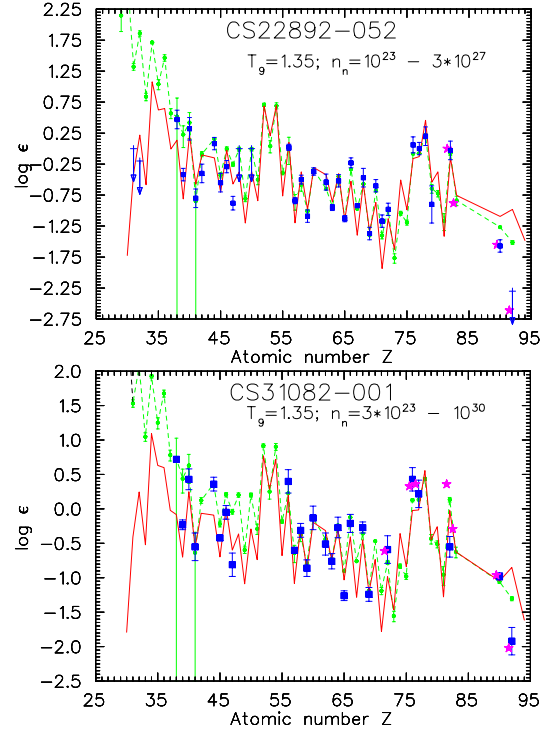


Figure 1: Observed neutron-capture elemental abundances (squares) in the UMP stars CS22892-052 (upper part) and CS31082-001 (lower part) compared to scaled $N_{r,\odot}$ values (dots) and the calculated r-abundance (full line). The calculated abundances for the actinides and the lead isotopes after 13 Ga are indicated by stars (from [3]).

transfer of r-process material from a more massive companion star with shorter lifetime. These additional actinoides would not yet have contributed to the Pb abundance. But there are no indications to a binary system.

Although this star rests peculiar, there is no need to question the general mechanism of a robust and unique r-process for elements above the 2nd abundance peak.

References

- [1] J.J. Cowan et al., ApJ 521 (1999) 194.
- [2] C. Sneden et al., ApJ 591 (2003) 936.
- [3] B. Pfeiffer and K.-L. Kratz, Ann. Rep. Kernchemie, Mainz, (2004) A17.
- [4] V. Hill et al., A & A 387 (2002) 560.
- [5] H. Schatz et al., ApJ 579 (2002) 626.
- [6] B. Plez et al., A & A 428 (2004) L9.
- [7] S. Goriely and M. Arnould, A & A 379 (2001) 1113.
- [8] K.-L. Kratz et al., Ap. J. 403 (1993) 216.

Investigation of possibly “new magic” numbers in $A \approx 110$ r-process nuclei *

F. Schertz [†], K.-L. Kratz, Institut für Kernchemie, Universität Mainz [‡], Germany
 H. Schatz, J. Pereira Conca,
 National Superconducting Cyclotron Laboratory, Michigan State University [#], U.S.A.
 G. Münzenberg, F. Montes, GSI, Darmstadt [§], Germany
 The 05028 Collaboration, NSCL, MSU, U.S.A

The experiment 05028 was carried out at the National Superconducting Cyclotron Laboratory (NSCL) at the Michigan State University to measure $T_{1/2}$ and P_n -values of very neutron-rich isotopes in the ^{110}Zr -region. The goal was to obtain input parameters for r-process-calculations as well as to discover possibly new nuclear-structure properties of exotic nuclei in the investigated mass-region.

Nuclei around ^{110}Zr , especially the less neutron-rich Zr-isotopes, show an unusually large number of shapes, excitation modes and (sub-)shell closures within a small mass range, e.g. the local spherical $vd_{5/2}$ sub-shell at $N=56$ and the sudden onset of deformation at $N=60$, studied mainly at small ISOL-facilities (see [1,2]). Some theoretical predictions far from stability indicate new magic numbers ($Z=40$, $N=70$) caused by a large energy gap between the $vh_{11/2}$ and the $vg_{7/2}$ -shell due to “quenching” of the classical $N=82$ -shell. Thus, ^{110}Zr would be much less deformed in the ground state than predicted by mass-models which do not consider shell-quenching. According to the QRPA-calculations of the Mainz-group (Nilsson-potential, pairing included via BCS, ground-state deformations of FRDM), the β -decay pattern of this nucleus would change drastically [3]. In the strongly deformed case, the decay feeds a multitude of narrow-spaced 1^+ -levels in the deformed daughter nucleus ^{110}Nb , resulting in $T_{1/2} \approx 88\text{ms}$ and $P_n \approx 8\%$. Assuming a strongly quenched $N=82$ shell for $Z=40$, the gross β -decay properties would be completely dominated by a single allowed transition to a 1^+ -state at about 1.13 MeV. As a result, the $T_{1/2}$ would become shorter by about a factor of six, while the P_n would be even smaller by a factor of 10. Those differences in both gross β -decay properties should be detectable, also for the less neutron-rich Zr-isotopes.

The idea of a local non-quadrupole deformation of the ground state was also suggested by assuming a tetrahedral shape symmetry around ^{110}Zr [4]. This theoretical approach leads to the same “magic numbers” for neutron-rich nuclei (amongst others $Z=40$, $N=70$) as the quenching of the $N=82$ -shell.

The investigated nuclei are also important for the understanding of the r-process. A doubly semi-magic, less deformed ^{110}Zr at $N=70$ would replace the classical $N=82$ neutron-magic isotope ^{122}Zr as a waiting-point. As a consequence, the r-process would enter the $N=82$ -shell at a higher Z than predicted by mass models which do not contain shell-quenching. This may explain the “trough”

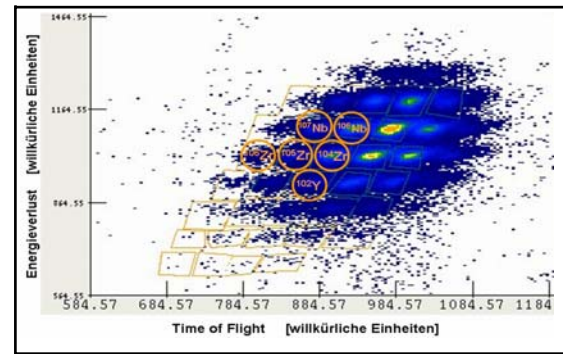


Figure 1: Particle-ID plot of 14 runs

prior the $A=130$ -peak in the r-process abundance pattern which is obtained in a number of r-process calculations.

To measure the gross β -decay properties of the nuclei in the ^{110}Zr -region, a 120 MeV/u ^{136}Xe -beam was fragmented by a 235 mg/cm² Be-target at the coupled cyclotron facility of the NSCL. The secondary beam was separated by the A1900 fragment-separator, enhanced by an achromatic Al-degrader in the intermediate focus of A1900 to increase the separation. A position-sensitive plastic scintillator also at the dispersive intermediate focus was used to measure the momentum of the particles. Each nucleus of the secondary beam was identified in flight by time-of-flight and energy-loss measurements together with the A1900 momentum measurement. The beam particles were implanted in the Beta Counting System (BCS) of the NSCL. In the double-sided Si strip detector (DSSD) of the BCS, time and position of each ion and of any following β -decay was detected. The BCS was surrounded by the Neutron Emission Ratio Observer (NERO) to detect β -delayed neutrons. In addition, three detectors of the Segmented Germanium Array (SeGA) as well as a single Ge-detector were used to detect γ -rays of not yet known μ s-isomers in the investigated mass-region.

The data analysis has just started; results will be presented in the future.

References

- [1] Proc. Int. Workshop on “Nuclear Structure in the Zr-region”, April 1988, Bad Honnef, Germany, Research Reports in Physics, Springer Verlag.
- [2] Proc. 6th Int. Conf. “Nuclei far from Stability”, July 1992, Bernkastel-Kues, Germany, Inst. Phys. Conf. Ser. 132 (1993).
- [3] B. Pfeiffer et al., Acta Phys. Polon. B27 (1996) 475.
- [4] N. Schunck, J. Dudek et al., Phys. Rev. C69 (2004) 061305.

*Work supported by Helmholtz Forschungsgruppe VISTARS and the Joint Institute for Nuclear Astrophysics

[†]scherrf@uni-mainz.de

[‡]Fritz-Strassmann Weg 2, 55128 Mainz, Germany

[#] NSCL, 1 Cyclotron, East Lansing, Michigan 48824-1321, USA

[§] Planckstrasse 1, 64291 Darmstadt, Germany

Determination of the neutron irradiation field at the research reactor TRIGA Mainz

G. Hampel¹, A. Lizón Aguilar¹, B. Wortmann²

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ² STEAG encotec GmbH Essen, Rüttenscheider Str. 1-3, D-45128 Essen

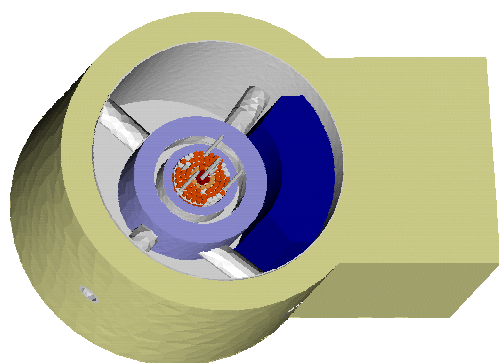
The thermal column of the research reactor TRIGA Mainz shall be reconstructed to allow the irradiation of an organ with thermal and epithermal neutrons to establish the Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) at the reactor facility [1].

The basic characteristics of the radiation field in the thermal column like beam geometry, neutron and gamma ray energies and angular distributions, neutron flux and absorbed gamma and neutron doses must be determined in a reproducible way. Therefore, calculations are carried out using the General Monte Carlo N-Particle Transport Code (MCNP, Version 5) as well as the transport code ATTILA.

Attila is a 3D multi-group Discrete Ordinate particle transport code which was first developed at Los Alamos National Laboratory (LANL). It is used for neutral, charged and coupled particle transport including the capability to calculate eigenvalues for critical systems. ATTILA is designed to solve the linearized Boltzmann transport equation for a variety of radiation transport applications as burn up, shielding, criticality, radiation protection and dosimetry, radiography and medical physics.

The reactor model has been developed using MCNP as well as ATTILA (Fig. 1). Results of simulations are shown in Fig. 2.

Fig. 1 Computational model of the TRIGA reactor in Mainz using the ATTILA program.



The calculations are validated measuring the neutron and gamma flux in the middle channel of the thermal column using gold activation foils and Thermolumineszenz dosimeter (TLD). Cadmium covered gold foils were used to separate the thermal and epithermal neutron flux. The irradiated foils were analysed using a standard high-purity germanium (HPGe)

gamma spectrometry system (Canberra/Genie™). The system efficiencies based on calibrations of the spectrometer using the PTB standards and a mixed calibration source. The comparison between the calculations and measurements in the thermal column are shown in Fig.3.

The Attila and MCNP program will be used for further simulations of the TRIGA Mainz to calculate the optimal irradiation geometry for the explantated organ and the estimations of the different BNCT dose compounds.

Fig. 2: Neutron flux distribution at a horizontal cross section in $n/(cm^2 s)$ of the TRIGA Mainz at a power of 100 kW calculated with ATTILA.

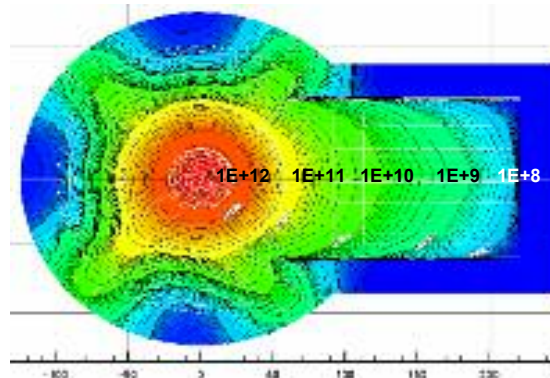
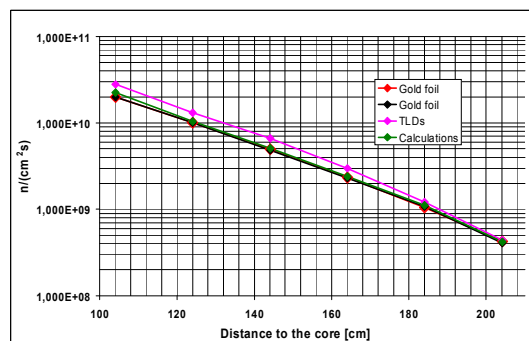


Fig. 3: Comparison between simulation and measurements using gold foils and TLD in the thermal column



References

- [1] T. Pinelli, et al. TAOOrMINA: From the First Idea to the Application to the Human Liver“, in: Research and Development in Neutron Capture Therapy. Proceedings of the 10th International Congress on Neutron Capture Therapy, Monduzzi editore, Bologna pp. 1065-1072 (2002)
- [2] MCNP – A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5, Los Alamos National Laboratory, (2003)
- [3] ATTILA – 3D multi-group Sn particle transport code, Version 6, Transpire, Inc. (2005)

Photon dose measurements with Thermoluminescence Detectors in mixed neutron-gamma radiation fields at the research reactor TRIGA Mainz

C.Krey¹, B.Burgkhardt¹, A.Lizon Aguilar², G.Hampel²

¹ Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Hauptabteilung Sicherheit, D- 76021 Karlsruhe, Germany;

² Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;

With respect to a future application in the boron neutron capture therapy (BNCT) the photon dose distributions have been measured in a phantom of a simple geometry and free in air in the thermal column of the TRIGA Mainz [1].

The estimation of the photon dose in this mixed neutron-gamma radiation field has been carried out using thermoluminescence detectors (TLD) made of CaF₂:Tm (TLD-300) and detector pairs of LiF:Mg,Ti materials with different ⁶Li concentrations and in different thicknesses. The thermal neutron response R_{th} of the detectors was measured at the Geesthacht Neutron Flux facility of PTB(GeNF) before [2,3].

The TLD-300, which is not tissue equivalent, but shows a negligible R_{th} value, measures the most reliable photon dose, provided that Bi filters are used in the thermal column, the amount of low energetic photons is low and do not overestimate the TLD-300 read out. For pairs of tissue equivalent LiF-detectors, the estimated photon dose is in good agreement with that of TLD-300, only for detectors with natural ⁶Li concentration.

The other TLD types of LiF:Mg,Ti overestimate the photon dose in comparison to TLD-300. This is caused on the one hand by differences between the neutron spectra present at the TRIGA Mainz and at GeNF facility and on the other hand in the self absorption and the direction dependence of the detector response. The photon dose contributions are estimated with TLD-300 in roll axis and diagonal axis in phantom and free in air over the whole length of the central radiation channel of the thermal column for reactor power from 10 W to 100 kW. The ⁶Li detectors with a high R_{th} value are used here to measure the thermal neutron flux. Thin layer detectors (0,1 mm) are in good agreement to measurements with gold foils.

The photon background of the reactor depends on the reactor irradiations at the day before and will be taken into account for low reactor power.

In conclusion the results show, that TLD-300 as well as LiF pairs optimized in thickness and fraction of ⁶Li are able to estimate the photon dose component in the Bi shielded thermal column at TRIGA Mainz. Thin LiF detectors with a high fraction of ⁶Li could be used to measure the thermal neutron flux.

Fig. 1 Phantom and tubes for the irradiation of TLDs in the thermal column.

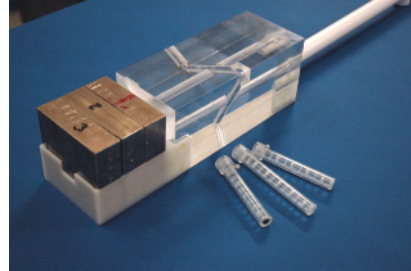


Fig. 2 Depth dose in phantom and free in air in the Thermal column at a reactor power of 100 W and with an irradiation time of 30 minutes

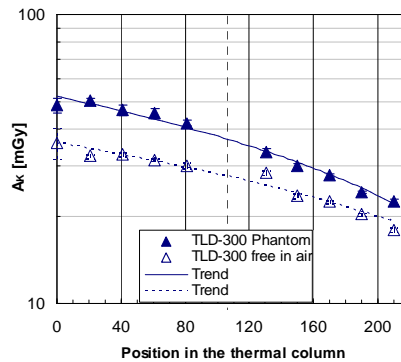
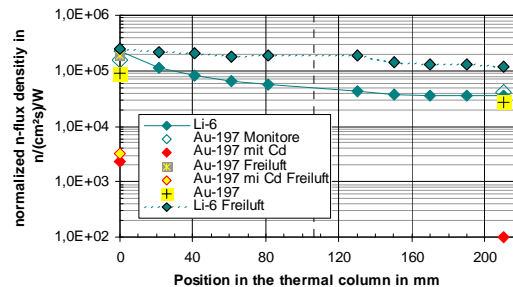


Fig. 3 Neutron Flux density measured with TLD 600 and gold foils in roll axis of the phantom and free in air normalized to the reactor power



References

- [1] Ch. Krey, Messung des Anteils der Energiedosis in Wasser durch Photonen mit TLD in Neutronenstrahlungsfeldern für die Bor-Neutroneneinfang-Therapie (BNCT), Diplomarbeit, September 2005
- [2] Burgkhardt, B., et al., Application of different TL-Detectors for the Photon Dosimetry in mixed Radiation Fields used for BNCT, RPD Proceedings of the 14th Solid State Dosimetry Conf., New Haven, June 2004
- [3] Ch. Krey, Kalibrierung verschiedener TLD-Arten in der Messgröße Energiedosis in Wasser durch Photonen, Studienarbeit II, Juli 2005.

Die UCN-Quelle am Forschungsreaktor TRIGA Mainz

I. Altarev¹, K. Eberhardt³, P. Eger¹, A. Frei¹, E. Gutmiedl¹, W. Heil², G. Hampel³, F. J. Hartmann¹, J.V. Kratz³, S. Paul¹, Yu. N. Pokotilovski⁴, W. Schmid¹, Y. Sobolev², D. Tortorella¹, N. Trautmann³, N. Wiehl³

¹ Technische Universität München, Physik Department E18, D-85748 Garching, Germany ;

² Institut für Physik, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ³ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ⁴ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

In ersten Testmessungen an dem im Jahr 2004 am Forschungsreaktor TRIGA Mainz installierten Testkryostaten [1] konnten zunächst keine ultrakalten Neutronen nachgewiesen werden. Bei diesem Kryostaten, der in das Strahlrohr C (tangenciales Strahlrohr) des Reaktors eingeschoben werden kann, wird an der vorderen, mit flüssigem Helium gekühlten Spitze Deuterium bei einer Temperatur von ca. 6 K ausgefroren. Durch Phononenanregung im festen Deuterium werden thermische Neutronen auf Energien unter 250 neV bzw. Geschwindigkeiten kleiner 7 m/s abgebremst (ultrakalte Neutronen, UCN). Ein mit Be beschichtetes Al Rohr (Länge 3.5 m, Ø 70 mm) leitet die ultrakalten Neutronen vom Entstehungsort zum Detektor.

Als wichtigste Ursache für die anfänglichen Misserfolge wurde Adsorption von Verunreinigungen des Deuteriums auf dem gekühlten Neutronenleiter vermutet. An solchen Adsorptionsschichten können UCN absorbiert oder inelastisch zu höheren Energien gestreut werden.

Der Kryostat wurde daraufhin grundlegend umgebaut. Der neue Neutronenleiter besteht nun vollständig aus elektropoliertem Edelstahl. Nur die vordere Spitze wird gekühlt. Eine thermische Brücke (Edelstahl von 0.5 mm Wandstärke) und eine Heizung auf dem übrigen Teil des Neutronenleiters bewirken, dass der gesamte Neutronenleiter bis auf die letzten 10 cm vor der gekühlten Spitze auf Raumtemperatur gehalten werden kann (Abb. 1). Zur Reinigung des Deuteriums wurde eine mit Zeolit gefüllte ausheizbare Kammer in den Gasweg eingebaut.

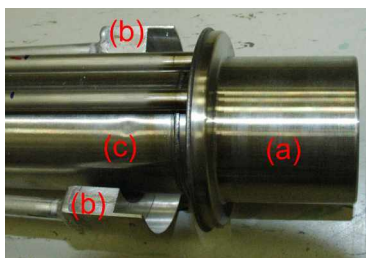


Abb. 1: He- gekühlter Kopf (a) des Kryostaten, Stickstoffschild (b) und Neutronenleiter (c)

Zusätzlich wurden an dem System 2 weitere Verbesserungen angebracht:

Der Bereich, in dem das Deuterium ausgefroren wird, ist zusätzlich mit ca. 10 mm Polyethylen als Vormoderator umgeben. Dieser Vormoderator ist seinerseits umgeben von einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kälteschild, so dass die Temperatur des Vormoderators zwischen der

des flüssigen He und des flüssigen N₂ liegt. Rechnungen von Pokotilovski [2] zeigen, dass durch einen Vormoderator die Zahl der erzeugten UCN bis zu einem Faktor 10 gesteigert werden kann.

Ferner wurde der Teil des Neutronenleiters, durch den das Deuterium geleitet wird, von dem Teil, der den Detektor enthält, durch eine auf einem Gitter aufgezugene Al Folie (25 µm) separiert. Dies ermöglicht Änderungen am Detektionssystem, ohne den Kryobereich belüften zu müssen. Verunreinigungen können so reduziert werden und das System ist sehr flexibel handhabbar.

Das so modifizierte System wurde im Januar 2006 erstmals erfolgreich getestet. Abb. 2 zeigt die Gesamtzahl der nachgewiesenen UCN pro Reaktor puls in Abhängigkeit von der Menge des ausgefrorenen Deuteriums normiert auf die Reaktorenergie. Bei kleinen Deuteriummengen steigt die UCN Ausbeute linear an, bei etwa 50% der gesamten verfügbaren Deuteriummenge (ca. 170 g) wird eine Sättigung erreicht, was auf eine geringe Lebensdauer der UCN im Deuterium zurückzuführen ist. Wird zu Beginn gleich eine größere Deuteriummenge ausgefroren, wird ebenfalls eine geringe UCN Ausbeute erzielt, was auf eine schlechtere Kristallqualität hindeutet.

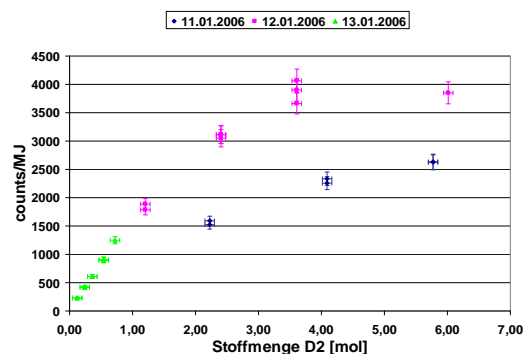


Abb. 2: Gesamtzahl der nachgewiesenen UCN pro Reaktor puls in Abhängigkeit von der ausgefrorenen Deuteriummenge

Ziel der weiteren Arbeiten wird die Optimierung verschiedener Parameter wie Kristallqualität, Gasreinheit und Temperatur des Vormoderators sein.

Literatur

[1] S. Paul et. al, Jahresbericht Inst. f. Kernchemie 2004

[2] Yu. Pokotilovski, Jahresbericht Inst. f. Kernchemie 2004

B. Radiopharmazeutische Chemie / Kernchemie in den Lebenswissenschaften

- Targetentwicklung und Isotopenproduktion
- Synthese von ^{68}Ga - und ^{18}F -Markierungssynthons
- Synthese von $^{18,19}\text{F}$ - und ^{11}C -markierten Verbindungen
- Synthese von $^{72,74,77}\text{As}$ -, ^{123}I - und ^{131}I -Verbindungen
- Evaluierung von Radiodiagnostika und –therapeutika
- Nuklearmedizinische Studien
- Synthese von Bor-Verbindungen

B. Radiopharmaceutical Chemistry / Nuclear Chemistry for Life Sciences

- Target developments and isotope production
- Syntheses of ^{68}Ga - and ^{18}F -labelling synthons
- Syntheses of $^{18,19}\text{F}$ -and ^{11}C -labelled compounds
- Syntheses of $^{72,74,77}\text{As}$ -, ^{123}I - and ^{131}I -labelled compounds
- Evaluation of radiodiagnostics and –therapeutics
- Nuclear medical studies
- Syntheses of Boron-Compounds

Cross section measurements on the radioactive p -process isotope ^{154}Dy

I. Dillmann^{1,2}, F. Käppeler¹, F. Rösch³, P. Thörle³, K.P. Zhernosekov³

¹ Institut für Kernphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

² Departement Physik und Astronomie, Universität Basel, CH-4056 Basel, Switzerland

³ Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany

The nucleosynthesis of elements beyond iron is dominated by the s and r processes. However, 35 stable isotopes between ^{74}Se and ^{196}Hg on the proton-rich side cannot be made by neutron capture. These isotopes are thought to be produced by photodisintegration reactions on existing seed nuclei in the so-called “ p process”. So far most of the p -process reactions are not yet accessible by experimental techniques are inferred from statistical Hauser-Feshbach model calculations. The parametrization of these models has to be constrained by measurements on stable proton-rich nuclei. A recent suggestion for experiments on isotopes, which exhibit an increased sensitivity to reaction rate uncertainties within the p -process flow [1], showed a high priority for the $^{154}\text{Dy}(\alpha,\gamma)^{158}\text{Er}$ reaction. We present here the predicted yields for activation measurements on the radioactive p -process nuclide ^{154}Dy in the relevant energy range ($T= 2\text{-}3$ GK for proton and α capture, and $T = 0.3$ GK for the neutron captures during freeze out).

The radioactive ^{154}Dy was isolated together with other radio-lanthanides from a massive 195 g Ta rod used as neutron converter at the CERN/ISOLDE facility, which had received a total dose of $2.5 \cdot 10^{18}$ protons of 1 – 1.4 GeV. After a cooling period of 8 months, several radio-lanthanide fractions were obtained with a sophisticated radiochemical separation procedure in high purity. The respective Dy fraction with the long-lived radioactive ^{154}Dy ($T_{1/2} = 3 \cdot 10^6$ y) is of special astrophysical interest as a target for cross section measurements.

The sample was prepared from the respective Dy fraction dissolved in α -HIB of pH 4.6. For the electrolytic deposition on a Ta backing, the organic solution was removed and exchanged with an electrolytic solution (aqueous $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ solution of pH 1.8). The deposition as $\text{Dy}(\text{OH})_3$ on a Ta backing was carried out at $U=15$ V in an electrolytic cell [2] for 1 h with a reaction yield of $\geq 95\%$.

The amount of ^{154}Dy was measured via α -spectrometry ($E_\alpha= 2.87$ MeV) and yielded 87.9 Bq, corresponding to $1.2 \cdot 10^{16}$ atoms or $3 \mu\text{g}$ ^{154}Dy . The largest detectable contamination originates from ^{159}Dy ($T_{1/2} = 144.4$ d) with $\sim 2.2 \cdot 10^{12}$ atoms (0.6 ng).

The sample will be first used for measuring the (n,γ) rate, before the α -induced cross section is determined in a second step. This channel needs to be checked experimentally rather than the proton-induced reactions.

Neutron capture rate: The Hauser-Feshbach codes NON-SMOKER [3] and MOST [4] predict Maxwellian averaged cross sections of 1342 mb and 1467 mb, respectively, at $kT= 30$ keV. Using the $^7\text{Li}(p,n)^7\text{Be}$ source at the Karlsruhe Van de Graaff accelerator to simulate a quasi-stellar neutron spectrum [5] with a total neutron flux of $1.3 \cdot 10^{14}$ n / 24 h, the expected activity of ^{155}Dy ($T_{1/2} = 10$ h) is 196 Bq, which can be easily counted in the close geometry of a HPGe clover setup.

Proton and α capture rates: The predicted cross sections for proton and alpha capture in the astrophysical relevant Gamow windows ($E_p= 2.3 - 5.4$ MeV and $E_\alpha= 6.5 - 12.3$ MeV, corresponding to $T = 2\text{-}3$ GK) are shown in Fig. 1. Reasonable statistics (assuming beam currents of $5 \mu\text{A}$) for the proton capture are expected beyond $E_p= 3$ MeV, whereas the α capture measurement could only be performed at the upper limit of the Gamow window at $E_\alpha \geq 12$ MeV.

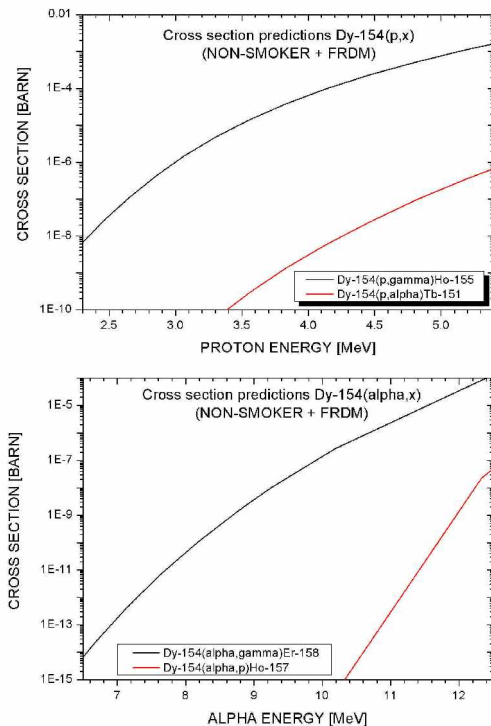


Fig. 1: Predicted cross sections for (top) proton-induced reactions and (bottom) α -induced reactions on ^{154}Dy within the Gamow window of the p process.

References:

- [1] T. Rauscher, Phys. Rev. C 73, 015804 (2006).
- [2] N. Trautmann and H. Folger, NIM A 282 (1989) 102.
- [3] T. Rauscher and F.-K. Thielemann, ADNDT 75, 1 (2000).
- [4] S. Goriely, <http://www-astro.ulb.ac.be/Html/hfr.html>
- [5] W. Ratynski and F. Käppeler, Phys. Rev. C 37, 595 (1988).

Production of ^{77}As for potential endoradiotherapeutic application

M. Jahn¹, S. Bürger^{1,2}, M. Jennewein¹, F. Rösch¹

¹ Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, Fritz Strassmann Weg 2 D-55128 Mainz, Germany

² Transuranium Research Institute, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831, U.S.

For the development of new arsenic based radiopharmaceuticals a reliable logistic supply with radioactive arsenic isotopes is needed. ^{77}As ($T_{1/2} = 38.8$ h, $\beta^- = 100\%$) is a cheap alternative to conventionally used positron emitting isotopes. Due to its low γ -dose and 100% emission of electrons, it might be also a valuable asset to endoradiotherapy (ERT).

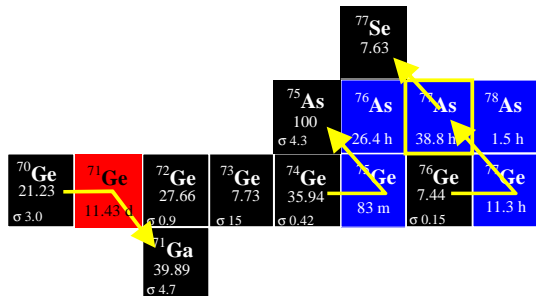
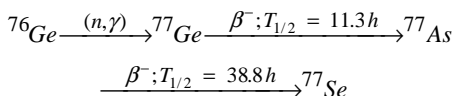


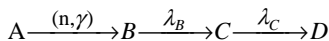
Fig. 1: Production of arsenic isotopes. Extract from the chart of nuclides

^{77}As can easily be produced in nca state at nuclear reactors via (n,γ) reaction on $^{\text{nat}}\text{GeO}_2$ (see fig. 1). At the TRIGA reactor Mainz, about 2 MBq of ^{77}As are yielded after an irradiation of 100 mg $^{\text{nat}}\text{GeO}_2$ for 6 h, which is the daily irradiation length maximum. Thus we are interested in the production of ^{77}As at high flux reactors and have investigated the following systems during irradiation mathematically:

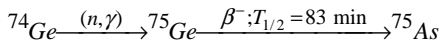
System I:



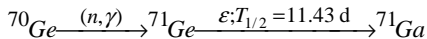
general:



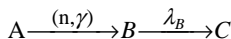
System II:



System III:



general:



Differential equation system I:

$$\begin{aligned} A: \frac{dN_A}{dt} &= 0 \\ B: \frac{dN_B}{dt} &= -N_B \cdot \lambda_B + \phi \cdot \sigma \cdot N_A \\ C: \frac{dN_C}{dt} &= -N_C \cdot \lambda_C + \lambda_B \cdot N_B \\ D: \frac{dN_D}{dt} &= N_C \cdot \lambda_C \end{aligned}$$

Solution of the differential equation system I:

$$\begin{aligned} A: N_A &= N_A \\ A_A &= 0 \\ B: N_B &= \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma}{\lambda_B} \cdot (1 - e^{-\lambda_B t}) \\ A_B &= \lambda_B \cdot N_B = N_A \cdot \phi \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda_B t}) \\ C: N_C &= \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma}{\lambda_C \cdot (\lambda_B - \lambda_C)} \cdot [\lambda_B \cdot e^{-\lambda_C t} \cdot \lambda_B + (e^{-\lambda_B t} - 1) \cdot \lambda_C] \\ A_C &= \lambda_C \cdot N_C = \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma}{\lambda_B - \lambda_C} \cdot [\lambda_B \cdot e^{-\lambda_C t} \cdot \lambda_B + (e^{-\lambda_B t} - 1) \cdot \lambda_C] \\ D: N_D &= \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma \cdot e^{-(\lambda_B + \lambda_C)t}}{\lambda_B \cdot \lambda_C \cdot (\lambda_C - \lambda_B)} \cdot \left[-\lambda_B^2 \cdot e^{\lambda_B t} + \lambda_C^2 \cdot e^{\lambda_C t} - e^{(\lambda_B + \lambda_C)t} \cdot (\lambda_B - \lambda_C) \right] \\ A_D &= 0 \end{aligned}$$

Differential equation system II / III:

$$\begin{aligned} A: \frac{dN_A}{dt} &= 0 \\ B: \frac{dN_B}{dt} &= -N_B \cdot \lambda_B + \phi \cdot \sigma \cdot N_A \\ C: \frac{dN_C}{dt} &= N_B \cdot \lambda_B \end{aligned}$$

Solution of the differential equation system II / III:

$$\begin{aligned} A: N_A &= N_A \\ A_A &= 0 \\ B: N_B &= \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma}{\lambda_B} \cdot (1 - e^{-\lambda_B t}) \\ A_B &= \lambda_B \cdot N_B = N_A \cdot \phi \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda_B t}) \\ C: N_C &= \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma}{\lambda_B} \cdot [e^{-\lambda_B t} + \lambda_B \cdot t - 1] \\ A_C &= 0 \end{aligned}$$

The calculations show that ^{77}As can be produced in GBq yields at high flux reactors. The use of highly enriched $^{76}\text{GeO}_2$ targets would increase the specific activity of ^{77}As significantly and increase the absolute achievable activity by a factor of up to 13 by decreasing the by-products ^{71}Ge and ^{75}Ge .

Reactor	ϕ [n·cm ⁻² ·s ⁻¹]	^{77}Ge [MBq]	^{77}Ge [atoms]	^{77}As [MBq]	^{77}As [atoms]	^{77}Se [atoms]	^{75}Ge [GBq]	^{75}As [atoms]	^{71}Ge [GBq]	^{71}Ga [atoms]
TRIGA	4.0·10 ¹²	25.7	1.51·10 ¹²	21.15	4.32·10 ¹²	5.27·10 ¹²	0.348	1.48·10 ¹⁴	0.39	8.8·10 ¹³
BER II	1.0·10 ¹⁴	642	3.7·10 ¹³	536	1.08·10 ¹⁴	1.3·10 ¹⁴	8.69	3.69·10 ¹⁵	9.76	2.2·10 ¹⁵
FRM II	4.0·10 ¹⁴	2570	1.51·10 ¹⁴	2150	4.32·10 ¹⁴	5.27·10 ¹⁴	34.8	1.48·10 ¹⁶	39	8.8·10 ¹⁵
Dimitrovgrad, SM	2·10 ¹⁵	12800	7.54·10 ¹⁴	10700	2.16·10 ¹⁵	2.64·10 ¹⁵	174	7.38·10 ¹⁶	195	4.4·10 ¹⁶

Tab. 1: Calculated activities and numbers of produced atoms after 120 h of irradiation of 100 mg $^{\text{nat}}\text{GeO}_2$ at various reactors

⁴⁴Ti: Investigation of target preparation, irradiation and yields in the ⁴⁵Sc(p,2n) process

Alenitzky YuG¹, Novgorodov AF¹, Skripnik AV¹, Filosofov DV¹, Skripnik AV¹,
Kaplun VG², Suzikov AG², Eliseev IA², Rösch F³

¹Joint Institute of Nuclear Research, DLNP, RUS-141980 Dubna, Russian Federation; ²MD RF Second Central Scientific Research Institute, SPA "V.G. Khlopin Radium Institute", SPA "D.V.Efremov Scientific Research Institute of Electrophysical Equipment"; ³Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Introduction: Recently, the ⁶⁸Ge/⁶⁸Ga radionuclide generator has shown significant potential for molecular imaging [1,2]. The high positron branching of 89% and the kit-type of radiopharmaceutical syntheses offer excellent parameters for the routine use of ⁶⁸Ga labelled tracers in nuclear medicine using state-of-the-art positron emission tomography (PET). A clinical breakthrough was achieved demonstrating the superior possibilities of ⁶⁸Ga-DOTA-octreotide derivatives for localising neuroendocrine tumours, in particular if PET/CT is used. However, the physical half-life of ⁶⁸Ga of T_{1/2} = 68 min might limit the spectrum of clinical applications of ⁶⁸Ga labelled radiodiagnostics. Thus, radionuclide generator systems providing positron emitting daughters of extended physical half-life are of new interest. Table 1 shows the most interesting radionuclide generator systems. We identified the ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator as extremely relevant. The physical half-life of ⁴⁴Sc is T_{1/2} = 3.93 h, its positron branching is 94%.

Table 1:
Overview on radionuclide generators relevant to PET

generator		mother		daughter			
		T _{1/2}	T _{1/2}	β ⁺ _{branch} (%)	E _{β⁺} (MeV)	main use	
⁸² Sr	/ <td>⁸²Rb</td> <td>25.6 d</td> <td>1.27 min</td> <td>95.0</td> <td>1.41</td> <td>perf.</td>	⁸² Rb	25.6 d	1.27 min	95.0	1.41	perf.
¹⁴⁰ Nd	/ <td>¹⁴⁰Pr</td> <td>3.37 d</td> <td>3.39 min</td> <td>51.0</td> <td>0.544</td> <td>perf.</td>	¹⁴⁰ Pr	3.37 d	3.39 min	51.0	0.544	perf.
¹¹⁸ Te	/ <td>¹¹⁸Sb</td> <td>6.00 d</td> <td>3.6 min</td> <td>74.0</td> <td>0.882</td> <td>perf.</td>	¹¹⁸ Sb	6.00 d	3.6 min	74.0	0.882	perf.
¹²² Xe	/ <td>¹²²I</td> <td>20.1 h</td> <td>3.6 min</td> <td>77.0</td> <td>1.09</td> <td>(label.)</td>	¹²² I	20.1 h	3.6 min	77.0	1.09	(label.)
¹²⁸ Ba	/ <td>¹²⁸Cs</td> <td>2.43 d</td> <td>3.62 min</td> <td>69.0</td> <td>0.869</td> <td>perf.</td>	¹²⁸ Cs	2.43 d	3.62 min	69.0	0.869	perf.
¹³⁴ Ce	/ <td>¹³⁴La</td> <td>3.16 d</td> <td>6.4 min</td> <td>63.0</td> <td>0.756</td> <td>perf.</td>	¹³⁴ La	3.16 d	6.4 min	63.0	0.756	perf.
⁶² Zn	/ <td>⁶²Cu</td> <td>9.26 h</td> <td>9.74 min</td> <td>97.0</td> <td>1.28</td> <td>label.; perf.</td>	⁶² Cu	9.26 h	9.74 min	97.0	1.28	label.; perf.
⁵² Fe	/ <td>^{52m}Mn</td> <td>8.28 d</td> <td>21.1 min</td> <td>97.0</td> <td>1.13</td> <td>perf.</td>	^{52m} Mn	8.28 d	21.1 min	97.0	1.13	perf.
⁶⁸ Ge	/ <td>⁶⁸Ga</td> <td>270.8 d</td> <td>1.135 h</td> <td>89.0</td> <td>0.74</td> <td>perf. →label.</td>	⁶⁸ Ga	270.8 d	1.135 h	89.0	0.74	perf. →label.
¹¹⁰ Sn	/ <td>^{110m}In</td> <td>4.1 h</td> <td>1.15 h</td> <td>62.0</td> <td>0.623</td> <td>label.</td>	^{110m} In	4.1 h	1.15 h	62.0	0.623	label.
⁴⁴ Ti	/ <td>⁴⁴Sc</td> <td>47.3 a</td> <td>3.927 h</td> <td>94.0</td> <td>0.597</td> <td>label.</td>	⁴⁴ Sc	47.3 a	3.927 h	94.0	0.597	label.
⁷² Se	/ <td>⁷²As</td> <td>8.4 d</td> <td>1.083 d</td> <td>88.0</td> <td>1.02</td> <td>label.</td>	⁷² As	8.4 d	1.083 d	88.0	1.02	label.

A crucial issue in the development of ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc radionuclide generator systems consists in the production of ⁴⁴Ti. The ⁴⁵Sc(p,2n)⁴⁴Ti process seems to be an effective nuclear reaction, however, due to the long physical half-life, cyclotrons of high proton flux are mandatory. It was the aim of this work to investigate this production route in terms of target preparation, irradiation and estimation of the radionuclide product spectrum and the ⁴⁴Ti yield.

Cyclotron description: The cyclotron RIC-30 is in operation since 1993. The accelerator it is placed in a specially designed building, with established basic, general technical and accessory equipment including: cyclotron RIC-30, control system of accelerator; extraction system and transport of beam to the remote targets with the beam extraction into

the atmosphere and vacuum chamber; the set of internal target devices and systems for the installation of external targets; means and devices for radiation safety, monitoring-measuring equipment, the means of storage and information processing, other technical equipment. The RIC-30 is an isochronous sector-focusing one-dee cyclotron with pot electromagnet intended [1] for the production of radionuclides on the internal and external beams with the aid of the appropriate target devices. The proposed and achieved performances of the cyclotron are 28 (28.5) MeV p-energy, and 60 (5-10) and 500 (250) μA external and internal p-fluxes.

Target: A metallic Sc target was developed. Sc was melted in 150 to 220 μm thick layers onto copper backings of sophisticated structure for optimum heat transfer (Fig. 1).

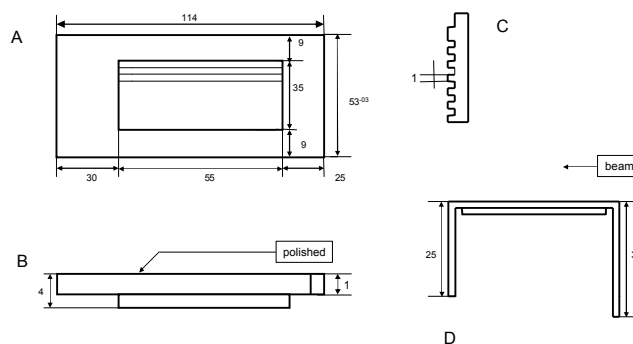


Figure 1: Dimensions of the target backing

Irradiations: First irradiations have been performed for a 150 μm Sc layer at 150 μA for 1 x 10 h and 1 x 5 h (2250 μAh), yielding 4.56 MBq ⁴⁴Ti corresponding to 0.002 MBq/μAh. However, ⁶⁵Zn was co-produced at 232 MBq.

Conclusion: The developed target system seems to be capable to withstand long-term irradiations at up to 200 μA. In order to reduce the ⁶⁵Zn contaminations, new targets are under development with increased Sc layer thickness and / or intermediate layers of Ag.

- [1] F Rösch, Radionuklid-Generatorsysteme für die PET. Der Nuklearmediziner 27 (2004) 226-235
- [2] F Rösch, FF (Russ) Knapp. Radionuclide Generators. In: A Vértés, S Nagy, Z Klencsár, F Rösch (eds.), *Handbook of Nuclear Chemistry* – Vol. 4, pp 81-118, 2003, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands
- [3] Design parameters of radioisotope cyclotron RIC. Proceedings of All-Union Conference on the charged particle accelerators. JINR, Dubna, 1979; Cyclotron RIC-30. Technical documentation. 1986; Method of increasing the reliability of target. Patent №64675 from 25.07.77; State of works on the cyclotron RIC-30. Proceedings of 10th International Conferences on the Application of Charged Particle Accelerators in the Industry and Medicine. S- Petersburg, 2001.

Isolation of accelerator produced ^{140}Nd from macro-amount of Ce and Pr by means of cation-exchanger chromatography

K.P. Zhernosekov¹, D.V. Filosofov², N.A. Lebedev², S.M. Qaim³, F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²Joint Institute of Nuclear Research, LNP, 141980 Dubna; ³Institute für Nuklearchemie, Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany

Introduction: ^{140}Nd (100 % EC, $T_{1/2} = 3.37$ d) generates the short-lived intermediate ^{140}Pr (49% β^+ , $E_{\text{max}} = 2.4$ MeV, $T_{1/2} = 3.39$ m), which decays to stable ^{140}Ce . This system was supposed to be useful as generator or *in vivo* generator systems for PET [1]. A detailed study of $^{\text{nat}}\text{Ce}(^3\text{He},\text{xn})^{140}\text{Nd}$ and $^{141}\text{Pr}(p,2n)^{140}\text{Nd}$ nuclear reactions was published recently [2]. The overall yields of ^{140}Nd are 12 and 210 [MBq/ $\mu\text{A}\cdot\text{h}$], respectively. Whereas irradiation of praseodymium provide higher overall yields, chemical isolation of $^{140}\text{Nd(III)}$ seems to be more efficient if cerium is irradiated. In this work both routes were applied for the production and separation of ^{140}Nd . Radiochemical separations were performed by means of cation-exchange chromatography according to Nd(III)/Ce(III) and Nd(III)/Pr(III) separations.

Experimental: ^{140}Nd was produced irradiating natural cerium oxide with 36 MeV ^3He -particles and irradiating praseodymium oxide with protons of 30 MeV at the CV28 cyclotron of the Forschungszentrum Jülich. Irradiated CeO_2 (500 mg \equiv 2.9 mmol) was dissolved in HCl_{conc} solutions by reduction of Ce(IV) to Ce(III) in the presence of I⁻ ions. The target material was boiled in ~40 ml of HCl_{conc} with addition of 0.5-1 g KI within 1-1.5 hours. After complete dissolution, the remaining bulk (~10 ml) was adjusted up to 110 ml with H_2O and filtrated on a standard glass filter. The solution was loaded on a chromatography column of 400x20 mm dimension ($V_{\text{fr}} \sim 127$ ml), filled with Bio-Rad AG 50W-X8, 200-400 mesh in hydrogen form. The resin was washed with about 600 ml of 0.5 M NH_4Cl to transfer the cation-exchanger into the NH_4^+ -form. Chromatographic separation was performed by isocratic elution (Fig. 1). $^{140}\text{Nd(III)}$ was selectively eluted with 0.30 M α -HIB solution. Ce(III) was washed down at the concentration 0.40 M. The eluate was fractionated by 30 ml. Irradiated Pr_2O_3 (200 mg \equiv 0.6 mmol) was dissolved in 5 ml of HCl_{conc} by heating within 20 - 30 minutes. After addition of $^{142/141}\text{PrCl}_3$ and 5 mmol of NH_4Cl the mixture was evaporated under argon atmosphere. The dried residue was dissolved in 20 ml of H_2O to achieve a pH 1 - 2 and filtrated on a standard glass filter. The primary chromatography column had optimised dimension of 390x16.1 mm ($V_{\text{fr}} \sim 80$ ml), filled with Bio-Rad AG 50W-X8, 200-400 mesh. To improve separation conditions, isotopes were loaded onto the cation-exchanger directly in NH_4^+ form. The resin was washed with 120 ml of 0.20 M α -HIB solution. $^{140}\text{Nd(III)}$ was selectively eluted with 0.29 M α -HIB solution. Pr(III) was washed down at the concentration 0.40 M (Fig. 2). The eluate was fractionated by 12 ml. In both cases final purification of $^{140}\text{Nd(III)}$ could be performed on a small Aminex A6 column (100x2 mm), using α -HIB eluent systems.

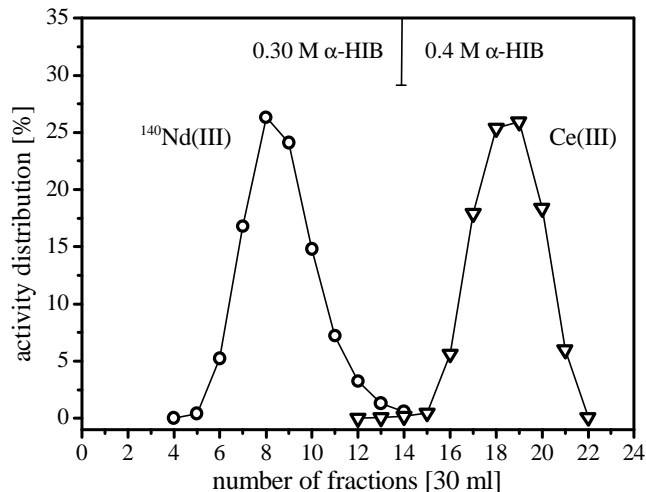


Figure 1. $^{140}\text{Nd(III)/Ce(III)}$ separation. Profiles of an isocratic elution on the primary chromatography column.

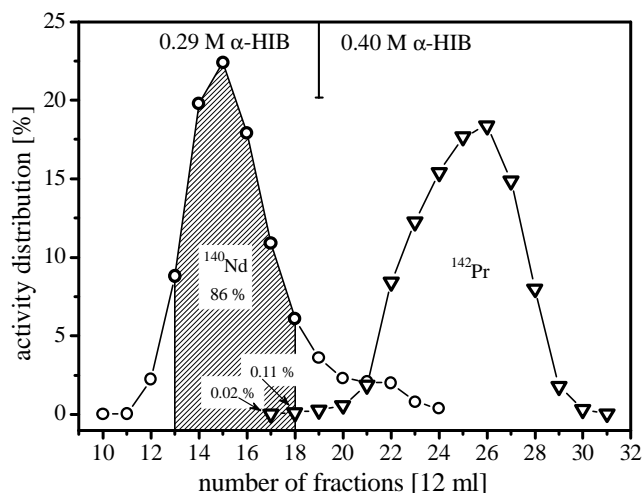


Figure 2. $^{140}\text{Nd(III)/Pr(III)}$ separation. Profiles of elution on the primary chromatography column

Results: The isolation of $^{140}\text{Nd(III)}$ by means of cation-exchanger chromatography from the target materials was evidently more efficient if cerium oxide is irradiated (*decontamination factor* $\geq 10^8$). However, superior purification within two steps only could be performed for the $^{140}\text{Nd(III)/Pr(III)}$ system (*decontamination factor* $\geq 7 \cdot 10^5$). In both cases the evaluated amounts of the target material remaining was below 1 nmol. With consideration of higher ^{140}Nd overall yield, the $^{141}\text{Pr}(p,2n)^{140}\text{Nd}$ production route seems to be absolutely superior.

References

- [1] Hilgers K, Shubin YN, Qaim SM. Appl Rad. Isot. 2006
- [2] Roesch F, Knapp FR. Radionuclide Generators. In: Vértés, A., Nagy, S., Klencsár, Z. Handbook of Nuclear Chemistry. Amsterdam, 2003; 4: 81 - 118.

Investigation of the DTPA complex formations of indium and cadmium by a $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation method

D.V. Filosofov¹, A.F. Novgorodov¹, O.I. Kochetov¹, N.A. Korolev¹, N.A. Lebedev¹, A.I. Velichkov¹, M. Milanov², K.P. Zhernosekov³, F. Rösch³

¹Joint Institute of Nuclear Research, DLNP, RUS-141980 Dubna, Russian Federation;

²Institute for Nuclear Research, BAS, 1000 Sofia, Bulgaria;

³Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany

Introduction:

For qualitative and quantitative speciation of radioelements, the time-integral perturbed angular $\gamma\gamma$ -correlation ($\gamma\gamma$ -IPAC) measuring the $\gamma\gamma$ -IPAC response ($G_2(\infty)$ = time-integral perturbation factor (TIPF)) may provide rich information about the closest chemical environment of a radioactive nuclide [1,2]. The main experimental advantages are:

- ability to study systems in any aggregate state;
- non-invasive character of measurement;
- very small amounts (activity) of the radioactive nuclide required (~300 kBq);
- thus low range of species concentrations (up to 10^{-12} M);
- small volumes of the sample (1 μ l – 100 ml);
- wide ranges of temperature and pressure;
- simple equipment due to the development of a $\gamma\gamma$ -IPAC technique using one HPGe-detector only (1-PAC) and
- simplicity of data interpretation of the TIPF for each chemical state of the radionuclide.

Materials and Methods:

This method was applied to study DTPA complex formation equilibria of indium and cadmium represented by the radioisotopes ¹¹¹In and ^{111m}Cd. Measurements have been carried using a 4-detector spectrometer with BaF₂ scintillators.

Nca ¹¹¹In was produced via the nuclear reaction ¹⁰⁹Ag(α ,2n)¹¹¹In. The ^{111m}Cd was prepared from a ¹¹¹In/^{111m}Cd radionuclide generator.

To the samples containing about \approx 100 kBq of the individual radionuclides, DTPA was added in concentration of $3 \cdot 10^{-5}$ M, with an

overall pH ranging from 0.5 to 13.5. The ionic strength was kept constant (μ = 0.30, HClO₄, NaClO₄, NaOH).

Results:

For pH=0.5 solutions of ¹¹¹In, the TIPF was found to be 1.00(3), corresponding to the aqua-complex of [In(H₂O)₆]³⁺. At pH > 0.6 the value of $G_2(\infty)$ approached 0.50(3), reflecting the In(DTPA) complex formation. From those data we determined the equilibrium constant for the [InDTPA]²⁻ complex of $\log\beta = 27.2$.

In the case of ^{111m}Cd at pH = 0.5-2, the TIPF was found to be 1.00(3). In less acidic solutions of pH > 2.2, $G_2(\infty)$ changes to 0.40(3). The equilibrium constant for [CdHDTPA]²⁻ complex was determined to $\log\beta = 13.6$.

It was shown that the time-integral perturbed angular $\gamma\gamma$ -correlation method is very convenient to study complex formation equilibria of radioelements.

Financial support received from the Russian Foundation for Basic Research (03-03-32120) is acknowledged.

References

- [1] DV Filosofov, AF Novgorodov, NA Korolev, VG Egorov, NA Lebedev, ZZ Akselrod, J Brockmann, F Rösch. Appl Radiat Isotopes 57/3 (2002) 437-443
- [2] K Zhernosekov, NA Korolev, DV Filosofov, AF Novgorodov, F Rösch. COST D18 Working Group 0004 workshop, Athens, Greece, May 20-22, 2004

Synthese von ^{68}Ga -DOTA als neuer Versuch für das KC-I-Praktikum

M. Jahn, M. Jennewein, K. Zhernosekov, M. Piel, F. Rösch
 Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany

Für den PET-Tag des KC-I-Praktikums wurde die Markierung von DOTA mit ^{68}Ga entwickelt. DOTA ist ein makrozyklischer Chelatligand, der als bifunktionelles Derivat u.a. in Form des ^{68}Ga -DOTATOC zur Diagnostik neuroendokriner Tumore eingesetzt wird.

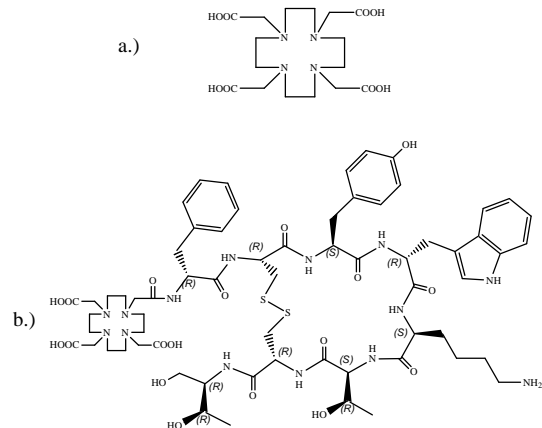


Abbildung 1: DOTA (a) und DOTA-Tyr³-Octreotid (DOTATOC) (b)

Die Verwendung von ^{68}Ga ($T_{1/2} = 68 \text{ min}$, $89\% \beta^+$) bietet sich aus logistischen Gründen an, da es über einen $^{68}\text{Ge}/\text{Ga}$ -Generator gewonnen werden kann. Durch die lange HWZ des Mutternuklids (270 d) kann der Generator über einen langen Zeitraum betrieben und alle 4 h eluiert werden.

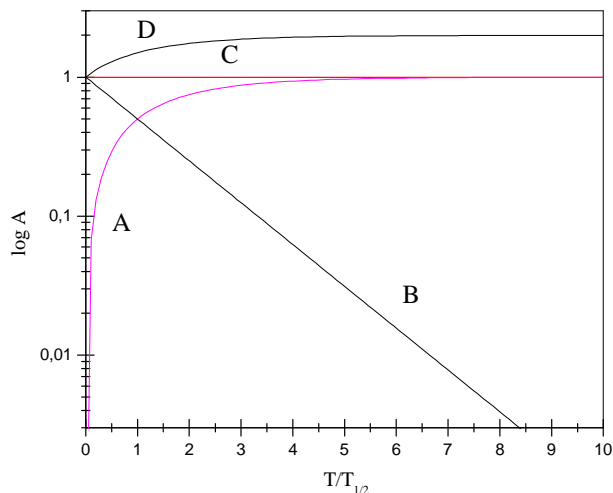


Abbildung 2: Säkulares Gleichgewicht im $^{68}\text{Ge}/\text{Ga}$ -Generator bezogen auf einen Abtrennvorgang

Durchführung des Versuchs: Der Generator wird zunächst mit 6 ml 0,1 N HCl eluiert, das Eluat nach der Standardmethode [1] auf einem Kationenaustauscher fixiert und von Fremdkationen wie $^{68}\text{Ge}(\text{IV})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Zn}(\text{II})$ und $\text{Ti}(\text{IV})$ gereinigt.

Danach wird das gereinigte ^{68}Ga mit 400 μL einer 98%igen Acetonlösung / 0,05 M HCl eluiert und steht für die Markierung zur Verfügung.

Von einer DOTA-Stammlösung (2 mg in 1 mL H_2O) werden 10 μL (49 nmol) in 5 mL Wasser gegeben und das Glasvial 5 Minuten vortemperierte (RT, 40 $^\circ\text{C}$ und 50 $^\circ\text{C}$). Danach werden 50 μL der gereinigten ^{68}Ga -Lösung zugegeben und die Markierungsausbeute bestimmt, indem nach 1, 3, 5 und 10 Minuten ein Aliquot aus der Reaktionslösung entnommen und auf eine Kieselgel-Platte aufgebracht wird. Das Radio-DC wird mit 0,1 M Natriumcitratlösung entwickelt und die radiochemische Ausbeute durch Integration der Peakflächen am Instant Imager bestimmt. Die Studenten werden in drei Gruppen aufgeteilt und können so jeweils die Elution des Generators, die Markierung von DOTA bei einer Temperatur und die Auswertung eines Radio-DCs am Imager verfolgen. Danach werden die Daten der Markierungsausbeuten mit Excel ausgewertet. Die Markierungstemperaturen wurden so ausgewählt, dass man eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit und der Markierungsausbeute mit Zunahme der Temperatur erkennen kann.

Ergebnis: Es wurde ein neuer Praktikumsversuch für den PET-Tag erarbeitet, bei dem die Studenten einen Einblick in das radiopharmazeutische Arbeiten erhalten können. Es werden die Produktion von Positronen-Emittern über ein Radionuklidgeneratorsystem, die radioaktive Markierung eines Biomoleküls und die Aufnahme einer Markierungskinetik und die Auswertung von Radio-DCs über einen Instant Imager gezeigt und erläutert.

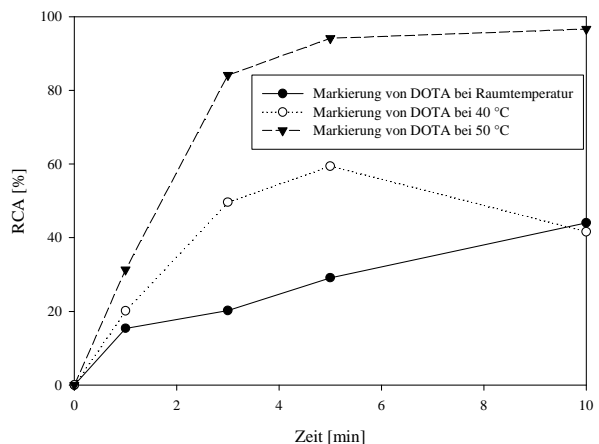


Abbildung 3: Kinetik der Markierung von DOTA

Literatur

- [1] Zhernosekov, K.P., et al., *Pre-concentration and purification of generator-produced ^{68}Ga* . Annual Report, Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, 2004.

Automated radiosynthesis of 2-[¹⁸F]fluoroalkyltosylate as labelling synthon for ¹⁸F-fluorination via prosthetic alkyl groups

P. Riss, S. Höhnemann, M. Piel, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Introduction: Routine synthesis of n.c.a. radiotracers from short lived positron emitters requires time-optimised reproducible reaction conditions and minimisation of radiation exposure for radiochemists involved. Both requirements can be achieved through fully automated reaction modules which can be preloaded with all reagents, solvents and reactants, placed in shielded fumehoods (hot cells) and controlled from the outside. Included preparative HPLC and sterile-filtration allows discontinuous production of high-purity radiotracers ready for injection into patients. One distinguishes between single-vessel modules for one-step radiosynthesis (e.g. direct fluorination of precursors to the desired product) and two-(multi)-vessel modules for multi step reactions (e.g. fluorination via prosthetic groups). Labelling synthons of high chemical purity are required as well for avoiding side-products in labelling reactions for research and development of new radiotracers.

[¹⁸F]Fluoroalkylation is an important tool for the incorporation of ¹⁸F-fluorine into target molecules which are not suitable for direct fluorination.

Aim: The well known laboratory method for preparation of n.c.a. ω-[¹⁸F]fluoroalkyltosylate had to be transferred onto a self-built one-vessel module to provide HPLC-purified labelling synthons for ¹⁸F-fluoroalkylation.

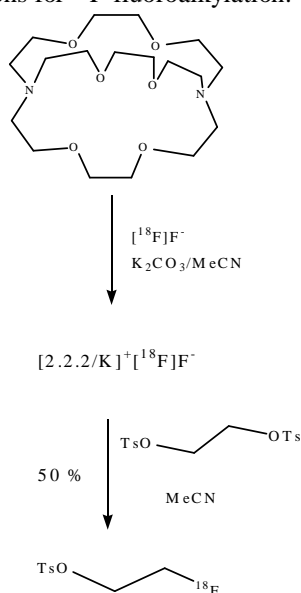


Figure 1: Synthesis scheme for the preparation of n.c.a. 2-[¹⁸F]fluoroethyltosylate from ethylene-1,2-ditosylate, [¹⁸F]fluoride and potassium carbonate Kryptofix® complex.

Synthesis: [¹⁸F]F⁻ is mainly produced via the ¹⁸O(p,n)¹⁸F nuclear reaction by irradiation of liquid [¹⁸O]H₂O. [¹⁸F]F⁻ in aqueous solution was passed through an anion exchange cartridge (sepak® light QMA) to extract the [¹⁸F]fluoride. The radioactivity was eluted as [K⁺∩2.2.2]¹⁸F⁻ complex directly into the reaction vessel, using a solution of potassium carbonate and Kryptofix®222 in 1 mL MeCN. After removal of residual water by azeotrope distillation at reduced pressure the [K⁺∩2.2.2]¹⁸F⁻ complex was reacted with eth-

ylene-1,2-ditosylate at 88°C in MeCN for 3 min. The reaction mixture was quenched with eluent (MeCN:H₂O 1:1) and purified by semi-preparative reversed phase liquid chromatography. The product fraction was collected, diluted with H₂O and the product was separated by solid phase extraction on Merck® LiChrolut EN cartridges. Radioactivity was eluted with 1 mL tempered solvent to afford 2-[¹⁸F]fluoroethyltosylate in good yields of 45 to 60 % after a total synthesis time of 1 h.

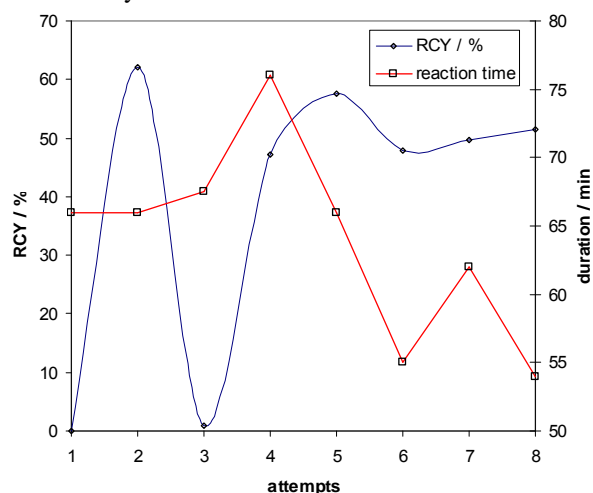


Figure 2: Plot of radiochemical yields and total synthesis duration versus synthesis attempts.

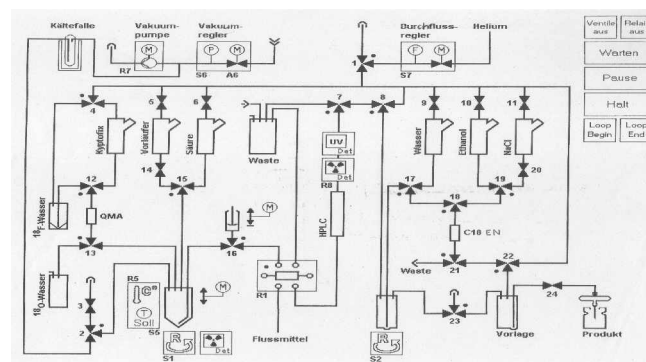


Figure 3: scheme of the synthesis module.

Results: The labelling synthon 2-[¹⁸F]fluoroethyltosylate was obtained in good radiochemical yields of at least 45 %. Total synthesis time was optimized to 1 h from beginning of the synthesis till elution of the final product from the solid phase cartridge. Radiochemical purity determined by RP HPLC exceeded 98% in all syntheses. Analogue ω-[¹⁸F]fluoroalkyltosylates can be produced by the same procedure without alterations except HPLC-conditions.

References:

- [1] Block, D. et al.; J. Label. Compd., 24, (1987), 1029 ff
- [2] Rösch, F.; Vértes, Nagy, Klencsár, Handbook of Nuclear Chemistry V. 4, Kluwer, Amsterdam, 2003
- [3] Riss, P. et al.; Forschungsarbeit, Mainz, Okt. 2005

Synthesis and radiolabelling of a N₂S₂-bifunctional chelate ligand with ⁷⁷As

M. Jahn, M. Jennewein, M. Piel, F. Rösch

Institute of Nuclear Chemistry, University of Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2, D-55128 Mainz, Germany

The element arsenic provides a range of interesting radioactive isotopes suitable for positron emission tomography (PET) and endoradiotherapy (ERT). ⁷²As (T_{1/2} = 26 h, 88 % β⁺) and ⁷⁴As (T_{1/2} = 17.8 d, 29 % β⁺) are the PET-isotopes of choice for the observation of slow metabolic processes and long term pharmacokinetics like the enrichment of antibodies in tumor tissue or the localisation of stem cells *in vivo*. ⁷⁷As (T_{1/2} = 38.8 h, 100 % β⁻) is a particle emitter suitable for ERT due to its low γ-dose rate.

Our used labelling synthon [^{*}As]AsI₃ has three free reaction sites and is able to form three covalent bonds from which the As-sulfur bond is the most stable one. To bind the radioactive arsenic stable to biomolecules we propose the use of bifunctional chelate ligands (BFC) with two or three sulfhydryls for the complexation of arsenic.

In a first experiment we synthesized a monoamine-monoamide-Ligand (MAMA', N₂S₂) **F** in 6 steps (Figure 1) that can be conjugated to a biomolecule via its secondary amine site (a) or its protected carboxylgroup (b).

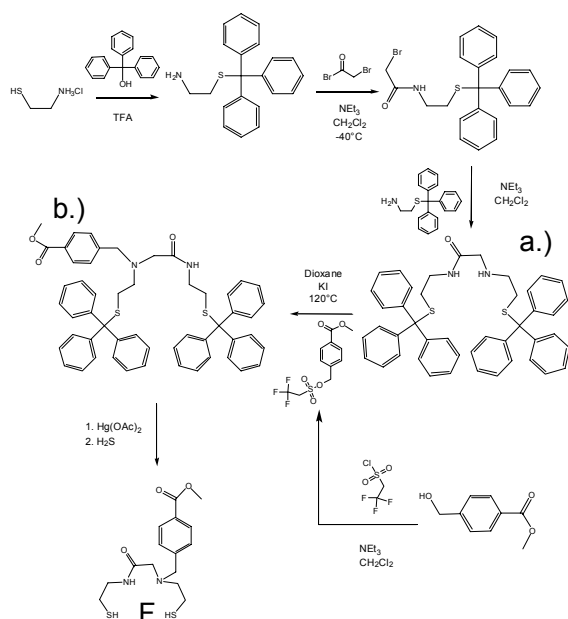


Figure 2: Reaction scheme for the synthesis of N₂S₂

Deprotection of the thiol was performed directly prior to labelling with Hg(OAc)₂ followed by precipitation of HgS with H₂S. The black solution was filtered through Celite and the ligand was purified via silica column chromatography (CHCl₃ / MeOH 100 / 3). Afterwards, the solvent was removed in vacuum to yield about 50% of unprotected ligand. 10 mg of the ligand were dissolved in 1 mL of dried chloroform and used as stock solution.

The [⁷⁷As]AsI₃ was isolated from a ^{nat}GeO₂ target as irradiated for 6 h at the TRIGA reactor Mainz (φ = 4.2*10¹² n/cm²s) and eluted in 500 μL of dried chloroform [1]. 150 μL of the active solution were added to 850 μL of the unprotected ligand in chloroform and shaken vigorously for 10 seconds at room temperature. The radiochemical yields were monitored from 1 minute to 24 h by radio-TLC (chloroform / methanol 9 / 1) and compared with free [⁷⁷As]AsI₃.

Results:

The [⁷⁷As]AsI₃ reacts quantitatively with the ligand at RT after 1 minute (Figure 2). However, within 24 hours the increasing formation of a dimer is observed (25 % after 24 hours), resulting in the presence of the third free reaction site of [⁷⁷As]AsI₃.

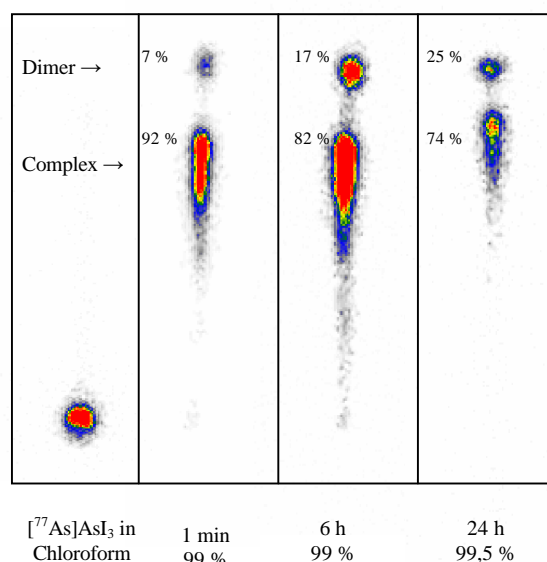


Figure 2: Free [⁷⁷As]AsI₃ and kinetic of the complexation of MAMA'-ligand

Conclusion:

As a first proof of principle we could show that [⁷⁷As]AsI₃ can be coupled to a BFC. The high radiochemical yields at RT are a promising evidence for the future radioarsenic labelling of BFC-conjugates. To avoid the formation of dimers a new NS₃-type BFC is under investigation.

References:

- [1] Jennewein, M., et al., *A new method for radiochemical separation of arsenic from irradiated germanium oxide*. Appl Radiat Isot, 2005. 63(3): p. 343-51.

^{18}F -Markierung des Benzodiazepin-Antagonisten Flumazenil mittels $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopenaustausch

T.Capito, M.Piel, F.Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung: Die Benzodiazepin-Bindungsstelle nimmt für eine Reihe pharmazeutischer Fragestellungen eine interessante Rolle ein. Liganden dieser Bindungsstelle wie z.B. der Benzodiazepin-Antagonist Flumazenil (FMZ) können auf Krankheitsbilder wie Epilepsie, Schlaf- und Angststörungen Einfluss nehmen. Im Bereich der nicht-invasiven Bildgebung hat sich hierbei [^{11}C]FMZ als geeigneter Ligand zur Charakterisierung des Benzodiazepinrezeptorstatus bewährt. Aufgrund der längeren Halbwertszeit von ^{18}F -Fluor ($T_{1/2} = 110$ min) und des besseren Auflösungsvermögens wäre ein ^{18}F -markiertes Derivat wünschenswert. Deshalb kam es bereits zur Entwicklung des ^{18}F -markierten Derivates 5-(2'- ^{18}F -Fluor-ethyl)-flumazenil (FEF, Abb.1), welches zwar die günstigeren Isotopeneigenschaften, allerdings auch eine ungünstigere biochemische Kinetik aufweist [1-3].

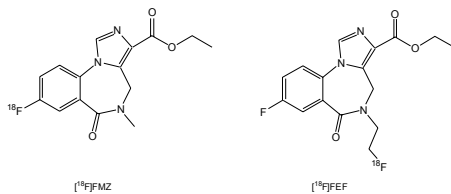


Abb.1: Struktur von [^{18}F]FMZ und [^{18}F]FEF

Ziel war es, das Original-Flumazenil über einen $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopenaustausch am Aromaten mit möglichst hohen radiochemische Ausbeuten zu synthetisieren. Dadurch sollte das resultierende [^{18}F]FMZ sowohl die vorteilhaften Isotopeneigenschaften des ^{18}F -Fluors als auch das optimale biochemische Profil des FMZ besitzen.

Synthese des [^{18}F]Flumazenil: Diese Variante der Markierung des FMZ wurde schon von Ryzhikov et al. [4] ausführlich beschrieben (Abb.2). Nachteilig bei dieser Markierungsart ist jedoch die Verwendung der Referenzverbindung als Markierungsvorläufer, so dass die daraus resultierende spezifische Aktivität des Produktes eventuell zu gering für *in vivo*-Studien ist.

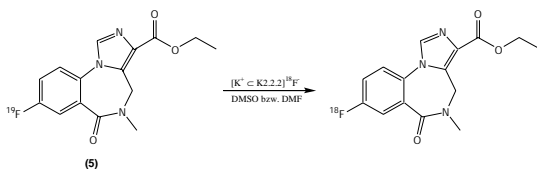


Abb.2: Synthese von [^{18}F]FMZ über $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopen-austausch

Es sollte unter Variierung der Parameter Lösungsmittel und Temperatur eine Optimierung der ^{18}F -Markierung des FMZ über $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopenaustausch vorgenommen werden. Bei Untersuchungen des Lösungsmiteleinflusses (Abb.3) auf die radiochemischen Ausbeuten zeigte sich, dass höchste radiochemische Ausbeuten in DMF erreicht werden konnten, während die Ausbeuten in DMSO stagnierten. Zu erwähnen ist allerdings die beginnende Zersetzung des Produktes bei 160°C in DMF.

Die Analyse erfolgte über eine analytische HPLC: LiChrospher 100 RP 18-5 μ EC (250x4 mm) mit 0,01M Phosphorsäure/Acetonitril (75:25); Fluss 1,0 ml/min; UV-Detektion bei 254 nm; Retentionszeit 9,0 min.

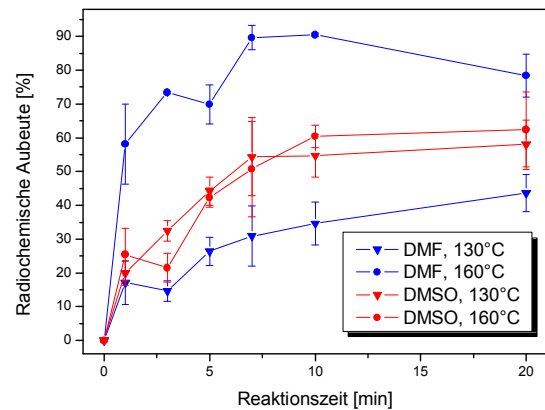


Abb.3: Lösungsmittelabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Substitution des Flumazenil bei 130°C und 160°C ; $c(\text{FMZ}) = 3 \mu\text{mol/mL}$

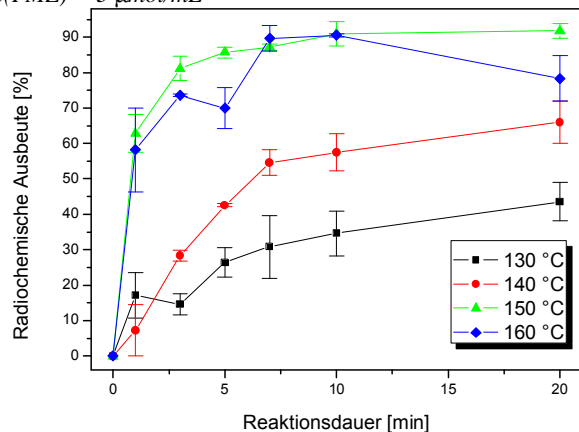


Abb.4: Temperaturabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Substitution des Flumazenil in DMF; $c(\text{FMZ}) = 3 \mu\text{mol/mL}$

Ergebnis: Höchste radiochemische Ausbeuten von 90 – 95 % konnten in DMF bei einer Reaktionstemperatur von 150°C bereits nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten erreicht werden (Abb.4). Nachteilig bei der Synthese des [^{18}F]FMZ über $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopenaustausch ist jedoch die Verwendung der Referenzverbindung als Markierungsvorläufer, welche in einer geringen spezifische Aktivität des Produktes resultiert.

Literatur:

- [1] Moerlein S.M., J Nucl Med 31 (1990) 902
- [2] Moerlein S.M., Permuter J.S., Eur J Pharmacol 218 (1992), 109-115
- [3] Gründer G., Siessmeier T., Lange-Asschenfeldt C. et al., Eur J Nucl Med 28(10) (2001), 1463-1470
- [4] Ryzhikov N.N., Gomzina N.A., Fedorova O.S. et al., Radiochemistry 46(3), (2004), 290-94

Synthese und ^{18}F -Markierung des Benzodiazepin-Antagonisten Flumazenil

T.Capito, M.Piel, F.Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung: Die Benzodiazepin-Bindungsstelle nimmt für eine Reihe pharmazeutischer Fragestellungen eine interessante Rolle ein. Liganden dieser Bindungsstelle können auf Krankheitsbilder wie Epilepsie, Schlaf- und Angststörungen Einfluss nehmen wie z.B. der Benzodiazepin-Antagonist Flumazenil (FMZ). Im Bereich der nicht-invasiven Bildgebung hat sich hierbei [^{11}C]FMZ als geeigneter Ligand zur Charakterisierung des Benzodiazepinrezeptorstatus bewährt. Aufgrund der längeren Halbwertszeit von ^{18}F -Fluor ($T_{1/2} = 110$ min) und des besseren Auflösungsvermögens wäre ein ^{18}F -markiertes Derivat wünschenswert. Deshalb kam es bereits zur Entwicklung des ^{18}F -markierten Derivates 5-(2'-[^{18}F]Fluor-ethyl)-flumazenil (FEF, Abb.1), welches zwar die günstigeren Isotopeneigenschaften besitzt, allerdings eine ungünstigere biochemische Kinetik aufweist [1-3].

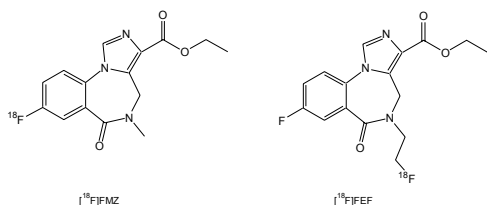


Abb.1: Struktur von [^{18}F]FMZ und [^{18}F]FEF

Ziel war es über einen geeigneten Markierungsvorläufer eine ^{18}F -Direktmarkierung am Aromaten mit möglichst hohen radiochemischen Ausbeuten zu ermöglichen, wodurch das resultierende [^{18}F]FMZ die vorteilhaften Isotopeneigenschaften des ^{18}F -Fluors mit dem optimalen biochemischen Profil des FMZ besitzen sollte.

Synthese des [^{18}F]Flumazenil: Die Markierung des FMZ durch ^{18}F -Substitution einer Nitro-Abgangsgruppe in Position 7 wurde schon von Ryzhikov et al. [4] beschrieben (Abb.2).

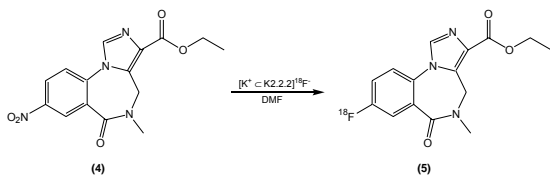


Abb.2: Direktmarkierung des [^{18}F]Flumazenil über einen Nitro-Markierungsvorläufer

Es sollte unter Variierung der Parameter Temperatur und Basenzusatz eine Optimierung der ^{18}F -Markierung des FMZ über einen zuvor synthetisierten Nitro-Markierungsvorläufer (MV) vorgenommen werden [5]. Während der ersten Markierungsreaktionen ließ sich nur ein unbekanntes Nebenprodukt identifizieren, was auf eine unzureichende Reinheit des Markierungsvorläufers schließen ließ. Daraufhin erfolgte eine erneute Aufreinigung des Markierungsvorläufers [5]. Unter Verwendung dieses mehrfach aufgereinigten Markierungsvorläufers gelang die ^{18}F -Markierung in ersten Experimenten und das Produkt konnte mittels Radio-HPLC

durch Co-Injektion von [^{19}F]FMZ identifiziert werden. Der Nachweis des [^{18}F]FMZ wurde entsprechend der Analytik des $^{19}\text{F}/^{18}\text{F}$ -Isotopenaustausch durchgeführt [6].

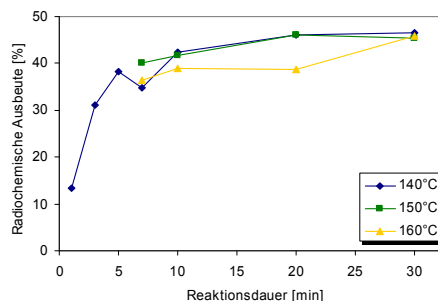


Abb.3: Temperaturabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der NO_2 - ^{18}F -Substitution des Flumazenils in DMF; $c(\text{MV}) = 6 \mu\text{mol}/\text{mL}$

Bei 150°C in DMF und einer MV-Konzentration von $6 \mu\text{mol}/\text{mL}$ konnte nach 20 Minuten eine radiochemische Ausbeute von über 45 % erreicht werden (Abb.3). Es kommt dabei ebenfalls zur Bildung eines unerwünschten Nebenprodukts, das sich allerdings innerhalb von 5-7 Minuten vollständig zersetzt.

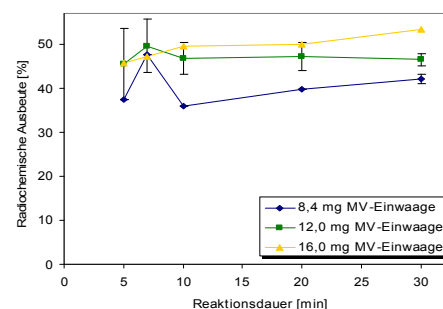


Abb.4: Konzentrationsabhängigkeit der radiochemischen Ausbeute der NO_2 - ^{18}F -Substitution des Flumazenils in DMF

Bei Untersuchungen des Konzentrationseinflusses (Abb.4) auf die radiochemischen Ausbeuten zeigte sich, dass mit einer MV-Einwaage von 12,0 mg die optimale radiochemische Ausbeute erreicht wurde.

Ausblick: Zurzeit wird an der Optimierung des Basenzusatzes gearbeitet. Dieser sollte wegen der im Molekül vorhandenen Ethylestergruppe möglichst gering sein, da sonst eine Abspaltung dieser funktionellen Gruppe nicht ausgeschlossen werden kann. Nach abgeschlossener Optimierung soll die Synthese des [^{18}F]FMZ auf eine Apparatur übertragen werden und erste Experimente am Kleintier-PET stattfinden.

Literatur:

- [1] Moerlein S.M., J Nucl Med 31 (1990) 902
- [2] Moerlein S.M. et al., Eur J Pharmacol 218 (1992), 109-115
- [3] Gründer G. et al., Eur J Nucl Med 28(10) (2001), 1463-1470
- [4] Ryzhikov N.N. et al., Radiochemistry 46(3), (2004), 290-94
- [5] Capito T. et al., Jahresberichte 2005 Bericht C7
- [6] Capito T. et al., Jahresberichte 2005 Bericht C5

Synthese von 7-Nitro-flumazenil

T.Capito, M.Piel, F.Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung: Die Benzodiazepin-Bindungsstelle nimmt für eine Reihe pharmazeutischer Fragestellungen eine interessante Rolle ein. Liganden dieser Bindungsstelle können auf Krankheitsbilder wie Epilepsie, Schlaf- und Angststörungen Einfluss nehmen wie z.B. der Benzodiazepin-Antagonist Flumazenil (FMZ). Im Bereich der nicht-invasiven Bildgebung hat sich hierbei [¹¹C]FMZ als geeigneter Ligand zur Charakterisierung des Benzodiazepinrezeptorstatus bewährt. Aufgrund der längeren Halbwertszeit von ¹⁸F-Fluor (T_{1/2}=110 min) und des besseren Auflösungsvermögens wäre ein ¹⁸F-markiertes Derivat wünschenswert. Deshalb kam es bereits zur Entwicklung des ¹⁸F-markierten FMZ-Derivates 5-(2'-[¹⁸F]Fluorethyl)-flumazenil (FEF, Abb.1), welches zwar die günstigeren Isotopeneigenschaften besitzt, allerdings eine ungünstigere biochemische Kinetik aufweist [1-3].

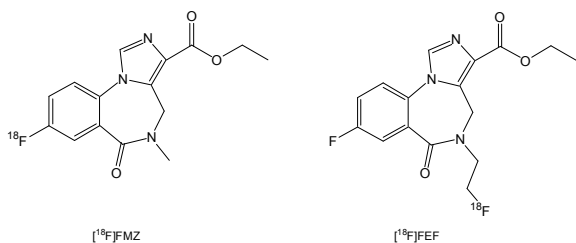


Abb.1: Struktur von [¹⁸F]FMZ und [¹⁸F]FEF

Ziel war es, einen geeigneten Markierungsvorläufer zu synthetisieren, um darauf folgend eine ¹⁸F-Direktmarkierung am Aromaten mit möglichst hohen radiochemischen Ausbeuten zu ermöglichen.

Synthese des 7-Nitro-flumazenil: Die Synthese des hergestellten Markierungsvorläufers des Flumazenils, das Ethyl-8-nitro-5,6-dihydro-5-methyl-6-oxo-4H-imidazo-[1,5- α][1,4]benzodiazepin-3-carboxylat (4), wurde schon von Hunkeler et al. [4] und Gu et al. [5] in der Literatur beschrieben (Abb.2):

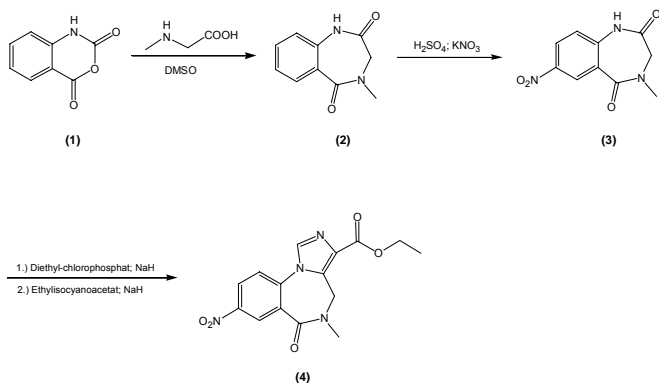


Abb.2: Syntheseweg des Markierungsvorläufers 7-Nitro-flumazenil

Im ersten Schritt der 3stufigen Synthese wurde das Isatonsäureanhydrid (1) mittels Sarcosin zu dem Dicarbonsäureamid umgesetzt. Das so erhaltene 3,4-Dihydro-4-methyl-2H-1,4-benzodiazepin-2,5-(1H)-dion (2) wurde im nächsten Schritt durch Behandlung mit KNO₃/H₂SO₄ in Position 7 nitriert.

Diese funktionelle Gruppe stellt bei der nukleophilen Substitution am Aromaten eine sehr gute Abgangsgruppe dar und soll in der späteren radiochemischen Synthese durch [¹⁸F]Fluorid substituiert werden. Im letzten Schritt wurde die freie Amidfunktion mit NaH deprotoniert und durch Zugabe von Diethylchlorphosphat das entsprechende Enolphosphat gebildet. Anschließend Umsetzung mit Ethylisocyanacetat lieferte das gewünschte [1,4]Benzodiazepin.

Ergebnis: Sowohl die Synthese der ersten wie auch der zweiten Stufe ließen sich in hohen Ausbeuten reproduzieren. Jedoch stellte die anschließende Markierungsreaktion sehr hohe Anforderungen an die Reinheit des Markierungsvorläufers, weshalb sich die Aufreinigung des Produktes als bedeutend aufwendiger herausstellte als aus der Literatur ersichtlich war.

Erste Versuche einer säulenchromatographischen Aufreinigung dieser Verbindung resultierten in einem braunen Feststoff, welcher laut NMR und massenspektrometrischer Untersuchung eine Reinheit von >95 % besaß. In den darauf folgenden Direktmarkierungen ließ sich jedoch nicht das gewünschte [¹⁸F]FMZ darstellen, sondern es kam ausschließlich zur Bildung eines unbekanntes Nebenproduktes. Es konnte angenommen werden, dass der Nitro-Markierungsvorläufer (4) noch eine unerwünschte Verunreinigung enthielt. Daher wurde für die folgenden Synthesen des Markierungsvorläufer ein deutlich aufwendigeres Aufreinigungsverfahren untersucht: Zunächst wurde das Edukt für die Synthese des Markierungsvorläufer zweimalig einer säulenchromatographischen Reinigung unterworfen, um danach aus Ethanol umkristallisiert zu werden. Das daraus erhaltene Rohprodukt wurde anschließend mittels HPLC nochmals weiter aufgereinigt.

Literatur:

- [1] Moerlein S.M., J Nucl Med 31 (1990) 902
- [2] Moerlein S.M. et al., Eur J Pharmacol 218 (1992), 109-115
- [3] Gründer G. et al., Eur J Nucl Med 28(10) (2001), 1463-1470
- [4] Abwandlung von Hunkeler W. et al., U.S.Pat. 3,352,815, (1982)
- [5] Gu Z.-Q. et al., J Med Chem 36, (1993), 1001-1006

Synthese und ^{18}F -Markierung des Monoaminoxidase-Hemmers Harmin

T.Capito, M.Piel, F.Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung: Monoaminoxidasen (MAO) sind Enzyme, die an der oxidativen Desaminierung von Monoaminen im Stoffwechsel beteiligt sind. Es existieren zwei verschiedene Klassen von MAO im Körper, MAO A und MAO B, wobei jede Form durch ihre Substratspezifität, Substratspezifität und Sensitivität gegenüber inhibitorischen Substanzen charakterisiert werden kann. Durch Blockade des Enzyms Monoaminoxidase (MAO) kommt es zu einer Erhöhung der Konzentration der Monoamine in den Vesikeln der Nervenzelle. Für MAO B existieren bereits seit längerem geeignete, radiopharmazeutisch einsetzbare Verbindungen wie L- ^{11}C Deprenyl und L- ^{11}C Deprenyl-D₂. Sie werden verwendet bei Untersuchungen zu neurodegenerativen Erkrankungen wie Morbus Parkinson, Alzheimer, Schizophrenie und Suchterscheinungen wie Nikotin- und Kokainabhängigkeit [1].

Harmin (1-Methyl-7-methoxy-3-carbolin) gehört zur Substanzklasse der β -Carbolinalkaloide und ist ein Monooxidase A-Hemmer. Als geeigneter Marker zur Bildgebung von MAO A wurde bereits das ^{11}C Harmin untersucht. Erste Veröffentlichungen zeigen eine hohe Affinität des ^{11}C Harmins zu MAO A ([2,3]), welche bisher mittels PET nicht visualisiert werden konnte. Allerdings wurde das entsprechende ^{18}F -Analogon bisher noch nicht untersucht. Bedingt durch die Molekülstruktur sollte die Radiosynthese unter Verwendung des sekundären Markierungsvorläufers ^{18}F Fluorethyltosylat (^{18}F FETos) erfolgen. Aufgrund der Synthese und Markierungsstrategie wird als Produkt ^{18}F Fluorethylharmin (^{18}F FE-Harmin) erhalten.

Synthese von ^{18}F FE-Harmin: Um das Molekül mit ^{18}F FETos zu markieren, ist eine nukleophile Funktion notwendig. Durch eine Demethylierungsreaktion sollte daher das Harmin in sein demethyliertes Hydroxyderivat überführt werden. Die saure Etherspaltung des Harmins (1) wurde gemäß Literatur mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig durchgeführt und lieferte Harmol (2) mit Ausbeuten von über 70% [2].

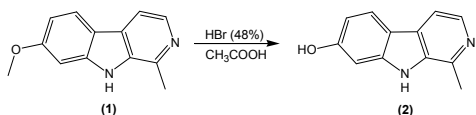


Abb.1: Synthese von Harmol (2)

Die Synthese des FE-Harmin (3) erfolgte aus dem synthetisierten Harmol (2) und 1-Brom-2-fluorethan in Ethanol unter Verwendung eines Überschusses an den Hilfsbasen Kaliumcarbonat und Natriumethanolat.

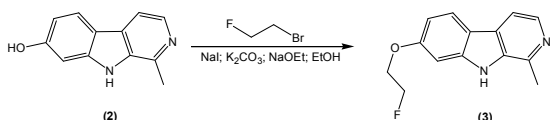


Abb.2: Synthese von Fluorethyl-Harmin (3)

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ^{18}F -Fluorethylierung des Harmols (2) wurde in DMSO durchgeführt und die phenolische Hydroxyfunktion mittels einer 5N Natronlauge deprotoniert.

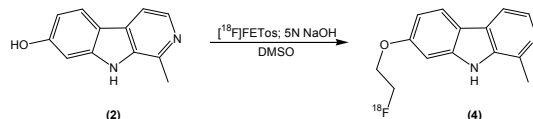


Abb.3: Synthese von ^{18}F Fluorethyl-Harmin (4)

Zur Untersuchung der Reaktionskinetiken wurde der Markierungsvorläufer auf eine gewünschte Reaktionstemperatur temperiert (80-160°C) und die Reaktion durch Zugabe des ^{18}F FETos gestartet. Nach gewählten Zeitpunkten (t = 1, 3, 5, 7, 10 und 20 Minuten) wurden der Reaktionslösung Aliquots von 100 μl entnommen, um ihre Zusammensetzung zu analysieren.

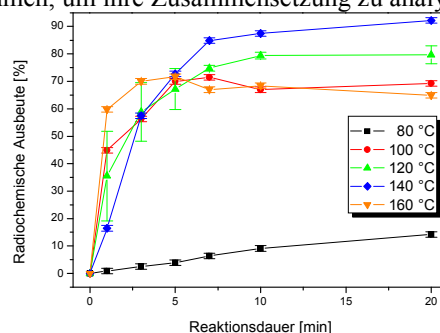


Abb.4: Temperaturabhängigkeit der Umsetzung des Harmols mit ^{18}F FETos in DMSO unter Zugabe äquimolarer Mengen 5N NaOH, c(Harmol)=15 $\mu\text{mol}/\text{mL}$

Trennung und Analyse: Analytische HPLC: LiChrospher 100 RP 18-5 μ EC; 250x4 mm, 50 mM Ammoniumformiat/Acetonitril (60:40); Fluss 1,0 ml/min; UV-Detektion bei 254 nm; Retentionszeit 5,2 min.

Ergebnis: Es konnte gezeigt werden, dass der Markierungsvorläufer Harmol (2) im Lösungsmittel DMSO in Anwesenheit von äquimolaren Mengen 5N NaOH mit dem sekundären Markierungsvorläufer ^{18}F FETos in hohen RCA (>85%) ^{18}F -fluorethylt werden kann. Die optimale Reaktionstemperatur liegt bei 140°C, wobei bereits nach drei Minuten eine radiochemische Ausbeute von über 80 % erreicht wurde.

Ausblick: Im Rahmen der weiteren Evaluierung sollen die Affinitäten des FE-Harmins zur MAO-A bestimmt und erste Tier-PET-Studien an Ratten durchgeführt werden.

Literatur:

- [1] MacGregor R.R et al., J Lab Compds Radiopharm (1988) **25**, 1
- [2] Bergström M. et al., Nucl Med Biol (1997) **24**, 381-389
- [3] Capito T. et al., JB 2004 Bericht C9

Synthesis und radioactive labelling of N-(2-[¹⁸F]Fluoroethyl)2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl)nortropane (β-CIT-FE)

P. Riss, M. Piel, S. Höhnemann, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Introduction: Dopaminergic neurotransmission plays an important role in the central nervous system. The dopamine transporter (DAT) is a membrane bound protein at the pre-synaptic terminal of dopaminergic neurons, which is important for the regulation of dopamine (DA) at the synaptic gap. DAT related reuptake of DA into neurons is an essential feedback signal in dopaminergic signal transmission. Pathologic alterations of dopaminergic functions or morphology, e.g. decreased biotransformation of L-DOPA into DA or an increase of DA-receptor or DAT availabilities are very closely related to several neuropsychiatric disorders, including parkinsonism, schizophrenia or ADS. Beside suitable L-DOPA mimics and DA-receptor ligands, fluorine-18 labelled DAT ligands are of certain interest for clinical diagnosis of neuropsychiatric diseases. Moreover, quantification and localisation of monoamine transporters using positron emission tomography (PET) are important tools in understanding or defining functions and pharmacology of the dopaminergic system.

N-(2-[¹⁸F]fluoroethyl)-2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl)nortropane (β-CIT-FE) **7** is a selective DAT ligand, based on cocaine. Some ¹²³I-labelled analogues of β-CIT became diagnostic radiotracers for SPECT (e.g. DATSCAN®). Its fluorine-18 labelled counterparts, however, will enable full quantification, in addition to improved temporal and spatial resolution by the use of PET.

Aim: Aim of this study was to establish a synthetic route leading from commercially available cocaine to the labelling precursor 2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl) nortropane (β-norCIT). This compound subsequently had to be fluorinated via [¹⁸F]fluoroalkylation using 2-[¹⁸F]fluoroethyl-tosylate ([¹⁸F]FETos).

Synthesis: Commercially available cocaine hydrochloride **1** was hydrolysed with diluted hydrochloric acid to afford ecgonin **2** in excellent yield. After elimination of water and reesterification with methanol, anhydro-ecgoninmethylester **3** was obtained in good yield. Stereoselective addition of phenylmagnesiumbromide yielded 2β-carbomethoxy-3β-phenyl-tropane **4** which was iodinated in position 4 of the phenyl ring to obtain 2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl)tropane (β-CIT) **5**. Demethylation with 1-chloroethylchloroformate afforded the desired labelling precursor 2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl)nortropane **6** in good yields.

Radiolabelling: [¹⁸F]Fluorine was incorporated via ¹⁸F-fluoroalkylation using [¹⁸F]FETos. 2-[¹⁸F]FETos was prepared in an automated radio-synthetic module by reacting ethylene-1,2-ditosylate with potassium carbonate [K⁺∩2.2.2]¹⁸F complex (MeCN, 88°C, 3 min). The product was purified using semi-preparative RP HPLC (MeCN:H₂O, 1:1), separated by solid phase extraction and eluted in DMSO.

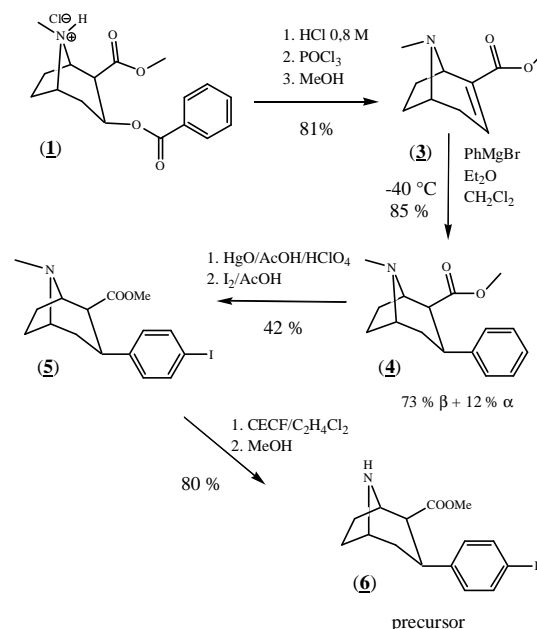


Fig.1: Synthetic route from cocaine hydrochloride **1** to 2β-carbomethoxy-3β-(4-iodophenyl)nortropane **6**.

Radiolabelling of **6** was performed in 5 mL wheaton reaction vials by reacting 50 MBq [¹⁸F]FETos with 3 mg of **6** (DMSO, 80-120°C, 20 min).

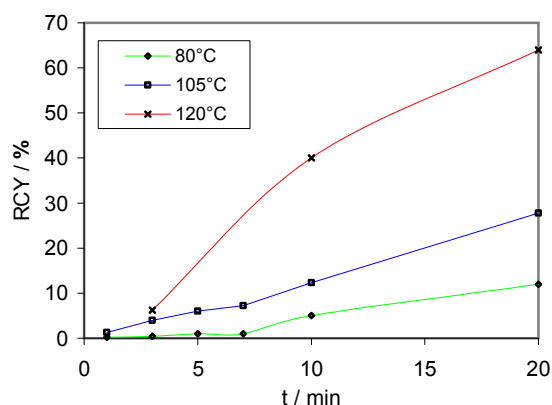


Fig.2: Radiochemical yields versus reaction time at different temperatures. (3 mg precursor, 20 min reaction time, DMSO, 80°C, 105°C, 120°C)

Results: The labelling precursor **6** was obtained in a good yield of 25% after 6 steps. A maximum RCY of about 65% was achieved after a reaction time of 20 min at 120°C using DMSO as solvent.

References:

- [1] Neumeyer, J. L. et al., J. Med. Chem., 37, (1994), 1558 ff
- [2] Xu, L. et al., Heterocyclic Chemistry, 33, (1996), 2037 ff
- [3] Swahn, C.-G. et al., J. Label. Compd. Rad., 38, (1996), 675 ff
- [4] Clarke, R. L. et al., J. Med. Chem., 16, (1973), 1260 ff
- [5] Meltzer, P. C. et al., J. Med. Chem., 36, (1993), 855 ff

Synthese und Evaluierung Hydantoin-substituierter Indolcarbonsäuren zur Visualisierung des NMDA-Rezeptorstatus mittels der Positronen-Emissions-Tomographie (PET)

A. Bauman¹, M. Piel¹, S. Höhnemann¹, M. Jansen³, G. Dannhardt², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

²Institut für Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 5, 55128 Mainz

³Department of Physiology & Biophysics, Albert Einstein College of Medicine, Yeshiva University, New York, USA

Im Rahmen dieses Projektes^{1,2} wurden neuartige Liganden auf Basis einer Hydantoin-substituierten Dichlorindol-2-carbonsäure, angelehnt an Synthesvorschriften von Jansen et al.³, hergestellt. Hierzu wurde die Leitstruktur im lipophilen Teil des Moleküls im Hinblick auf eine [¹⁸F]Fluorethylierung bzw. [¹¹C]Methylierung modifiziert. Zu diesem Zweck wurden 4 nichtradioaktive Referenzverbindungen (Abb. 1) dargestellt, die sich zum Einen in der Position des Fluorethoxy-Restes unterscheiden und zum Anderen veränderte elektronische Eigenschaften durch Einführen eines Elektronen-ziehenden Chlor-substituenten besitzen. Weiterhin wurde ein Ligand für eine Kohlenstoff-11-Markierung dargestellt. Mit Hilfe der Referenzverbindungen wurde, neben der pharmakologischen Evaluierung, auch eine geeignete Radioanalytik für die Radio-DC und Radio-HPLC etabliert, um bei den späteren radioaktiven Markierungsreaktionen eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung zu gewährleisten.

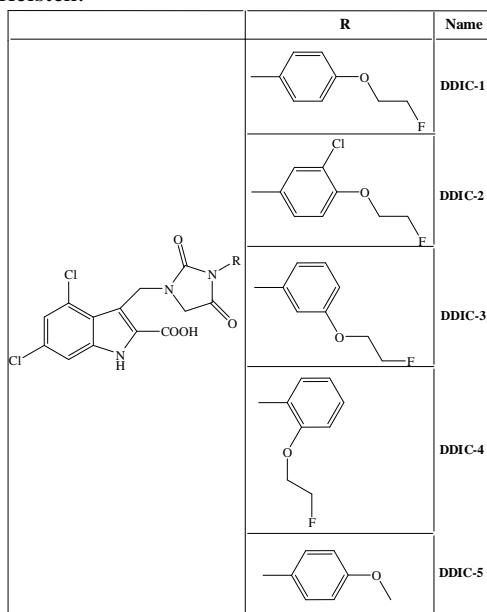


Abb. 1: Referenzverbindungen

Die *in vitro*-Affinität der 5 Referenzverbindungen DDIC-1 – DDIC-5 zur Strychnin-insensitiven Glycinbindungsstelle wurde über die Verdrängung des tritiierten Liganden [³H]MDL-105,519 an präparierten Ratten- oder Schweinehimmelmembranen ermittelt⁴. Neben der Affinität zur Rezeptorbindungsstelle stellt die Fähigkeit der Referenzverbindungen, die Blut-Hirn-Schranke zu überwinden und an ihren Wirkort zu gelangen, ein wichtiges Kriterium dar. In der Regel geschieht dies durch passiven Transport oder Diffusion durch Lipidmembranen. Ein wesentlicher Parameter für die Effizienz dieses Transportvorgangs stellt die Lipophilie einer Substanz dar. Die experimentelle Bestimmung der Lipophilie einer Verbindung erfolgt durch Bestimmung ihres logP-Wertes,

welche den Logarithmus des Verteilungskoeffizienten in einem Octanol/Wasser-Systems darstellt. Da für die Hirngängigkeit einer Verbindung insbesondere die Lipophilie bei einem pH-Wert von 7,4 von hohem Interesse ist und die zu untersuchenden Referenzverbindungen in diesem pH-Bereich in mehreren Ladungszuständen vorliegen können, wurde anstatt des logP der logD (engl.: distribution coefficient) bei einem pH-Wert von 7,4 bestimmt:

$$\log D = \log \frac{\sum_{i=1}^N [\text{Molekül}]_{\text{Octanol}}^x}{\sum_{i=1}^N [\text{Molekül}]_{\text{Wasser}}^x}$$

mit x = Ladung und N = Anzahl der Spezies.

Die hierbei erhaltenen Parameter sind in Abb. 2 zusammengefasst.

Name	IC ₅₀ [nM]	logD _{7,4}
DDIC-1	95	2.07
DDIC-2	493	2.53
DDIC-3	43	2.12
DDIC-4	14	1.51
DDIC-5	47	2.26

Abb. 2: Lipophilien der Verbindungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass die optimale Lipophilie für eine gute Hirngängigkeit bei einem logD_{7,4} ~ 2 liegt. Die ermittelten Werte sind daher insgesamt sehr viel versprechend. Insbesondere sind die Verbindungen DDIC-1 und DDIC-3 für [¹⁸F]-Markierungen und DDIC-5 für [¹¹C]-Markierungen interessant, da sowohl die IC₅₀-Werte als auch die logD_{7,4}-Werte den hohen Anforderungen genügen. Damit sind wesentliche Parameter der Liganden für eine erfolgreiche Visualisierung des NMDA-Rezeptorstatus erfüllt worden. Die Verbindung DDIC-2 besitzt zwar einen exzellenten logD_{7,4}-Wert, scheidet aber durch den hohen IC₅₀-Wert als potentieller Kandidat aus. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man bei Verbindung DDIC-4. Zwar liegt eine hohe Affinität vor, bedingt durch die niedrige Lipophilie scheidet aber auch diese Verbindung als Kandidat aus.

Neben der Möglichkeit, wertvolle diagnostische und therapeutische Informationen über die Beteiligungen des Rezeptors an neurologischen Erkrankungen mittels PET zu erhalten, ordnen sich diese Studien ein in die Strategie der pharmazeutischen Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dannhardt zur Entwicklung von neuartigen Medikamenten mit Wirkungsmechanismen am NMDA-Rezeptor.

References

- Bauman, A. et al.; Jahresbericht **2003**
- Bauman, A. et al.; Jahresbericht **2004**
- Jansen, M.; Potschka, H.; Brandt, C.; Löschner, W.; Dannhardt G.; *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 64-73
- Dannhardt G., Kohl B. K.; *Curr. Med. Chem.*, **1998**, *5*, 253-263

Funktionalisierung von Partikeln bzw. Markierung von MRT-Partikeln mit Positron-emittierenden Nukliden zur molekularen Visualisierung in vivo mittels PET

M Laurent¹, C Burtea¹, R Muller¹, F Rösch²

¹Département de Chimie Organique et Biomédicale, Laboratoire de R.M.N. et d'Imagerie Moléculaire, Faculté de Médecine-Faculté des Sciences, Université de Mons-Hainaut, Belgien;

²Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

In diesem Projekt sollten sehr kleine Dextran-umhüllte Fe₃O₄-Kristalle (USPIOs) dahingehend modifiziert werden, dass diese für die MR-Diagnostik relevanten Verbindungen eine biologische Affinität zu bestimmten Tumortypen erhalten. Damit sollte ein molekulares Targeting ermöglicht werden, was u.U. als diagnostische Methode klinisch relevant sein könnte. Dazu wurde aus dem Institut für Kernchemie ein Octapeptid (Octreotid) ausgewählt, welches eine hohe Bindungsaffinität zu humanen Somatostatin-Rezeptoren aufweist. Solche Rezeptoren sind auf neuroendokrinen Tumoren überexprimiert und bilden in der Radiopharmazie bzw. Nuklearmedizin bereits ein bewährtes System Targetingvektor / biologisches Target.

Dieses Lys³-boc-geschützte Octreotid sollte über geeignete präparativ-organische Synthesen an USPIOs gekoppelt werden. Hier fanden Experimente in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Robert Muller, Département de Chimie Organique et Biomédicale, Laboratoire de R.M.N. et d'Imagerie Moléculaire, Faculté de Médecine-Faculté des Sciences, Université de Mons-Hainaut, Belgien, statt. Diese Gruppe stellte die Dextran-umhüllten Fe₃O₄-Kristalle zur Verfügung.

Anschließend sollte in ersten Evaluierungen getestet werden, ob diese Octreotid-„grafted“ USPIO-Konjugate in Zellen aufgenommen werden bzw. noch eine hohe Affinität zum Tumorrezeptor aufweisen. Dazu wurde der belgischen Gruppe die entsprechende Zelllinie AR4-2J aus Mainz bereitgestellt. Die Tests wurden nach 2 Methoden durchgeführt: Inkubation der Konjugate USPIO-g-Oct mit Zellen im Kulturmedium bzw. C-MALISA-Test nach [1].

Synthesen: Das Lys³-boc-geschützte Octreotid wurde kovalent in einer 2-Stufen-Reaktion eingeführt: Epichlorhydrin wurde an die Hydroxy-Gruppen der Dextran-Hülle der Fe₃O₄-Kristalle gekoppelt, um ein terminales Halogenderivat zu erzeugen, welches als Bindungsstelle für das Peptid wirkt [2]. Danach wurde die Lys³-boc-Gruppe der nicht-terminalen NH₂-Gruppe des Octreotids mittels THF entschützt. Der pH wurde auf 7 mittels NaOH eingestellt und die Suspension dialysiert.

Analytik: Zur Charakterisierung der Partikel wurden *Photon Correlation Spectroscopy* (PCS) und *relaxivity profiles* bei verschiedenen Feldstärken aufgenommen. Die PCS-Messungen ergaben einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser der USPIOs von 30 nm.

Validierungen: Bei den Tests in Kulturmedium wurde das spezifische Kontrastmittel USPIO-g-Oct in geringeren Konzentrationen aufgenommen als das nicht-konjugierte USPIO (Abb. 1). Eine Erklärung könnte sein, dass im Gegensatz zur intrazellulären Inkorporation der USPIOs das USPIO-g-Oct eher/nur am transmembranständigen Rezeptor extrazellulär gebunden bleibt. Weitere Hypothesen sind

eine eventuelle Zerstörung der Rezeptoren durch Trypsin (verwendet zum Ablösen der Zellen) oder ein Verlust der Bindungsaffinität des am USPIO konjugierten Octreotids. Die Ergebnisse der C-MALISA-Tests belegten insofern die erste Hypothese, da eine höhere Bindungskapazität für das USPIO-g-Oct als für die Referenz-USPIOs nachgewiesen werden konnte (Abb. 2). Allerdings konnte diese Bindung erst bei langen Echozeiten im MRI (530 ms) erhalten werden, was wiederum auf eine geringe Konzentration des funktionalisierten Kontrastmittels hinweist.

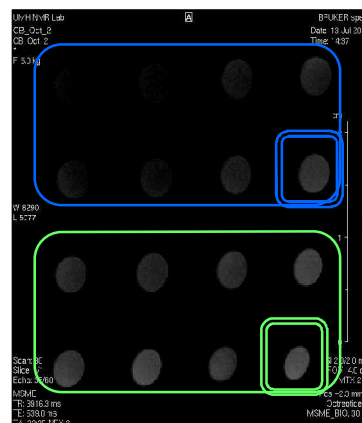


Abb. 1: MR-Messungen (TR/TE = 3000/530 ms) der Tumorzellen inkubiert mit USPIO-g-Oct (blau) bzw. USPIO (grün) in verschiedenen Konzentrationen (4-0.25 µmol Fe/mL). Proben im Doppelrahmen sind Referenzproben.

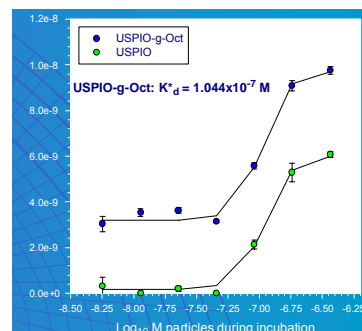


Abb. 2: Aufnahmen von USPIO-g-Oct bzw. USPIO in verschiedenen Konzentrationen in AR4-2J-Tumorzellen (C-MALISA-Tests)

Ausblick: Die biologische Funktionalisierung von Dextran-USPIOs mit tumoraffinen Peptiden ist chemisch möglich. Diese Verbindungen stehen am Beispiel des Systems USPIO-g-Oct für weitere Studien zur Verfügung. Hier bliebe zu untersuchen, inwieweit die durch das zugrunde liegende molekulare targeting zu erwartende geringere Konzentration der modifizierten USPIOs am Tumor noch für MRT-Messungen relevant ist.

1. Burtea C, Laurent S, Roch A, Vander Elst L, Muller RN, C-MALISA (Cellular Magnetic-Linked Immunosorbent Assay), a new application of cellular ELISA for MRI, *J. Inorg. Chem.*, 99(5), 1135-1144 (2005).
2. L Josephson, C-H Tung, A Moore, R Weissleder, High efficiency intracellular magnetic labelling with novel superparamagnetic-tat peptide conjugates, *Bioconjugate Chem.*, 10, 186-191 (1999)

PET-studies of methamphetamine enantiomers

S. L. Dewey¹, C. Kroll², R. Ferrieri¹, W. Schiffer¹, D. Alexoff¹, N. D. Volkow³, J. S. Fowler¹

¹Brookhaven National Laboratory, Chemistry Department, Upton, NY, USA

²Johannes Gutenberg-Universität, Fachbereich Chemie, Mainz; ³NIDA, Rockville, MD, USA

Introduction: Methamphetamine (METH) is a highly addictive stimulant drug which is toxic not only to brain but also to peripheral organs. d-METH, which produces a large elevation in extracellular dopamine through blockade of the dopamine reuptake site and the vesicular monoamine transporter, is about 5 times more potent than l-METH. Because high uptake and rapid brain entry of a drug is crucial in stimulant reinforcement and because peripheral organ toxicity is also a concern, we set out to determine (1) whether brain uptake and kinetics are consistent with the intense effects of d-METH and with differences between the two enantiomers and (2) to identify target organs for METH and its labeled metabolites. METH metabolism proceeds initially by both aromatic hydroxylation to p-hydroxymethamphetamine (pOHMETH) and by N-demethylation to amphetamine (AMPH). We developed a rapid assay of unchanged radiotracer in plasma, requiring the separation of the lipophilic labeled metabolite pOHMETH ($\log P=1.7$)

Methods: d- and l-METH were prepared from d- and l-AMPH and [¹¹C]methyl iodide according to Inoue et al (1990). Anesthetized baboons (ketamine and isoflurane) were injected with 2-4 mCi of [¹¹C]d- or l-METH and anesthetized rats (ketamine/xylazine) were injected with 1.5-1.8 mCi of [¹¹C]d- or l-METH for dynamic PET or microPET scanning for 60-90 minutes. Plasma samples were analyzed by both High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) and robotic solid phase extraction (rSPE) to determine metabolism. Plasma for rSPE was added to water on top of a CN (cyanopropyl) bonded-phase silica cartridge and pushed through the column. The cartridge was rinsed with water or methanol. All fractions and the cartridge were assayed for radioactivity. Labeled metabolites rinsed off the cartridge while [¹¹C]METH remained. Scans of a baboon torso were also carried out with [¹¹C]d-METH. Plasma protein binding (PPB) was also measured.

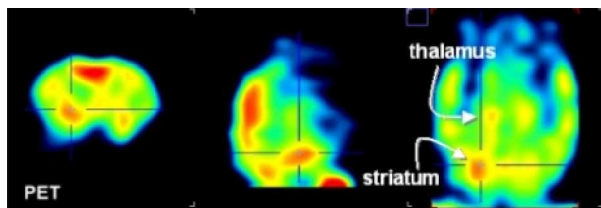


Fig. 1: microPET scan of [¹¹C]d-METH in a rat showing specific uptake. Cross-hairs intersect in the right striatum in all three planes.

Results: [¹¹C]d- and l-METH had a radiochemical purity of >99% and specific activities of 0.6-3.4 Ci/ μ mol. In baboons (n=5) average d-METH peak uptake occurred earlier for cerebellum (Cb) than striatum (Str) (4.1 ± 2.7 vs 7.8 ± 2.8 min; $p=0.015$) while there was no difference in peak uptake (0.033 ± 0.008 vs 0.034 ± 0.007 %dose/cc). The

half time for clearance from peak was slower for Str vs Cb (81 ± 14.7 vs 57.2 ± 15.9); $p=0.001$). The ratio Str/Cb was 1.27 ± 0.05 . Comparison of d- and l-METH in the same baboon (n=2) showed no significant difference in time to peak, %dose/cc, $t_{1/2}$ or Str/Cb. MicroPET runs comparing d- and l-METH in the rat (n=2) were similar to baboon with Cb peaking earlier (5 vs 9 min) and clearing more rapidly ($T_{1/2}$ 62 vs 71 min) than Str. Uptake in peripheral organs for baboon for d-METH was highest in the kidney »liver»spleen»heart»lung. There is a significant difference in the metabolic profiles of d- and l-METH (Fig. 3).

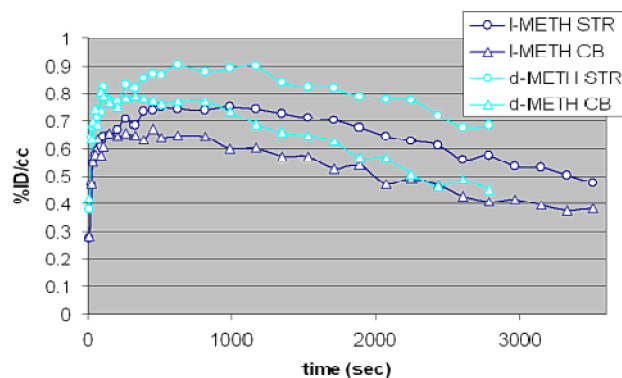


Fig. 2: Uptake kinetics of [¹¹C]d- and l-METH. Both enantiomers were injected in the same rat, one week apart. The profiles are very similar.

Conclusions: The high and rapid uptake of METH into the brain probably plays a role in its intense stimulant properties. However, since the brain uptake and kinetics of d-METH are similar to l-METH (Fig. 2), brain availability and pharmacokinetics do not account for its more intense stimulant effects. The metabolism was the only remarkable difference found between d- and l-METH. High uptake in kidneys and liver indicate that these will be the target organs in dosimetry for future studies of [¹¹C]METH pharmacokinetics in humans.

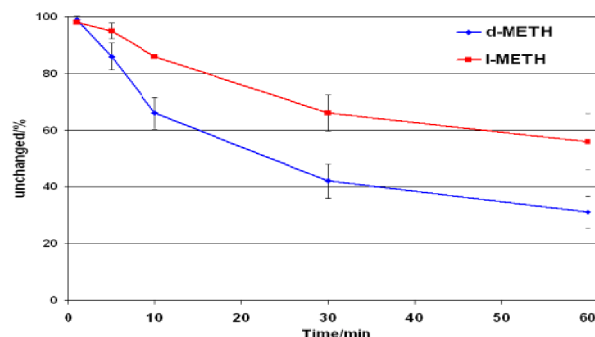


Fig. 3: Metabolism of [¹¹C]d- and l-METH in baboon. The curves show the results of rSPE analysis of [¹¹C]d-METH (N=6) and [¹¹C]l-METH (N=2) in baboon plasma.

References:

Inoue et al., Effect of reserpine on the brain uptake of [¹¹C]-METH. Eur J Nucl Med. 1990;17(3-4):121-6

Supported by DOE-OBBER, NIH, ONDCP and DAAD.

Erste *in vivo*-Experimente mit 4,6-dichloro-3-((3-(4-(2-[¹⁸F]fluorethoxy)phenyl)-2,4-dioximidazolidin)-1H-indol-2-carbonsäure zur bildlichen Darstellung des NMDA-Rezeptors mittels PET

A. Bauman¹, M. Piel¹, S. Höhnemann¹, M. Jansen⁴, U. Schmitt³, G. Dannhardt², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

²Institut für Pharmazie, Johannes Gutenberg-Universität, Staudingerweg 5, 55128 Mainz

³Psychiatrische Klinik und Poliklinik, Johannes Gutenberg-Universität, Untere Zahlbacher Str. 8, 55131 Mainz

⁴Department of Physiology & Biophysics, Albert Einstein College of Medicine, Yeshiva University, New York, USA

In der Vergangenheit¹ konnten Reaktionsbedingungen für die [¹⁸F]Fluorethylierung von Ethyl-4,6-dichloro-3-((3-(4-hydroxyphenyl)-2,4-dioximidazolidin-1-yl)methyl)-1H-indol-2-carbonsäure (MVDDIC-1) erarbeitet werden, durch die eine für μ -PET-Studien ausreichende Menge an radioaktiv markiertem [¹⁸F]DDIC-1 zugänglich ist (Abb. 1).

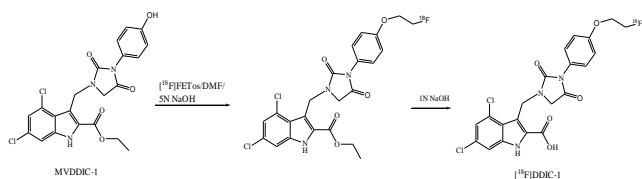


Abb. 1: Radioaktive Markierung von MVDDIC-1 im System FETos/DMF, 100 °C

Zur Darstellung der dynamischen Aktivitätsanreicherung im lebenden Versuchstier wurde in einem ersten Versuch ein *in vivo*-Experiment am I.S.E YAP-(S)PET-Scanner durchgeführt (Abb. 2). Der Scanner besteht aus 4 Detektorblöcken, welche auf einer 4x4 cm² großen Fläche aus 20x20 Kristallen (YAIO₃:Ce), mit den Maßen 2x2x25 mm³ aufgebaut sind. Die Oberfläche der Detektorblöcke ist an einen ortsabhängigen Sekundärelektronen-Vervielfacher R2486 PS-PMT der Firma Hamamatsu gekoppelt, womit Ortsauflösungen von ca. 2 mm erreicht werden können.

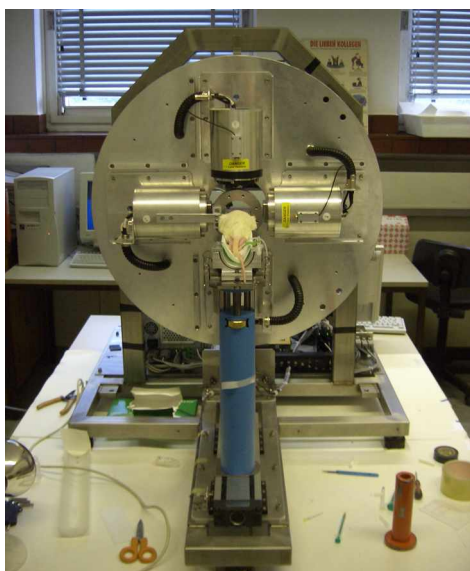


Abb.2: YAP(S)PET-Scanner mit fixiertem Versuchstier

Für die Durchführung des Experiments wurde eine gesunde männliche Sprague-Dawley-Ratte (400 g) mit 1,8 mL Chloralhydrate anästhesiert. 54,2 MBq [¹⁸F]DDIC-1 in 300 μ L isotonischer Kochsalzlösung wurden i.v. über die Schwanzvene injiziert. Anschließend wurden

Koinzidenzdaten für die 511 keV-Gammastrahlung in einem Energiefenster von 50-850 keV für einen Zeitraum von 25 min gesammelt. Die Rekonstruktion der Bilder erfolgte im EM-Algorithmus. Die Voxel-Größe der in Abb. 3 dargestellten Bilder beträgt 250x250 μ m in transaxialer Richtung und 2 mm in axialer Richtung.

Folgende Fragestellungen waren von besonderer Relevanz:

- Permeiert der Ligand die Blut-Hirn Schranke?
- Interagiert der Ligand mit NMDA-reichen Hirnarealen?

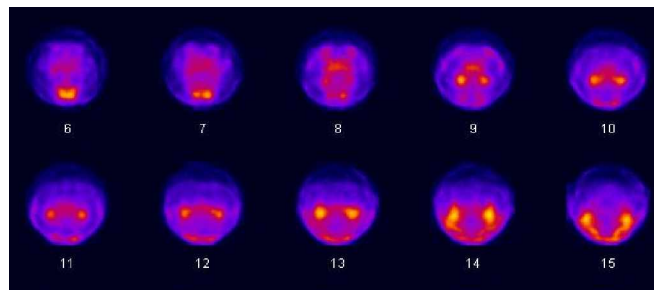


Abb. 3: Darstellung der rekonstruierten Schnittbilder der [¹⁸F]DDIC-1-Aufnahmen als Montage

Die erste Fragestellung kann bejaht werden. Um neben der biochemischen Verteilung des Liganden im Rattenhirn auch eine Aussage über die genaue Morphologie treffen zu können, wurden mit demselben Versuchstier MRT-Aufnahmen durchgeführt. Durch graphische Überlagerung geeigneter Schnittbilder gelangt man zu der in Abb. 4 dargestellten PET/MRT-Überlagerung, welche auf eine Anreicherung des Liganden im Hippocampus, bzw. Nucleus Accumbens hindeuten. Detaillierte *in vivo*- und *ex vivo*-Experimente sind für die Zukunft geplant.

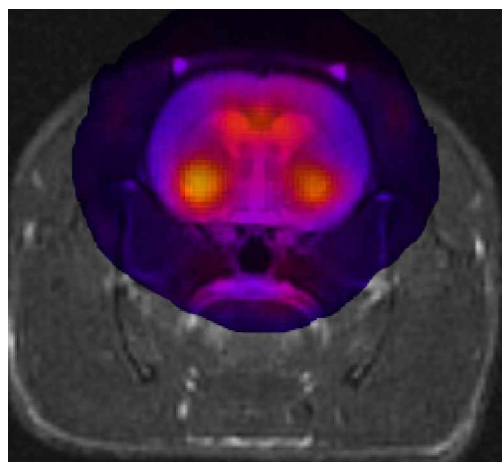


Abb. 4: PET/MRT-Überlagerung der [¹⁸F]DDIC-1-Aufnahmen

1. Bauman, A. et al.; Jahresbericht 2004

Cyclotron produced ^{67}Ga for preparation and clinical application of ^{67}Ga -DOTATOC

K. Zhernosekov¹, Aschoff², D. Filosofov³, M. Jahn¹, M. Jennewein¹, P. H-J. Adrian², H. Bihl², F. Rösch¹
¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, D-55128 Mainz, Germany; ²Klinik für Nuklearmedizin und PET-center, D-70022, Stuttgart, Germany; ³Joint Institute of Nuclear Research, LNP, 141980 Dubna, Russia

Introduction: Radiogallium labelled DOTA-conjugated somatostatin analogues (DOTA-octreotides) are very promising for the diagnoses of somatostatin receptor-expressing tumours due to the high binding affinity to the human somatostatin receptor subtype 2 and an improved pharmacology *in vivo* (Hofmann et al., 2001). Especially if the generator-produced positron emitter ^{68}Ga is used for labelling, excellent visualisation with PET/CT can be performed. However, SPECT is still more widely available and for routine diagnostic radioindium labelled ^{111}In -DTPA-octreotide (Octreoscan) is used. ^{67}Ga (EC, $T_{1/2} = 78.3$ h) is a useful SPECT isotope. To advance this radionuclide for clinical application, in this work we evaluate commercially available ^{67}Ga for preparation of injectable ^{67}Ga -DOTATOC and used it in a pilot study of human somatostatin receptor-expressing tumour imaging with SPECT/CT.

Experimental: Only analytical-reagent grade chemicals and Milli-Q water (18.2 M Ω -cm) were used for all labelling reactions. About 1.0 GBq of ^{67}Ga (III) was obtained from Cyclotron Co., Obninsk Russia in 0.1 M HCl solution with specific activity not less than 370 MBq/ μg (25 MBq/nmol). A ^{67}Ga activity in 0.1 M HCl solution was used directly for labelling in 1 ml of HEPES buffer pH ~ 3.7 in a 2 ml reaction vessels (PP, Brand). The radioactivity concentration was about 500 MBq/ml. The reaction mixture was kept at about 98°C for 30 minutes. For quality control HPLC (Machery Nagel column, Nucleosil 5 C18-AB, 250 \times 4 mm; eluent: 20% AcCN, 80% TFA - 0.01 % in H₂O, 1 ml/min; RT ~ 9 min) was applied.

The theoretical (maximum) specific activity of ^{67}Ga -DOTATOC is 1.48 GBq/nmol. However, in our case labelling was performed after about 1.5 of half-life of ^{67}Ga from the end of its production and processing. ^{67}Ga decays to stable ^{67}Zn . Therefore, even if the content of $^{67/68}\text{Zn}$ (II) from the irradiated zinc target is negligible, the amount of this stable decay product presented in the system is higher than that of the hot-atoms: $[^{67}\text{Ga}] \leq 1.5 \cdot [^{67}\text{Zn}]$.

Divalent zinc was found to be a competitor for incorporation of radionuclides in DOTA with a strong effect already at concentrations of 1 μM (Breeman et al., 2003). In this work labelling was performed at activity concentrations of 500 MBq/ml, resulting in 0.34 μM of gallium and not less than 0.68 μM of zinc concentrations. In this context, for complete incorporation of ^{67}Ga (III), corresponding excess of the ligand is necessary to compensate the content of Zn(II). Following this assumption, a specific activity of about 520 MBq/nmol only could be expected.

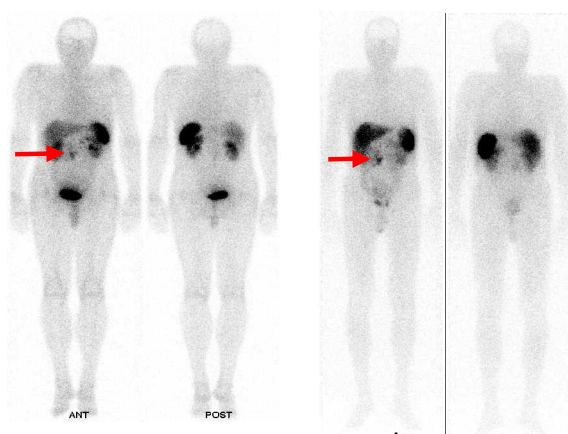
Results: Specific activities of ^{67}Ga -DOTATOC up to ~ 214 MBq/nmol could be achieved. The experimentally obtained value is only a factor 2.4 less than the theoretically ex-

pected one. It confirms the high chemical and radiochemical purity of the commercially obtained isotope and its applicability without additional purification procedure. For *in vivo* studies ^{67}Ga -DOTATOC was used with a specific activity of 70 MBq/nmol. Cold ligand was added to the reaction mixture in order to stabilise the radiolabelled peptide in the system.

The reaction mixture was passed through a small C18 cartridge (Phenomenex Strata-X Tubes, 30 mg), providing quantitative recovery of the peptide on RP. After washing the cartridge with 5 ml H₂O (Aqua ab iniectabilia), the ^{68}Ga -labelled peptide was recovered with 200 – 400 μl of pure ethanol. The ethanol eluate containing the pure ^{68}Ga -DOTATOC was dissolved in 5 – 10 ml 0.9 % saline solution and sterilised by filtration through a 0.22 μm membrane filter.

Two patients with positive somatostatin receptor scintigraphy (Octreoscan[®]) were involved in the pilot study injecting ~ 230 MBq of ^{67}Ga -DOTATOC. Prior to ^{67}Ga -DOTATOC application, each patient had received 180 MBq of ^{111}In -octreoscan one week before. All metastases detected with ^{111}In -DTPAOC could be visualized with ^{67}Ga -DOTATOC as well. Scans of ^{67}Ga -DOTATOC (SPECT/CT) were performed in less than 4 h p.i. to generate excellent images with higher tumour to background ratio compared to ^{111}In -DTPAOC images (Fig. 1). The presence of only faint renal ^{67}Ga -DOTATOC uptake constitutes a further favourable characteristic of this radiolabelled peptide (Zhernosekov et al., 2005)

Figure 1. Planar scintigraphy: ^{111}In -DTPAOC 4 h p.i. (on the



left); ^{67}Ga -DOTATOC 3 h p.i. (on the right)

Hofmann M, Maecke HR, Börner AR, Weckesser E, Schöffski P, Oei ML, Schumacher J, Henze M, Heppeler A, Meyer GJ, Knapp WH. Eur J Nucl Med 2001; 28:1751–1757.

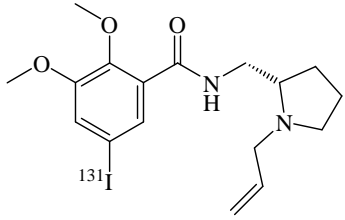
Zhernosekov K, Aschoff P, Filosofov D, Jahn M, Jennewein M, Adrian H-J, Bihl H, Rösch F. Eur J Nucl Med 2005; 9: 1129.

Breeman W, Jong M, Vissel TJ, Erion JL, Krenning EP. Eur J Nucl Med 2003; 30: 918.

Ex vivo-Biodistributionen von [¹³¹I]N-Allylepidepride ([¹³¹I]NAE)

D. Stark¹, M. Piel¹, U. Schmitt², S. Höhnemann¹, U. Mühlhausen¹, F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, ²Klinik für Psychiatrie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Organverteilung des ¹³¹I-markierten Liganden N-Allylepidepride (, eines Radioliganden zur Visualisierung D2-artiger Dopaminrezeptoren im Gehirn, wurde untersucht (Abb. 1). Mit ¹²³I markiert kann NAE zur Diagnostik mittels SPECT eingesetzt werden und eine mögliche Alternative zu [¹²³I]IBZM bieten. Die *in vitro*-Affinität der Referenzverbindung zu D2-artigen Dopaminrezeptoren wurde bereits untersucht [1].

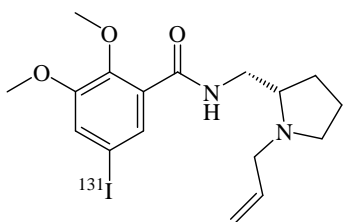


Abb.1: N-(((S)-1-Allylpyrrolidin-2-yl)methyl)-5-iod-2,3-dimethoxybenzamid ([¹³¹I]N-Allylepidepride, [¹³¹I]NAE)

Radioiodierungen mit [¹²³I]NaI und [¹³¹I]NaI des stannylierten Markierungsvorläufers sind bereits durchgeführt worden (Abb. 2) [2, 3].

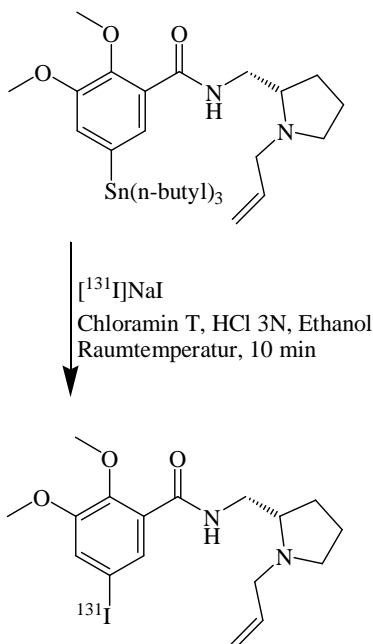


Abb.2: Radiomarkierung des Stannyl-Markierungsvorläufers mit [¹³¹I]NaI zur Darstellung von [¹³¹I]NAE

Im Rahmen der weiteren Evaluierung dieses Liganden wurde eine erste *ex vivo*-Biodistributionsstudie durchgeführt. Dabei sollte die Verteilung des Radioliganden in Organen untersucht werden, die für einen hirngängigen Liganden relevant sind.

Experimentelles: Die Radioiodierung des Stannyl-Markierungsvorläufers (50 µg in 25 µl Ethanol) wurde in einem Chloramin-T/HCl-System ausgeführt. Zur Radioiodierung wurde [¹³¹I]NaI in Natronlauge verwendet. Die Reaktion wurde nach 10 min bei Raumtemperatur abgebrochen. Die gesamte Reaktionslösung wurde mittels HPLC aufgereinigt. Zur Entfernung von Puffersalzen wurde die isolierte Produktfraktion mit Wasser / MeCN verdünnt und auf einer C-18 Kartusche (Waters Sep-Pak® lite) fixiert. [¹³¹I]NAE wurde dann mit Ethanol von der Kartusche eluiert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in isotonischer Kochsalzlösung mit 10 % Ethanol aufgenommen. Diese Lösung wurde in Sprague-Dawley Ratten (180 g) injiziert, die nach bestimmten Zeitpunkten (t = 5, 10, 30, 60 und 90 Minuten; n = 3 / Zeitpunkt) getötet wurden. Hirn, Leber, Niere, Schilddrüse und Blut wurden entnommen und die Verteilung der Verbindung in diesen Organen untersucht (Abb. 3).

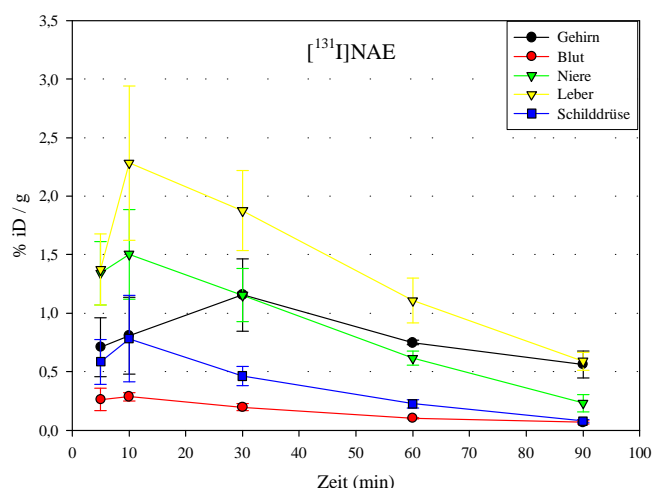


Abb.3: Biodistribution von [¹³¹I]NAE in Hirn, Niere, Leber, Blut und Schilddrüse.

Dabei zeigten sich für Leber und Niere die höchsten Aktivitätsanreicherungen mit einem Maximum nach 10 min im Bereich von 1,5 – 2,3 % iD/g. Die Verbindung reicherte sich zu ca. 1,2 % iD/g im Gehirn an nach einem Zeitraum von 30 min. Die Aktivitätsanreicherung im Blut betrug maximal nur 0,3 % iD/g, was ein gutes Hirn / Blut-Verhältnis der Aktivitätsaufnahme erwarten lässt. In der Schilddrüse findet sich die maximale Aktivitätsanreicherung von ca. 0,8 % iD/g nach 10 min.

Literatur:

- [1] D. Stark et al., Jahresbericht 2004, Artikel B15
- [2] D. Stark et al., Jahresbericht 2004, Artikel B4
- [3] D. Stark, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Mainz 2002

Ex vivo-Biodistribution von [¹³¹I]N-Allyldesmthoxyepidepride ([¹³¹I]NADE)

D. Stark¹, M. Piel¹, U. Schmitt², S. Höhnemann¹, U. Mühlhausen¹, F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, ²Klinik für Psychiatrie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Die Organverteilung des ¹³¹I-markierten Liganden N-Allyldesmthoxyepidepride (NADE), eines Radioliganden zur Visualisierung D2-artiger Dopaminrezeptoren im Gehirn, wurde untersucht (Abb. 1). Mit ¹²³I markiert kann diese Verbindung zur Diagnostik mittels SPECT eingesetzt werden und eine mögliche Alternative zu [¹²³I]IBZM bieten. Die *in vitro*-Affinität der Referenzverbindung zu D2-artigen Dopaminrezeptoren wurde bereits untersucht [1].

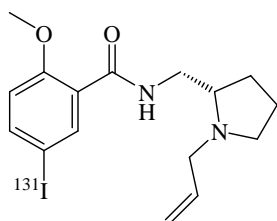


Abb.1: [¹³¹I]N-((S)-1-Allylpyrrolidin-2-yl)methyl-5-iod-2-methoxybenzamid ([¹³¹I]N-Allyl-epidepride, [¹³¹I]NADE)

Radioiodierungen mit [¹²³I]NaI und [¹³¹I]NaI des stannierten Markierungsvorläufers sind bereits durchgeführt worden (Abb. 2) [2, 3].

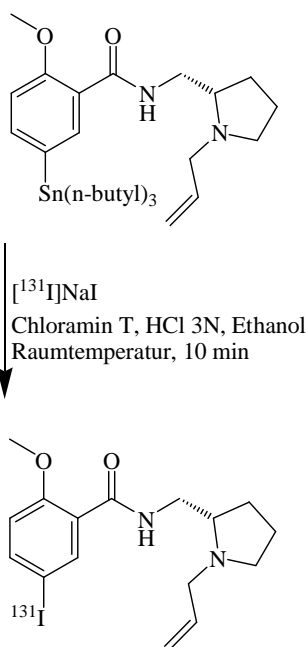


Abb.2: Radiomarkierung des Stannyl-Markierungs-vorläufers mit [¹³¹I]NaI zur Darstellung von [¹³¹I]NADE

Im Rahmen der weiteren Evaluierung dieses Liganden wurde eine erste *ex vivo*-Biodistributionsstudie durchgeführt. Dabei sollte die Verteilung des Radioliganden in Organen untersucht werden, die für einen hirngängigen Liganden relevant sind.

Experimentelles: Die Radioiodierung des Stannyl-Markierungsvorläufers (50 µg in 25 µl Ethanol) wurde in einem Chloramin-T/HCl-System ausgeführt. Zur Radioiodierung wurde [¹³¹I]NaI in Natronlauge verwendet. Die Reaktion wurde nach 10 min bei Raumtemperatur abgebrochen. Die gesamte Reaktionslösung wurde mittels HPLC aufgereinigt. Zur Entfernung von Puffersalzen wurde die isolierte Produktfraktion mit Wasser / MeCN verdünnt und auf einer C-18 Kartusche (Waters Sep-Pak® lite) fixiert. [¹³¹I]NADE wurde dann mit Ethanol von der Kartusche eluiert, das Lösemittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand in isotonischer Kochsalzlösung mit 10 % Ethanol aufgenommen. Diese Lösung wurde in Sprague-Dawley Ratten (350 g) injiziert, die nach bestimmten Zeitpunkten (t = 5, 10, 30, 60 und 90 Minuten; n = 3 / Zeitpunkt) getötet wurden. Hirn, Leber, Niere, Schilddrüse und Blut wurden entnommen und die Verteilung der Verbindung in diesen Organen untersucht (Abb. 3).

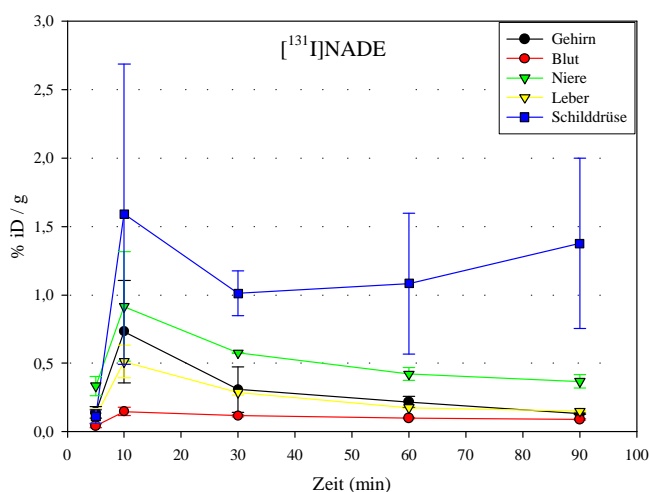


Abb.3: Biodistribution von [¹³¹I]NADE in Hirn, Niere, Leber, Blut und Schilddrüse

Dabei zeigte sich für Leber und Niere eine maximale Anreicherung nach 10 min im Bereich von 0,5 – 0,9 % iD / g. Die Verbindung reicherte sich zu ca. 0,7 % iD/g im Gehirn an nach einem Zeitraum von 10 min. Die Aktivitätsanreicherung im Blut betrug maximal nur 0,14 % iD/g, was ein gutes Hirn/Blut-Verhältnis der Aktivitätsaufnahme erwarten lässt. Die höchste maximale Aktivitätsanreicherung findet sich ebenfalls nach 10 min in der Schilddrüse (ca. 1,6 % iD/g). Dies kann ein Hinweis auf Radiolyse oder im Körper stattfindende Deiodierung sein.

Literatur:

- [1] D. Stark et al., Jahresbericht 2005, Artikel E4
- [2] D. Stark et al., Jahresbericht 2004, Artikel B4
- [3] D. Stark, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Mainz 2002

Vergleich der *ex vivo*-Biodistribution von ¹³¹I-radioiodierten MGMT-Inhibitoren

U. Mühlhausen¹, D. Stark¹, B. Lecher², G. Nagel³, R. Schirmacher¹, M. Piel¹, B. Kaina³, F. Rösch¹
¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, 55128 Mainz; ²MFD Diagnostics, Mainz;
³Institut für Toxikologie, Johannes Gutenberg-Universität, 55131 Mainz

Einleitung: Exprimiert ein Tumor große Konzentrationen an O⁶-Methylguanin-DNA-methyltransferase, einem Reparaturenzym, so ist eine Chemotherapie durch Alkylantien kontraindiziert. Das Ziel einer radioaktiven Markierung von MGMT-Inhibitoren ist die nicht-invasive Bestimmung des MGMT-Status von Tumoren *in vivo*. Eine wesentliche Voraussetzung, dass der radioaktiv markierte Alkoholrest an der O⁶-Position des Guanins tatsächlich auf die MGMT übertragen wird, was für die hier untersuchten Verbindungen [¹³¹I]IBG, [¹³¹I]IBGG, [¹³¹I]ITG und [¹³¹I]ITGG nachgewiesen wurde [1]. Kürzlich wurde auch eine Biodistributionsstudie von [¹³¹I]IBG in tumortragenden Nacktmäusen publiziert [2]. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass eine Untersuchung mit [¹³¹I]IBG als Tracer prinzipiell möglich wäre, es aber wünschenswert sei, eine weniger lipophile Verbindung, die bessere *in vivo* Eigenschaften besitzt, heranzuziehen. Durch die Glucosekonjugation der MGMT-Inhibitoren an der N⁹-Position des Guanins sollten unsere Verbindungen weniger lipophil sein und es sollte eine selektivere Aufnahme in die Tumorzellen erfolgen [3]. Mit den ¹³¹I-radioiodierten MGMT-Inhibitoren [¹³¹I]IBG, [¹³¹I]IBGG, [¹³¹I]ITG und [¹³¹I]ITGG (Abb. 1) wurden vergleichende Biodistributionsstudien an tumortragenden Nacktmäusen durchgeführt.

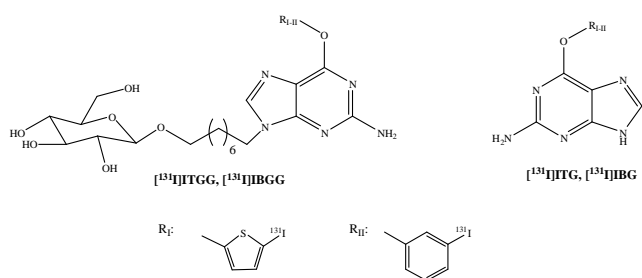


Abbildung 1: Untersuchte ¹³¹I-iodierte MGMT-Inhibitoren

Ergebnisse und Diskussion: Nachdem sowohl die ¹³¹I-iodierten Thenylguanin- als auch die Benzylguanin-Derivate unter den gleichen Bedingungen an Nacktmäusen mit subcutanen MEX(+)-Tumoren (HeLa S3) getestet waren, wurden die jeweiligen Verbindungen bezüglich ihrer Biodistribution verglichen. Die Aufnahme von [¹³¹I]ITG bzw. [¹³¹I]IBG in ausgewählte Gewebe 30 Minuten nach Injektion ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Aufnahme von [¹³¹I]ITG in den Tumor ist höher als die von [¹³¹I]IBG. Zusammen mit der schnelleren Verteilung aus dem Blut ergibt sich somit ein besseres Tumor-Blut-Verhältnis für das Thenylguanin-Derivat von 0,40 vs. 0,24. Dieser Trend bestätigte sich bei allen untersuchten Zeitpunkten. Dahingegen ist jedoch die *in vivo*-Deiodierung stärker, was in der höheren [¹³¹I]Iodid-Aufnahme in die Schilddrüse und auch den Magen zu erkennen ist. Da es für einen potentiellen Radiotracer wichtig ist, dass möglichst wenig Deiodierung des Moleküls stattfindet, wurde [¹³¹I]IBG für weitere Tierstudien der Vorzug gegeben.

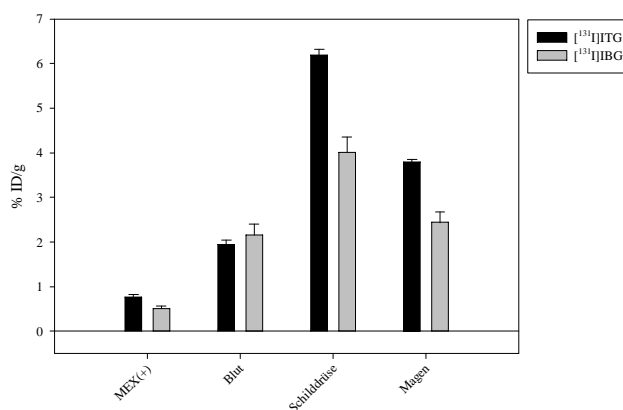


Abbildung 2: Vergleich der Verteilung von [¹³¹I]ITG und [¹³¹I]IBG in ausgewählten Organen (0,5 h p.i.)

Der entsprechende Vergleich für die Glucose-Konjugate [¹³¹I]ITGG und [¹³¹I]IBGG ist in Abbildung 3 aufgeführt.

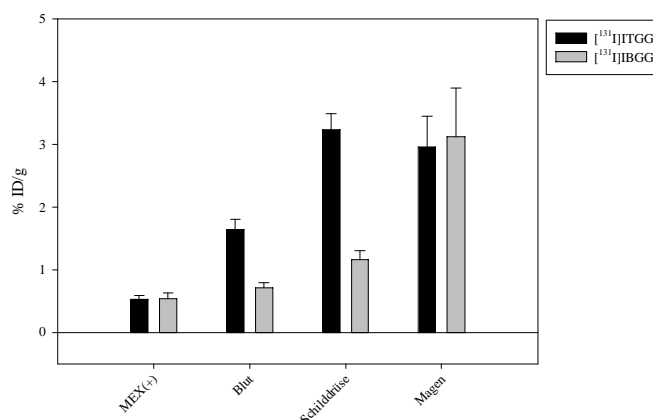


Abbildung 3: Vergleich der Verteilung von [¹³¹I]ITGG und [¹³¹I]IBGG in ausgewählten Organen (0,5 h p.i.)

Die Aufnahme von [¹³¹I]ITGG in den Tumor ist etwas höher als bei [¹³¹I]IBGG. Da die Verteilung aus dem Blut für [¹³¹I]ITGG aber deutlich langsamer ist als für [¹³¹I]IBGG, resultiert ein wesentlich schlechteres Tumor-Blut-Verhältnis von 0,32 vs. 0,76 nach 30 Minuten, was sich auch bei den späteren Zeitpunkten bestätigte. Nachteilig für [¹³¹I]ITGG wirkte sich zudem die verstärkte Aufnahme von [¹³¹I]Iodid in die Schilddrüse aus. Wenn man diese Fakten vergleicht, handelt es sich bei [¹³¹I]IBGG definitiv um die wesentlich geeignetere Verbindung für einen Einsatz in weiteren *in vivo*-Experimenten. Auf Grund der Ergebnisse wurden für alle weiteren Tierstudien die Iodbenzylguanin-Derivate verwendet.

- [1] U. Mühlhausen et al., J. Med. Chem.; **49**, 263-272 (2006)
 [2] G. Vaidyanathan et al., Biocon. Chem.; **15**, 402-408 (2004)
 [3] J. Reinhardt et al., J. Med. Chem.; **44**, 4050-4061 (2001)

In vivo-SPECT-Tierstudien mit ^{123}I -radioiodierten MGMT-Inhibitoren

U. Mühlhausen¹, M. Jennewein¹, G. Nagel², M. Piel¹, B. Kaina², F. Rösch¹

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, 55128 Mainz

²Institut für Toxikologie, Johannes Gutenberg-Universität, 55131 Mainz

Einleitung: Exprimiert ein Tumor große Konzentrationen an O⁶-Methylguanin-DNA-methyltransferase, einem Reparaturenzym, so ist eine Chemotherapie durch Alkylantien kontraindiziert. Das Ziel einer radioaktiven Markierung von MGMT-Inhibitoren ist die nicht-invasive Bestimmung des MGMT-Status von Tumoren *in vivo*. In *ex vivo*-Tierstudien an tumortragenden Nacktmäusen mit verschiedenen ^{131}I -iodierten MGMT-Inhibitoren zeigten sich [^{131}I]IBG und das entsprechende Glucose-Konjugat [^{131}I]IBGG am Vielversprechendsten. Durch eine radioaktive Markierung der entsprechenden Stannylvorläufer mit dem Isotop Iod-123 anstelle von Iod-131 werden diese Verbindungen für *in vivo*-Verteilungsstudien mittels einer Kleintier-SPECT-Kamera zugänglich.

Durchführung: Die Untersuchungen wurden mit dem YAP-(S)PET-Kleintierscanner der Firma ISE durchgeführt, einer kombinierten PET- und SPECT-Kamera. Für die Nutzung der Kamera im SPECT-Modus wurden auf die Detektoren Kollimatoren aus Blei aufgebracht. Für die Kalibration des Scanners wurde ein planares Phantom mit einer [^{123}I]Iodid-Lösung bekannter Aktivität gemessen. Bedingt durch die höherenergetischen γ -Linien von Iod-123, die durch die Bleikollimatoren nicht zurückgehalten wurden, und die Wechselwirkung der niederenergetischen γ -Strahlen mit den Kollimatoren, wurden die Energiespektren so kompliziert, dass eine Kalibration der Kamera bislang unmöglich war. Dadurch ist zwar keine Quantifizierung der Daten möglich und die SPECT-Bilder enthalten Artefakte, doch qualitative Aussagen können dennoch gemacht werden.

Pro Verbindung wurden jeweils 2 Nacktmäuse, die subkutan einen MEX(+)-Tumor (HeLa S3) in der linken Flanke und einen MEX(-)-Tumor (HeLa MR) in der rechten Flanke trugen, untersucht.

Ergebnisse und Diskussion: Ein Schnittbild der SPECT-Aufnahme einer Maus, der [^{123}I]IBG injiziert worden war, ist in Abbildung 1 dargestellt.

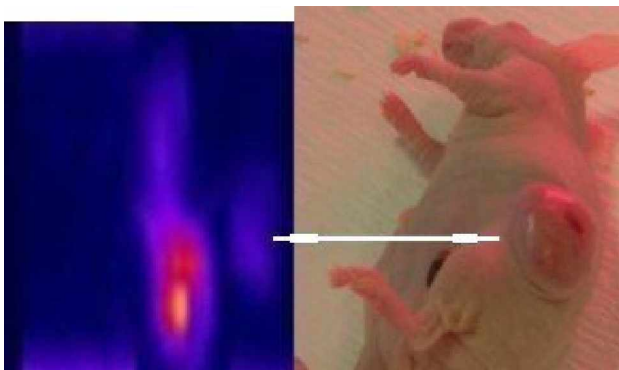


Abbildung 1: Schnittbild einer mit [^{123}I]IBG injizierten Maus (etwa 1 h p.i.); der Pfeil kennzeichnet die Stelle des Tumors

Auf Grund der Größe des Messfensters lag die Maus während der Messung auf der rechten Seite. Das Bild wurde

aus einer 3D-Projektion des dynamischen Scans der Tumoregion entnommen. In Richtung der oberen Bildkante lag der Kopf der Maus. Relativ mittig im unteren Teil des Bildes kann man sehr gut die Blase der Maus erkennen und etwas darüber die Nieren. Weiter außerhalb kann man eine deutlich geringere Aktivitätsanreicherung sehen, die von der Lage her dem MEX(+)-Tumor der Maus entspricht. Auf Grund der Positionierung der Maus war der MEX(-)-Tumor, der auf der Unterseite der Maus lokalisiert war, nicht zu erkennen. Die Aktivitätsansammlungen im oberen mittigen Teil des Bildes stammen vom Gastrointestinaltrakt. Ein entsprechendes Schnittbild einer Maus, der [^{123}I]IBGG injiziert wurde, ist in Abbildung 2 dargestellt.

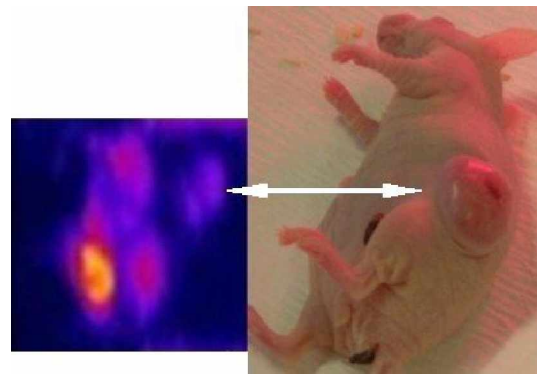


Abbildung 2: Schnittbild einer mit [^{123}I]IBGG injizierten Maus (etwa 1 h p.i.); der Pfeil kennzeichnet die Stelle des Tumors

Auch dieses Bild stammt aus einer 3D-Projektion der SPECT-Aufnahme. Die Maus liegt wiederum auf der rechten Seite, so dass sich der MEX(+)-Tumor oberhalb der Maus befindet und sie auf dem MEX(-)-Tumor liegt. Der Kopf der Maus befindet sich Richtung oberer Bildrand. Auch hier ist die sehr hohe Aktivitätsakkumulation in der Blase der Maus zu erkennen. Die Nieren und der Gastrointestinaltrakt sind auch zu sehen, jedoch nicht so gut abgegrenzt wie bei [^{123}I]IBG. Etwas weiter außerhalb kann eine deutlich geringere Aktivitätsanreicherung beobachtet werden, die von der Lage her dem MEX(+)-Tumor entspricht. Auch bei dieser Verbindung konnte der MEX(-)-Tumor auf Grund der Liegeposition der Maus nicht erkannt werden.

Bei einem Vergleich der mit den Substanzen [^{123}I]IBG und [^{123}I]IBGG erhaltenen SPECT-Bildern konnte man keinen Vorteil bei der Verwendung von [^{123}I]IBGG erkennen. Da die Qualität der Aufnahmen aber wegen der mangelnden Kalibration der SPECT-Kamera nicht gut ist, sollte man die erhaltenen Bilder nicht zu überbewerten.

Danksagung: Kooperation mit ISE, A. Del Guerra und Mitarbeitern, Universität Pisa, Italien

Synthese eines Sar₅-Spacers zur Synthese von *closo*Boran-Octreotid-Derivaten

T.Heß, F.Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung: Krebserkrankungen sind derzeit die zweithäufigste Todesursache in der Bundesrepublik Deutschland. Klinische Therapien wie Resektion, Chemotherapie und Strahlentherapie sind insbesondere bei hochgradigen Hirntumoren, Astrozytomen und metastasierten Tumoren stark eingeschränkt.

Behandlungstherapien wie die Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT) haben deshalb an Beachtung gewonnen. Diese basiert auf der selektiven Aufnahme einer ¹⁰B-haltigen Substanz in Tumorzellen und anschließenden Bestrahlung dieser Zellen mit thermischen bzw. epithermischen Neutronen, welche die Kernreaktion ¹⁰B(n,α)⁷Li induzieren. Die entstandenen α-Partikel und Li-Kerne induzieren irreparable Schäden in der Tumorzell-DNA und töten somit die Tumorzellen ab.

Bisherige klinischen Studien scheiterten an der mangelnden Tumorselektivität der applizierten Substanzen sowie einer zu geringen Bormenge im Tumorgewebe. In den letzten Jahren wurden viele neue Bor-konjugierte Verbindungen synthetisiert. Die besten Ergebnisse wurden mit der Verwendung von tumoraffinen Peptiden deren Rezeptoren auf der Tumoroberfläche überexprimiert sind erzielt.

Tyr³-Octreotat ist ein Somatostatin-Analogon mit einer hohen Affinität zum Subtyp 2 des Somatostatin-Rezeptors, der auf den Tumoroberflächen vieler neuroendokriner Tumore überexprimiert ist. Diese Überexprimierung der Somatostatin-Rezeptoren auf vielen neuroendokrinen Tumoren und die Verfügbarkeit eines hochaffinen Moleküls für diese Rezeptoren stellt auch für die BNCT eine gute Basis dar. So könnten borenthaltende Moleküle an das Tyr³-Octreotat oder -Octreotid gekoppelt und mit diesen Verbindungen eine hohe Tumor/Gewebe-Rate und hohe Borkonzentration in den Tumorzellen erhalten werden. Erste Versuche dieses Ziel zu verwirklichen, ergaben ein Carboranylhexansäure-Tyr³-Octreotat [1]. Affinitätsstudien zeigten gute Werte, biologische Untersuchungen stehen noch aus.

Synthese des Sar₅-Spacers: Als Spacer-Molekül wurde ein Sarcosin-Oligomer gewählt. Sarcosin, eine nicht essentielle Aminosäure, hat als Glycin-Derivat den Vorteil, dass es optisch nicht aktiv ist und in der Kopplungsschemie keine Racemisierung zu befürchten ist. Im ersten Schritt der Synthese wurde - um einen selektiven Aufbau zu gewährleisten - die Aminofunktion mit einer Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe geschützt.

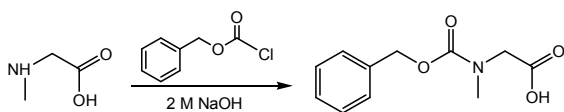


Abb.1: Einführung der Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe

Nach der Schützung der Aminofunktion wurde das Oligomer mittels Kopplung von Sarcosinmethylester an das zuvor dargestellte Produkt aufgebaut. Als Kopplungs-

reagentien wurden Chlorethylformiat [2] bzw. DCC [3] verwendet. Die Ausbeuten lagen bei der Verwendung von Chlorethylformiat zwischen 70% und 88%. Mit der Verwendung von DCC konnten die Ausbeuten um 8% gesteigert werden.

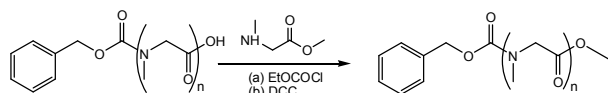


Abb.2: Kopplung der Sarcosin-Einheiten

Um an das aus der Kopplung erhaltene Sarcosinoligomer eine weitere Sarcosineinheit koppeln zu können, musste zuvor die mit dem Methylester geschützte Carboxylfunktion entschützt werden. Dies wurde mittels klassischer basischer Esterhydrolyse-Bedingungen bei Ausbeuten von 88 – 99 % erreicht

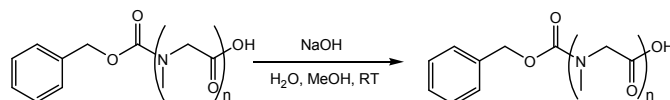


Abb.2: Hydrolyse der Methylester

Nach Aufbau des Sar₅-Oligomers musste, um die Verbindung zu den Linkermolekülen darstellen zu können, die Aminofunktion des Spacers entschützt werden. Mittels klassischer Bedingungen, wie Hydrierung der Komponente mit Palladium auf Aktivkohle (5 %) in Methanol, wurde die Schutzgruppe abgespalten und das Produkt mit einer Ausbeute von 99% erhalten

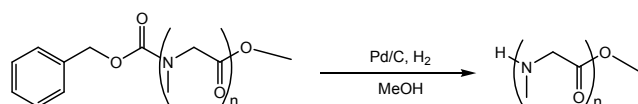


Abb.3: Hydrierung der Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe

Ergebnis: Es konnte die einfache Synthese eines Sar₅-Spacers mit einer Gesamtausbeute von 18% in 9 Synthesestufen gezeigt werden. Die Etablierung einer geeigneten Schutzgruppenchemie ermöglicht die selektive Entschützung der Amino- bzw. Carboxylfunktion mit jeweils nahezu quantitativer Ausbeute.

Literatur:

- [1] E. Schirrmacher et al., Tetrahedron Lett. 2003. **44**: p. 9143–45
- [2] M. Bodanszky, et al., The Practise of Peptide Synthesis, 1994. p. 92
- [3] K. Titlestad, Acta Chem. Scan, 1975. p.153-67

Synthese verschiedener Linkermoleküle für die BNCT

T. Heß, F. Rösch

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Fritz-Strassmann-Weg 2, 55128 Mainz

Einleitung:

Krebserkrankungen sind derzeit die zweithäufigste Todesursache in der Bundesrepublik Deutschland. Klinische Therapien wie Resektion, Chemotherapie und Strahlentherapie sind insbesondere bei hochgradigen Hirntumoren, Astrozytomen und metastasierten Tumoren stark eingeschränkt.

Behandlungstherapien wie die Bor-Neutronen-Einfang-Therapie (BNCT) haben deshalb an Beachtung gewonnen. Diese basiert auf der selektiven Aufnahme einer ^{10}B -haltigen Substanz in Tumorzellen und anschließenden Bestrahlung dieser Zellen mit thermischen bzw. epithermischen Neutronen, welche die Kernreaktion $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ induzieren. Die entstandenen α -Partikel und Li-Kerne induzieren irreparable Schäden in der Tumorzell-DNA und töten somit die Tumorzellen ab.

Vorangegangene klinische Studien scheiterten an der mangelnden Tumorselektivität der applizierten Substanzen sowie einer zu geringen Bormenge im Tumorgewebe. In den letzten Jahren wurden viele neue Bor-konjugierte Verbindungen synthetisiert. Die besten Ergebnisse wurden mit der Verwendung von tumoraffinen Peptiden, deren Rezeptoren auf der Tumoroberfläche überexprimiert, sind erzielt.

Tyr³-Octreotat ist ein Somatostatin-Analogon mit einer hohen Affinität zum Subtyp 2 des Somatostatin-Rezeptors, der auf den Tumoroberflächen vieler neuroendokriner Tumore überexprimiert ist. Diese Überexprimierung der Somatostatin-Rezeptoren auf vielen neuroendokrinen Tumoren und die Verfügbarkeit eines hochaffinen Moleküls für diese Rezeptoren stellt auch für die BNCT eine gute Basis dar. So könnten borenhaltende Linkermoleküle an das Tyr³-Octreotat oder -Octreotid gekoppelt und mit diesen Verbindungen eine hohe Tumor/Gewebe-Rate und hohe Borkonzentration in den Tumorzellen erhalten werden.

Um Vergleiche zwischen eine verschiedene Anzahl an Borclustern tragenden Linkermolekülen ziehen zu können, sollten verschiedene Moleküle dargestellt werden, an die ein oder mehrere Borcluster gekoppelt werden können. Außerdem sollten sie über eine Carboxylfunktion verfügen, über welche sie mit dem Spacermolekül oder der Aminofunktion des Tyr³-Octreotats gekoppelt werden können.

Synthese der Linkermoleküle:

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Linker wurden 4-Hydroxybenzoesäuremethylester bzw. 4-Aminobenzoesäureethylester gewählt. In der ersten Reaktion sollten die für die Kopplung zum Borcluster notwendige Dreifachbindung in die Moleküle eingeführt werden. Diese wurde über die Umsetzung mit Propargylbromid und Kaliumcarbonat in trockenem Aceton in die Moleküle mit Ausbeuten von 91 bzw. 71% eingeführt.

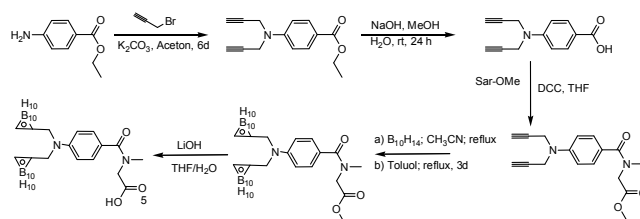


Abb.1:

Syntheschema ausgehend von 4-Aminobenzoesäure-Ethylester

Im nächsten Reaktionsschritt wurde der Methyl- bzw. Ethylester basisch mit einer Ausbeute von 96% hydrolysiert. Die freie Carboxylfunktion wurde mittels DCC und Sarcosinmethylester in THF umgesetzt [1]. Der hier verwendete Sarcosinmethylester diente als Modelverbindung für den dargestellten Sar₅-Spacer. Die Kopplung der Dreifachbindung mit dem Borcluster wurde gemäß Literatur [2] vorgenommen, die Ausbeuten lagen bei 61% für das Di-carboranyl-Produkt und bei 59% für das Mono-carboranyl-Produkt.

Im letzten Reaktionsschritt sollte die Esterfunktion hydrolysiert werden. Auf Grund der in der Literatur beschriebenen Basenlabilität der Borcluster wurde zunächst auf eine basische Hydrolyse verzichtet und versucht, eine saure Esterhydrolyse vorzunehmen. Diese führte nicht zu den gewünschten Produkten. Über die Verwendung von Lithiumhydroxid in THF/H₂O wurden die gewünschten Produkte ohne eine Zersetzung des Borclusters mit Ausbeuten von über 90% dargestellt.

Ergebnis: Es konnten erfolgreich zwei Linkermoleküle synthetisiert sowie ein Reaktionsschema für die Kopplung der Linkermoleküle mit einem Spacer-Analogon etabliert werden. Weiterhin konnten Bedingungen zur basischen Esterhydrolyse unter Erhaltung des Borclusters ermittelt werden.

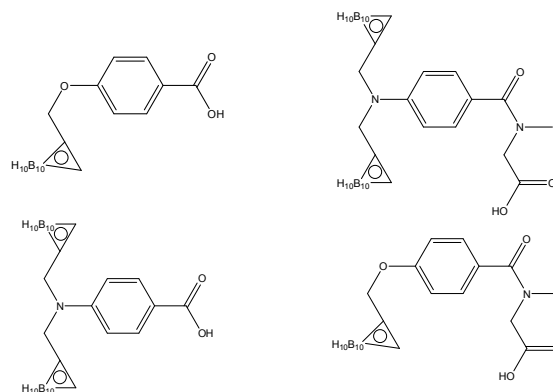


Abb.2: Übersicht über dargestellte Produkte

Literatur:

- [1] M. Bodanszky et al., The Practise of Peptide Synthesis, 1994. 119-120
[2] Tietze LF, et al., Chembiochem., 2001. 2(5): 326-34

C. Analytik für Umwelt und Technik

- Neutronenaktivierungsanalyse
- Batch- und XPS-Experimente zur Sorption von Np(V) an Kaolinit
- EXAFS-Experimente zur Sorption von Plutonium an Kaolinit
- Redoxverhalten von Pu(VI) in Gegenwart von Huminstoffen
- CE-ICP-MS und CE-RIMS
- Batch-Experimente mit Pu(III) und Th(IV), Np(IV) und Pu(IV) mit Huminstoffen und Kaolinit
- Ultrapurenalyse mit RIMS
- Weiterentwicklung LASER-analytischer Verfahren

C. Analytics for Environment and Technology

- Neutron activation analysis
- Batch and XPS studies of Np(V) sorption on kaolinite
- EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite
- Redox behavior of Pu(VI) in the presence of humic substances
- CE-ICP-MS and CE-RIMS
- Batch experiments with Pu(III) and Th(IV), Np(IV), and Pu(IV) with humic substances and kaolinite
- Ultra-trace analysis with RIMS
- Further development of LASER-analytical techniques

Determination of heavy metals in human teeth using instrumental neutron activation analysis (INAA)

A. Lizón Aguilar¹, G. Hampel¹, St. Zauner¹, R. Von Koppenfels², D. Heinz²

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ² Angewandte Struktur- und Mikroanalytik, Universität Mainz, D-55101 Mainz, Germany

Neutron activation analysis in combination with high-resolution gamma ray spectrometry is a versatile method for various analytical problems due to its simplicity, multielement capacity, and sensitivity. The instrumental neutron activation analysis (INAA) is performed without any chemical separation steps, whereas the radiochemical neutron activation analysis (RNAA) applies chemical procedures either prior to or after the neutron irradiations.

INAA is being used to determine the concentration of the heavy metals Mn, Mg, Al and Zn in human teeth, while for a determination of Fe the RNAA is necessary.

Due to high beta background mostly produced by the radioactive isotopes of calcium and phosphorus, the irradiation time and the irradiation position were modified in order to obtain the optimal conditions for the analysis of each trace element.

For the determination of Mg and Al the samples were irradiated in the Rabbit system with a neutron flux of $1.7 \cdot 10^{12}$ n/(cm² · s) for 30 seconds. After 5 minutes cooling time, the samples were analyzed using the gamma spectrometry.

For the analysis of Mn the samples were irradiated in the Rabbit system for 2 minutes. After two hours cooling time, the samples were analyzed.

In the case of Zn the samples were irradiated in the Rotary specimen rack with a neutron flux of $0.7 \cdot 10^{12}$ n/(cm² · s) for 6 hours. After one week cooling time, the samples were analyzed. The irradiation conditions are summarized in table 1.

First, the process was applied using as samples pieces of teeth. In order to obtain a mean value and the variation of the trace element concentration 20 pieces of tooth were irradiated for the determination of Zn, 56 for the determination of Mn and until now 6 for the determination of Mg and Al. The results and the literature values are summarized in table 2. Fig. 1 shows the measured values for Zn.

To study the different heavy metal concentrations in the dentine and the enamel, a flotation method to separate both parts was chosen. For that, the whole tooth must be ground to a fine powder. To demonstrate that the used device will not contaminate the samples new NAA measurements are being performed using this tooth powder.

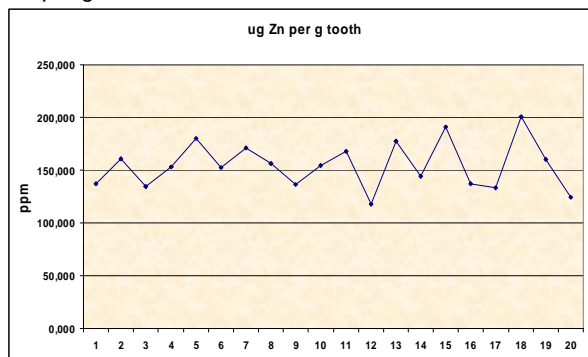
Table 1: Irradiation conditions

Element	Irradiation time	Irradiation position	Cooling time	Measuring time
Mg	30 s	Rabbit system	5 min	5 min
Al	30 s	Rabbit system	5 min	5 min
Mn	2 min	Rabbit system	2 h	30 min
Zn	6 h	Rotary specimen rack	1 week	1 h

Table 2: Concentrations of heavy metals in teeth

Element	Amount (mg / kg tooth)		
	Results	Literature	
		Dentine	Enamel
Mg	4590 - 5570	3000 - 11100	1000 - 4100 (Average)
Al	850 - 880	62 - 136	16 - 2304
Mn	0.13 - 1.29	0.4 - 20	0.09 - 25
Zn	118 - 201	50 - 999	100 - 702

Fig. 1: Measured concentrations of Zn in teeth in µg Zn per g tooth



References

- [1] G.V.Iyengar and L.Tandon, Minor and Trace Elements in Human Bones and Teeth, Nahres-39, International Atomic Energy Agency, Vienna (1998).

Anwendung der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse zur Zertifizierung von Reinstkupfer

K. Eberhardt, S. Zauner
Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Das Institut für Kernchemie hat sich an einem Ringversuch der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Zertifizierung von Reinstkupferproben beteiligt. Es handelt sich dabei um einen Satz von insgesamt sechs Standards mit absteigendem Spurenelementgehalt (BAM-M386 bis -M381), als Referenzmaterial für die Röntgenfluoreszenz- und Emissionsspektalanalyse. Das Zertifikat für die Proben M386 und M385 wurde bereits erteilt [1], das Verfahren für die Proben M384 bis M381 wurden hingegen erst kürzlich abgeschlossen. Am Ringversuch beteiligt waren neben der BAM noch 18 weitere Labors aus Forschung und Industrie. Als Methoden wurden u.a. Atomabsorptions-spektrometrie (AAS), Plasmaemissions- und Plasmamassenspektrometrie (ICP-OES, ICP-MS), Photometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse (XRFA), Photonenaktivierungsanalyse (PAA), Funkenspektroskopie sowie Titrimetrie angewandt.

Hier wurde die hier Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) eingesetzt, um den Gehalt an Silber, Arsen, Kobalt, Antimon und Zink im ppm-Bereich zu bestimmen. Mit der Kupfermatrix werden als Hauptaktivität die Isotope Cu-64 und Cu-66 gebildet, mit Halbwertszeiten von 12,7 Stunden bzw. 5,1 Minuten. Dies macht eine Bestimmung von Elementen über radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten im Bereich von Minuten oder Stunden unmöglich, da vor der gamma-spektroskopischen Messung der aktivierten Proben Abklingzeiten von 8-10 Tagen erforderlich sind. Daher können bei dieser Probenmatrix Al, Na, Ti, Mn oder Mg nicht mittels INAA bestimmt werden.

Von jeder Probe wurden 5 g Reinstkupfer in konz. HNO₃ gelöst und mit 1 M HNO₃ auf 100 ml aufgefüllt. Zur Bestrahlung wurden je acht Einzelproben von je 3 ml jeweils 6 Stunden bei 100 kW im TRIGA-Reaktor der Universität Mainz mit einem Neutronenfluss von 7×10^{11} n/(cm² s) bestrahlt. Nach Bestrahlungsende wurde ein Aliquot (2 ml entsprechend 100 mg Kupfer) entnommen und in eine unbestrahlte Kapsel umgefüllt. Nach einer Abklingzeit von ca. 1 Woche wurden die Proben γ -spektroskopisch untersucht.

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurden elementares Ag, As, Co Sb und Zn verwendet und in HNO₃ bzw. HCl gelöst. Aus diesen Lösungen wurden Aliquote entnommen und analog der Reinstkupferproben bestrahlt und gemessen [1]. In Tabelle 1 sind die mit INAA erhaltenen Ergebnisse für die Elemente Ag, As,

Co, Sb und Zn der Probe BAM-M384 zusammen mit den Werten anderer Labors zusammengefasst. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse für die Probe BAM-M383. Für die Probennummern M382 und M381 konnte nur ein Wert für Co bestimmt werden, der nicht in die Bewertung mit eingegangen ist. Bei der Probe M381 handelt es sich um das Reinstkupfer ohne Zusätze.

Tabelle 1: Analyse der Probe BAM-M384. Alle Angaben in $\mu\text{g/g}$. In der letzten Zeile ist der Mittelwert (MW) aus den Angaben aller beteiligten Labors aufgeführt, wobei die rot markierten Werte nicht berücksichtigt worden sind. Die Werte aus dem hiesigen Institut sind blau eingetragen.

Labor	Ag	As	Co	Sb	Zn
1	9,06	4,08	3,58	8,83	8,56
2	9,68	4,67	3,61	10,86	8,95
3	9,78	4,74	3,80	11,14	9,74
4	9,78	4,91	3,80	11,39	10,57
5	9,88	5,19	3,83	11,73	14,08
6	10,10	5,21	3,86	12,01	14,13
7	10,14	5,22	3,90	12,10	14,24
8	10,20	5,23	3,97	12,17	15,46
9	10,22	5,41	4,25	12,22	15,52
10	10,37	5,52	4,25	12,30	15,81
11	10,44	6,90	--	12,31	--
12	11,08	--	--	12,38	--
13	11,20	--	--	12,44	--
14	11,65	--	--	12,55	--
15	--	--	--	13,04	--
MW	10,26	5,02	3,86	12,05	12,71

Tabelle 2: Analyse der Probe BAM-M383. Alle Angaben in $\mu\text{g/g}$ mit Standardabweichung. Zusätzlich angegeben ist der jeweilige Mittelwert aus den (von der BAM akzeptierten) Angaben aller beteiligten Labors. Der Co-Wert lag hier außerhalb des von der BAM akzeptierten Bereiches.

Element	Ergebnis INAA	Gesamt-MW
Ag	4,36 \pm 0,29	4,70 \pm 0,35
As	1,91 \pm 0,07	1,93 \pm 0,20
Co	2,13 \pm 0,12	1,38 \pm 0,06
Sb	2,00 \pm 0,10	1,44 \pm 0,30

Die o.a. Ergebnisse zeigen, dass die INAA als unabhängige Methode ohne die Notwendigkeit einer chemischen Vorbehandlung der Proben im Rahmen der Zertifizierung von Standardmaterialien wichtige Beiträge liefern kann.

Literatur

[1] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie, Jahresbericht (2002).

Quantitative determination of iron in spin transition complexes with dendritic ligands

C. M. Grunert¹, K. Eberhardt², P. Gütlich¹, P. Thörle²

¹ Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie and ² Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany;

Transition metal complexes with spin crossover (sco) behaviour have been studied since the last seven decades, in fundamental research and, during the last decade, towards the objective of potential industrial applications [1]. Particular effort has been invested in tuning the material properties to optimize their spin transition behaviour. Among others, liquid crystalline sco materials [2] and sco complexes with dendritic ligands [3] have been published recently.

In the case of Fe^{II} complexes with dendritic ligands the mass ratio of Fe^{II} (55.8 g/mol) to the organic ligands ^a (between ca. 1500 and 3000 g/mol) is very low and elemental analysis (C,H,N) is not sufficient to determine the metal to ligand ratio satisfactorily. Atom absorption spectroscopy for the quantitative determination of the Fe^{II} content fails because of the low solubility of the complexes in water and the high stability of the dendritic ligands to acids and bases. Methods like X-ray fluorescence spectroscopy would not give quantitative information with the desired precision. However, the exact knowledge of the iron content and the molecular mass of the complex is required for the correct determination of the molecular magnetic susceptibility, which represents the most important characterisation of these materials and which is obtained by magnetic measurements.

Neutron activation analysis (NAA) may be carried out on liquid solutions or solid material. The samples of the dendronised complexes and iron(II) sulphate as reference were irradiated for 6 h with thermal neutrons in the TRIGA Mark II research reactor of the Institut für Kernchemie at a flux of $7 \times 10^{11} \text{ n}/(\text{cm}^2\text{s})$ affording the nuclear reaction $^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$. After a delay of about two weeks for allowing short-lived radioactive nuclides to decay, the activity of ^{59}Fe with a half-life of 44.5 d could be determined by γ -spectrometry (192 keV, 1099 keV and 1293 keV), generated by β^- decay of ^{59}Fe to ^{59}Co . The iron content is given by the ratio of the activities of the sample compared to the reference.

The results of the quantitative Fe determination of sco complexes with the type $[\text{Fe}(\text{G}_n\text{-PBE})_3]_A \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PBE = poly benzyl ether with $n = 1, 2$ and $A = \text{triflate, tosylate}$) are presented.

^a Thanks are due to Prashant Sonar and Dieter Schlüter from ETH-Zürich for providing the project with dendritic ligands

Figure 1 depicts the count rates obtained for the three different γ -ray energies for FeSO₄ as reference material and the dendritic complexes. The plots in figure 1 serve as calibration relationships for the quantitative determination of the iron content in the dendritic spin transition complexes under study. The accuracy of the method is ca. 3 % and is mainly given by the error of the weight of the sample.

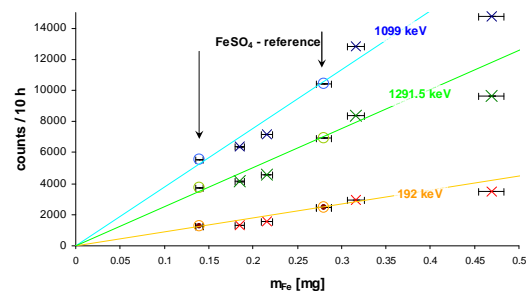


Figure 1: Calibration plots for the quantitative determination of iron in dendritic spin transition materials.

With the Fe-content and the quantitative determination of solvent molecules by thermogravimetric analysis, it is possible to calculate the molecular weight of the complex and to determine the correct amount of ligands. The results from C,H,N-analysis can be taken to check the results.

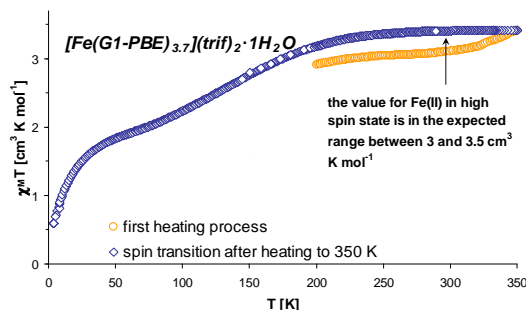


Figure 2: The results of NAA enable for a calibration of magnetic measurements.

References

- [1] P. Gütlich, H.A. Goodwin (eds.), Top. Curr. Chem.; **233-235**; Springer Berlin-Heidelberg-New York, 2004.
- [2] Y. Galyametdinov *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 4269, (2001).
- [3] T. Fujigaya *et al.*, JACS, **127**, 5484, (2005).

Influence of ionic strength on neptunium(V) sorption onto kaolinite in the presence and absence of CO₂

S. Amayri, A. Jermolajev, T. Reich

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Neptunium is one of the most important elements from the safety point of view due to its hazardous nuclide Np-237 with a half-life of $2.1 \cdot 10^6$ years. The risk assessment of future nuclear waste repositories requires knowledge on the migration behavior of neptunium in potential host rock formations such as the clay mineral kaolinite.

The aim of this study is to derive basic sorption data (dependency of the sorption isotherm on pH, metal ion concentration and ionic strength) as a complement to the direct spectroscopic speciation (EXAFS and XPS). The neptunium/kaolinite system has been selected to provide a basic understanding of the reactions at the mineral-water interface and to derive experimental results that will be used for the development of appropriate thermodynamic models.

The adsorption of Np(V) on the reference kaolinite KGa-1b (Source Clay Repository, Washington Country, Georgia, USA) was examined by batch experiments carried out in the presence and in the absence of ambient CO₂ at two different ionic strengths 0.1 M and 0.01 M NaClO₄ in pH range 6.0 to 10.5.

The batch experiments were done with a Np(V) concentration of $8.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L, 4 g kaolinite/L, and 60 h equilibration. All experimental conditions are summarized in [1].

The sorption curves for $8.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L Np(V) obtained in the presence of CO₂ at ionic strength 0.1 M and 0.01 M NaClO₄ show that the adsorption edge occurs at pH 8.0 (Fig. 1). The uptake of Np(V) by kaolinite strongly increased above pH 6.5 and reached its sorption maximum at pH 9.0 with 70 % sorption at I=0.1 M and 47 % sorption at I=0.01 M. Above pH 9.0, the amount of Np(V) sorbed onto kaolinite decreased to 10 % at pH 10.5.

Np sorption was strongly reduced relative to the CO₂-free system for the pH value greater than 9.0 due the formation of neptunyl carbonato solution complexes. Speciation calculation of $8.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L Np(V)-solution with pCO₂= $10^{-3.5}$ atm using the thermodynamic code Medusa [2] and NEA-data bank [3] shows that the [NpO₂CO₃]-species (with 83%) dominated the speciation of Np(V) at pH 9.0.

In the CO₂-free system at both ionic strengths, the sorption of Np(V) increased continuously with the pH until the sorption maximum of 90 % was reached at pH 10.5.

Our EXAFS investigations of Np(V) sorbed onto kaolinite (at pH 9.0, Np(V) concentration of $8.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L, ambient CO₂) confirmed the formation of Np(V)-carbonate species on the surface of kaolinite [4]. The solubility of NaNpO₂CO₃-species depends on the ionic strength [5]. This can explain the lower sorption of Np(V) on kaolinite at 0.01 M NaClO₄.

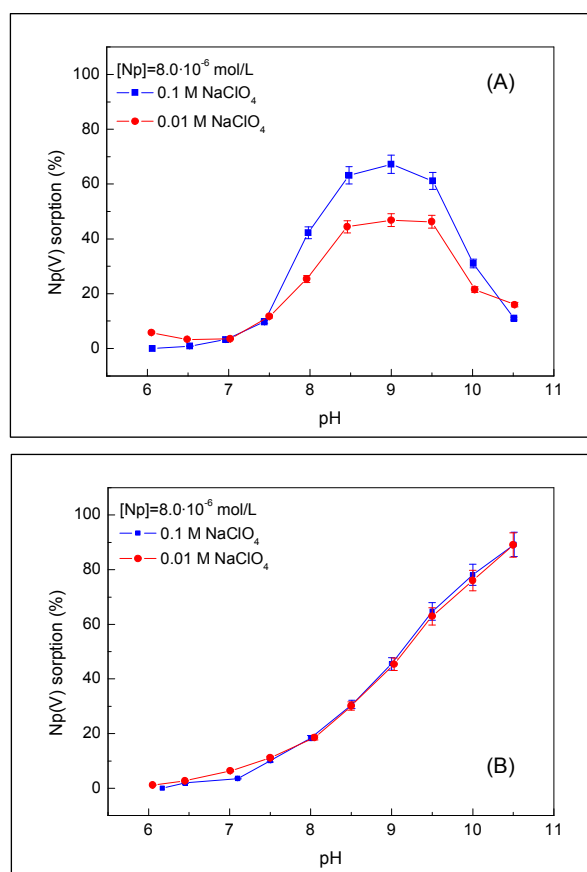


Figure 1: Np(V) adsorbed on kaolinite in the presence of CO₂ (A), absence of CO₂ (B)

Acknowledgments

This work was supported by the BMWA grant No. 02E9653.

References

- [1] S. Amayri et al., Institut für Kernchemie, Annual Report C2 (2004).
- [2] I. Puigdomenech, Chemical equilibrium software, Royal Inst. of Chem., Stockholm, Sweden (1994).
- [3] R. J. Lemire, et al., Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium, Elsevier Science, Amsterdam (2001).
- [4] T. Reich et al., Institut für Kernchemie, Annual Report C4 (2004).
- [5] V. Neck, et al., Radiochimica. Acta **65**, 29 (1994).

Sorption of neptunium on kaolinite under environmental conditions

A. Jermolajev, J. R. Kasbohm, S. Amayri, T. Reich

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

The sorption behavior of neptunium(V) on the reference clay mineral kaolinite (KGa-1b, Source Clay Repository, Washington County, Georgia, USA) has been studied at an initial neptunium concentration of 7×10^{-12} M. The isotope Np-239 (half live 2.355 days), produced at the research reactor TRIGA Mainz, was employed due to its low detection limit in γ -spectroscopy. We investigated the sorption behavior of Np(V) as a function of pH (6.0 – 11.0), ionic strength (0.01 – 1.0 M NaClO₄), absence and presence of ambient CO₂, and time (20 minutes – 60 hours).

Experimental

The batch experiments were done at 25 ± 3 °C in 15 or 50 mL polypropylene centrifuge tubes. The solid to liquid ratio was 4 g/L. During the preconditioning (72 h) and contact time (60 h), the samples were agitated by overhead rotation at 16 rpm. The phases were separated by centrifugation at 4025 g for 7 minutes. The CO₂-free experiments were done in argon atmosphere in a glove box (O₂ ≤ 20 ppm).

Results

As can be seen from Fig. 1, the presence of ambient CO₂ strongly affects the sorption of Np(V) onto kaolinite. The decrease of the sorption in the pH range 9 – 11 is probably due to a competing reaction on Np in solution, i.e., the formation of Np(V) carbonato complexes [1]. At pH 9 Np(V) sorption increases with increasing ionic strength both in the presence and absence of ambient CO₂ (Table 1). However, the relative increase is larger in the CO₂ equilibrated system, indicating differences in the sorption mechanism between the two systems.

Figure 2 shows that after approx. 100 min the amount of Np sorbed or desorbed is constant. At pH 9.0 80 % of 7×10^{-12} M Np(V) is sorbed onto kaolinite and 20 % remains in solution. For the desorption experiment, the sorption sample was centrifuged and 0.1 M NaClO₄ solution at pH 9.0 (equilibrated with ambient CO₂) was added to the kaolinite. 20 % of the sorbed Np was desorbed and 80 % remained at the kaolinite surface (Fig. 2). This experiment shows that the interaction of 7×10^{-12} M Np(V) at the kaolinite-water interface is fast and reversible, at least at pH 9.0.

Acknowledgements

This work was supported by BMWA (Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit) under contract No. 02E9653. J.R. Kasbohm

from the University of Arkansas thanks the DAAD for its support through the RISE program.

References

[1] V. Neck, W. Runde, J.I. Kim., Journal of Alloys and Compounds **225**, 295 (1995).

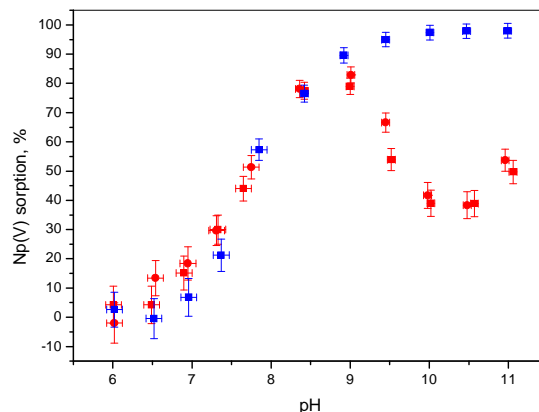


Fig. 1. The pH dependence of the sorption of Np(V) onto kaolinite in the presence (red points) and in the absence (blue points) of ambient CO₂.

Table 1. The dependence of the sorption of Np(V) on ionic strength in the presence and absence of ambient CO₂ at pH 9.0.

<i>I</i> , M	CO ₂ -free	ambient CO ₂
	Np(V) sorption %	
0.01	88.7(6)	72(1)
0.05	88.4(7)	80(1)
0.10	89.8(6)	85.0(8)
0.50	94.2(3)	87.7(7)
1.00	95.8(2)	86.5(8)

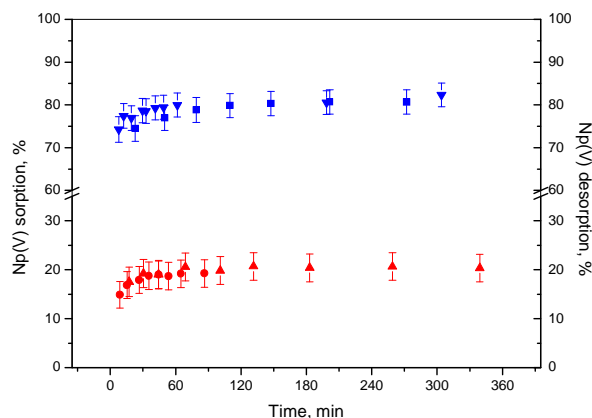


Fig. 2. Time dependence of Np(V) sorption (blue points) and desorption (red points) onto kaolinite in the presence of ambient CO₂ at pH 9.0.

XPS study of humic acid/kaolinite interaction

T. Reich¹, J. Drebert¹, A. Křepelová², S. Sachs²

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ² Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany

Previous studies showed that the presence of HA influences the adsorption of U(VI) onto the clay mineral kaolinite [1]. To understand the effect of HA on U(VI) sorption, it is worthwhile to study how HA interacts with the clay surface. XPS is a powerful tool for qualitative and quantitative surface analysis [2].

EXPERIMENTAL. Solutions of 10 mg/L synthetic HA of type M42 [3] in 0.1 M NaClO₄ were contacted with kaolinite KGa-1b (Source Clays Repository) at pH 4.0 and 7.5, respectively. 94% of HA was adsorbed at pH 4.0 corresponding to 2.4 mg HA/g kaolinite (sample HA_4.0). At pH 7.5, the HA uptake by kaolinite was 45% corresponding to 1.2 mg/g (sample HA_7.5). An additional sample (R11/04KS) resulted from the synthesis of HA in the presence of kaolinite as described in [4]. The uptake of humic substances by kaolinite was 9 mg/g. Kaolinite powder without any treatment was measured as reference.

For XPS measurements, the dry powders were pressed into indium foil without further treatment. XPS spectra were excited by Mg K α radiation (1253.6 eV). The analyzer pass energy was 50 eV. The vacuum during the measurements was 2·10⁻⁸ mbar. The electrostatic charging of the sample surface was corrected by setting the C1s binding energy to 285.0 eV.

RESULTS. The elements C, O, Al, Si, and minor amounts of Na were detected in the overview spectra of all HA samples. The binding energies and relative intensities of the XPS lines of C, O, Al, and Si were determined from twenty sweeps of each line. Sample HA_7.5 was measured twice. The O1s, Si2s, Al2s, Si2p, and Al2p binding energies of the HA/kaolinite samples agree within the experimental uncertainty of ± 0.1 eV with each other and with those of the untreated kaolinite sample (see Table 1). The following conclusions can be drawn from the relative intensities given in Table 2:

1) Relatively small amounts of adsorbed hydrocarbons, i.e., approximately 1 atom% C, were detected at the untreated kaolinite surface. Although the HA uptake by kaolinite varied by a factor of eight (9 mg/g – 1.2 mg/g), the C1s/Al2p intensity ratio is nearly constant and does not show any correlation with the HA loading. The surface of the HA/kaolinite samples contains only approximately 5 atom% C. This leads to the important conclusion that the surface of the clay particles is not covered by a homogenous HA layer. Part of the HA must be distributed between the particles. This implies that in the ternary system U/kaolinite/HA U(VI)

can interact with significant parts of the kaolinite surface that are not covered by HA.

2) All HA/kaolinite samples show the same surface composition with respect to Si, Al, and O as the untreated kaolinite. The chemical composition of the kaolinite surface was not altered by HA adsorption or during HA synthesis.

3) The experimental intensity ratios Si2p/Al2p and O1s/Al2p agree with the theoretical values that were calculated according to the chemical composition of kaolinite, i.e., {Al₂[Si₂O₅(OH)₄]}.

4) After sputtering sample HA_7.5 10 min with Ar⁺ ions, the C1s/Al2p intensity ratio decreased from 0.47 to 0.18 (Table 2). This means that a significant amount of carbon, i.e., approximately 60%, could be removed by Ar⁺ sputtering from the surface of the clay particles. However, the C1s/Al2p intensity ratio after sputtering was nearly twice that of the untreated kaolinite surface. This indicates that the remaining HA may not be bound to the kaolinite surface but could be located between the clay particles (*cf* first conclusion).

ACKNOWLEDGEMENTS. This work was supported by BMWA grants No. 02 E 9653 and 02 E 9673.

REFERENCES

- [1] A. Křepelová et al., Report **FZR-419**, 50 (2005).
- [2] D. Briggs et al., Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, IM Publications, West Sussex (2003).
- [3] S. Sachs et al., Report **FZR-399** (2004).
- [4] S. Sachs et al., Report **FZR-419**, 49 (2005).

Tab. 1: Binding energies E_b of O1s, Si2s, Al2s, Si2p, and Al2p XPS lines in eV. E_b(C1s) = 285.0 eV. Error ± 0.1 eV.

Sample	O1s	Si2s	Al2s	Si2p	Al2p
HA_4.0	531.9	153.6	119.0	102.6	74.3
HA_7.5	532.0	153.8	119.1	102.7	74.4
HA_7.5	531.9	153.7	119.0	102.6	74.3
HA_7.5 ^a	531.8	153.5	119.4	102.5	74.6
R11/04KS	532.0	153.7	119.0	102.7	74.3
KGa-1b ^b	532.2	153.9	119.3	102.9	74.6

a) after 10 min Ar⁺ sputtering (4000 V, 10 – 15 μ A)

b) untreated kaolinite.

Tab. 2: Relative XPS line intensities and uptake of humic substances by kaolinite. Error ± 5 %.

Sample	mg/g	C1s/Al2p	Si2p/Al2p	O1s/Al2p
HA_4.0	2.4	0.61	1.60	20.6
HA_7.5	1.2	0.45	1.55	20.0
HA_7.5	1.2	0.47	1.62	20.1
HA_7.5 ^a	-	0.18	1.48	16.6
R11/04KS	9.0	0.52	1.59	20.0
KGa-1b ^b	-	0.10	1.54	19.6
Calculated ^c	-	0	1.52	22.7

a) and b) see Table 1; c) {Al₂[Si₂O₅(OH)₄]}

EXAFS study of plutonium sorption onto kaolinite

T.Ye. Reich, N.L. Banik, R.A. Buda, S. Amayri, J. Drebert, J.V. Kratz, N. Trautmann, T. Reich

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

The Pu sorption complexes on kaolinite have been investigated using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) spectroscopy. Pu L_{III}-edge Extended XAFS (EXAFS) spectra provided the information about the local environment of plutonium sorbed onto kaolinite. Pu L_{III}-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) was used to identify the plutonium oxidation state.

The samples studied with XAFS are indicated with capital letters A - D and summarized in Table 1. The samples were prepared as wet pastes with total Pu concentration 1×10^{-5} M, 4 g/L kaolinite in 0.1 M NaClO₄. The uptake of Pu(III) and Pu(IV) onto kaolinite as a function of pH was determined in batch experiments [1, 2].

Pu L_{III}-edge XAFS data were collected in fluorescence mode at room temperature at the synchrotron radiation facility ANKA at FZK.

In all of the XANES spectra presented in Fig. 1 (left), neither a shift in the absorption-edge energy is evident or a significant structure difference at the high energy side of XANES, indicating that the plutonium in all samples is sorbed at the surface of kaolinite as Pu(IV). In sample B the initial Pu(III) has been oxidized to the Pu(IV).

The k^3 -weighted experimental EXAFS data and fits for all samples are shown in Fig. 2. All but one (sample A) of them show a good signal-to-noise ratio out to a k value of ca. 10 \AA^{-1} . All spectra are dominated by a low-frequency oscillation due to the backscattering from the nearest oxygen atoms. The EXAFS data of samples A, C, and D are very similar. Sample B shows a different EXAFS pattern, in particular in the k range $6 - 8 \text{ \AA}^{-1}$.

The Fourier transform (FT) of the EXAFS spectra (Fig. 1, right) represents a pseudo radial distribution function of the Pu near-neighbor surrounding. The most prominent peak in all spectra is at $\approx 1.8 \text{ \AA}$ (uncorrected for phase shift) and arises from the backscattering caused by eight oxygen atoms coordinated to Pu(IV). A Pu-Pu interaction at $\approx 3.7 \text{ \AA}$ with two Pu atoms (Tab. 2) is observed in all spectra indicating the formation of polynuclear Pu species at the surface. In addition to the Pu-O and Pu-Pu coordination shells, a third shell at an intermediate distance had to be included in all fits. The best fit to the data of samples A, C, and D, which were prepared with 1×10^{-5} M Pu(IV), was obtained with a Pu-Al/Si coordination shell at $3.62 - 3.66 \text{ \AA}$ (Tab. 2). This result can be rationalized

by an inner-sphere sorption of the polynuclear Pu(IV) species formed in solution to the kaolinite surface. The EXAFS spectrum of sample B prepared from Pu(III) under Ar atmosphere could not be modelled with a Pu-Al/Si shell. The best fit was obtained by including a Pu-O interaction at 3.25 \AA . Similar Pu-O distances were observed in Pu(IV) colloids [3]. The cause of the observed structural differences of sample B compared to A, C, and D, and the reason for the oxidation of Pu(III) to Pu(IV) is subject of future studies.

Table 1. Summary of samples examined by XAFS

	Sample description
A	94 ppm Pu(IV), air, pH 1
B	243 ppm Pu(III), argon, pH 6
C	370 ppm Pu(IV), air, pH 4
D	412 ppm Pu(IV), air, pH 9

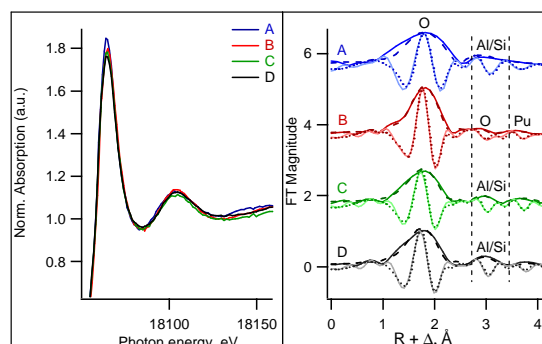


Fig. 1: Pu L_{III}-edge XANES (left), FT (right).

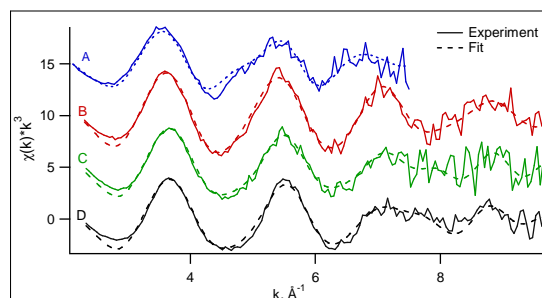


Fig. 2: Pu L_{III}-edge EXAFS data.

Table 2. Distances to Pu neighbor in \AA ($\pm 0.02 \text{ \AA}$).

	$8 \times \text{O}_1$	$2 \times \text{O}_2$	$2 \times \text{Al/Si}$	$2 \times \text{Pu}$
A	2.34	-	3.66	3.70
B	2.31	3.25	-	3.70
C	2.28	-	3.62	3.69
D	2.27	-	3.62	3.68

References:

- [1] R.A. Buda et. al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Annual Report 2006.
- [2] N.L. Banik et. al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Annual Report 2006.
- [3] S.D. Conradson et. al., Appl. Spectrosc. **52(7)**, 252A (1998).

Determination of the reduction behavior of plutonium(VI) by Gorleben fulvic acid using CE-ICP-MS

S. Bürger[#], N. L. Banik, R. A. Buda, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

present address: Chemical & Isotope Mass Spectrometry Group, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA

Plutonium can coexist in aqueous solutions in four different oxidation states, Pu(III) to Pu(VI), and the chemical behavior of the plutonium aquo ions, like complexation, sorption, and colloid formation, depends strongly on the chemical species. In contact with humic and fulvic acids, ubiquitous humic substances, the oxidation state or the composition of oxidation states of plutonium can be changed due to the redox ability of the humic and fulvic acids. The understanding of the physical and chemical processes responsible for the mobilization or im-mobilization of plutonium enables to predict the migration of plutonium and thus advances the long term safety assessments of nuclear waste repositories or facilitates the developing of new remediation strategies for contaminated sites.

For the speciation of the plutonium oxidation states in aqueous solutions, the online coupling of capillary electrophoresis (CE) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been developed [1]. Depending on the radius / electrical charge ratio, the oxidation states III, IV, V, and VI of plutonium are separated by CE, based on the different migration times through the capillary and are detected by ICP-MS. The detection limit is 20 ppb, i.e. $10^9 - 10^{10}$ atoms ($10^{-12} - 10^{-13}$ g) for one oxidation state [2].

Figure 1 presents the reduction of Pu(VI) ($2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in contact with Gorleben fulvic acid (Gohy-FA 573, 0.5 mg/L) at ionic strength $I \approx 1$ mol/L determined by CE-ICP-MS at different pH values. The reduction of Pu(VI) shows an approximately linear behavior (in half-logarithmic scaling) and a significant dependence on the pH value, similar to its behavior in humic acids (HA) reported in the literature. The enhanced reduction of Pu(VI) by increasing the pH may be explained by the increased fraction of dissociated groups of the FA. Therefore, the speed of reduction increases by increasing the pH. At neutral pH, a complete reduction of Pu(VI) by Gohy-FA within one day can be observed. Consistently, a fast reduction of Pu(VI) by humic substances is reported for Gorleben groundwater in [4].

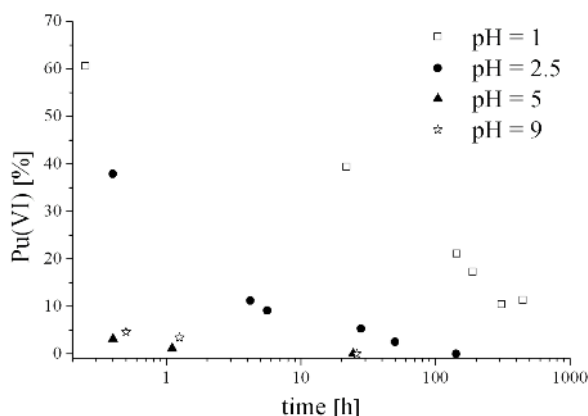


Figure 1: Reduction of Pu(VI) ($2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in contact with Gorleben fulvic acid (0.5 mg/L) at $I \approx 1$ mol/L and at different pH values

The experiments demonstrate that in a geogenic system with an adequate amount of fulvic acid (here Gorleben fulvic acid) a fast reduction, compared to the time scale of nuclear waste storage, of aqueous Pu(VI) to Pu(IV) and Pu(III) [2] occurs. This would lead to an enhanced immobilization of the aqueous plutonium due to the strong sorption of Pu(IV) onto stationary mineral surfaces [3] in comparison to Pu(V) and Pu(VI). The sorption counteracts the complexation of plutonium with humic substances or the formation of colloidal particles, which leads to a mobilization due to the facile migration of humic substances and colloidal particles in aquatic systems. To enhance the understanding of the mechanisms responsible for the mobilization vs. immobilization of plutonium and, thus, the possible migration of plutonium from a nuclear waste repository or contaminated site towards the biosphere, is an important task for the future.

Literature:

- [1] Kuczewski, B. et al., *Analytical Chemistry* **75**, 6769-6774 (2003)
- [2] Bürger, S. et al., *Radiochimica Acta*, **submitted**
- [3] Banik, N. L. et al., *Annual Report*, this issue
- [4] Marquardt, C. M. et al., *Radiochimica Acta* **92**, 617-623 (2004)

Speciation of the oxidation states of plutonium in aqueous solutions by offline coupling capillary electrophoresis to resonance ionization mass spectrometry

S. Bürger[#], N. L. Banik, R. A. Buda, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

present address: Chemical & Isotope Mass Spectrometry Group, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA

For the long term safety assessment of nuclear waste repositories or contaminated sites, the knowledge about the behavior of plutonium in geogenic systems is of great importance. The understanding of the physical and chemical processes responsible for the mobilization or immobilization of plutonium is required for the prediction of the migration behaviour of plutonium.

Plutonium can coexist in aqueous solutions in four different oxidation states, Pu(III) to Pu(VI). The speciation of plutonium oxidation states in solution is possible with various methods, mainly spectroscopic or laser based techniques, e.g., UV-visible spectroscopy, extended x-ray absorption fine structure (EXAFS), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for colloids, or capillary electrophoresis (CE) coupled to ICP-MS. The detection limits of these speciation methods vary between 10^{-5} to 10^{-9} mol Pu/L. Therefore, the concentrations below the solubility limit of Pu(IV) (10^{-7} - 10^{-11} mol/L for pH > 4), expected in the far field of a nuclear repository site, is not accessible with these speciation methods. To fill this gap, the coupling of capillary electrophoresis (CE) to resonance ionization mass spectrometry (RIMS) for the speciation of plutonium oxidations states in solution at ultra trace concentrations has been developed.

The principle of coupling CE to RIMS is based on collecting fractions of the different oxidation states eluted from the capillary at different, but known retention times [1,4]. The CE system used is an improved version of the previously published homemade system [2]. By using a multiple resonant laser excitation and ionization of the element of interest, RIMS provides an excellent element and isotope selectivity and a detection limit of 10^6 - 10^7 atoms for the plutonium isotopes ^{238}Pu - ^{242}Pu , and ^{244}Pu [3], thus enabling speciation studies at ultra trace concentrations by coupling RIMS offline to CE.

The coupling of CE to RIMS was tested by determining the plutonium oxidation states of a mixture of Pu(IV), Pu(V), and Pu(VI) by CE-

ICP-MS at a plutonium concentration of ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mol/L and by comparing the data with the determination by RIMS at a plutonium concentration of ca. $2.5 \cdot 10^{-7}$ mol/L after separation and fractionation by CE. Table 1 compares the measurements by CE-ICP-MS and by CE offline coupled to RIMS.

Table 1: Comparison between the determination of the oxidation states of plutonium by CE-ICP-MS (ca. $4 \cdot 10^{-6}$ mol/L plutonium) and by RIMS (ca. $2.5 \cdot 10^{-7}$ mol/L) after separation by CE in different fractions (CE-RIMS offline)

	Pu(V+VI) [%]	Pu(IV) [%]
CE-ICP-MS	19.2(2.0)	80.8(3.0)
CE offline coupled to RIMS	15.2(5.0)	84.8(5.0)

The speciation of plutonium oxidation states by CE coupled offline to RIMS presented here is below the speciation limit of the CE-ICP-MS system used so far. The detection limit of RIMS enables to decrease the concentration of plutonium by 2 to 3 orders of magnitude compared to CE-ICP-MS. Thus, speciation of the oxidation states of plutonium at the ultra trace level of 10^{-9} to 10^{-10} mol/L appears to be possible [4].

An open question is the influence of cross contamination at concentrations below 10^{-7} mol/L Pu due to sorption of plutonium onto the inner wall of the capillary and desorption during subsequent CE separations with the same capillary. Hence further experiments are necessary.

Literature:

- [1] S. Bürger et al., Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C7**, 2004
- [2] Kuczewski, B. et al., Analytical Chemistry **75**, 6769-6774 (2003)
- [3] Grüning, C. et al., International Journal of Mass Spectrometry **235**, 171-178 (2001)
- [4] Bürger, S. et al., Radiochimica Acta, **submitted**

Stabilisation of Pu(III)

R. A. Buda, N. L. Banik, S. Bürger[#], J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

[#] present address: Chemical & Isotope Mass Spectrometry Group, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA

In earlier experiments, it was demonstrated that plutonium exists in the presence of humic substances as Pu(III) and Pu(IV) [1]. To simplify the study of the processes in which these two species might be involved under natural conditions, it is necessary to investigate the behavior of each one, individually.

A 1 M HClO₄ solution of Pu(III) which was obtained by electrolysis [2], was studied over a long period of time in the presence of air with respect to its redox behavior. It was found that at pH values above pH = 2, plutonium is oxidised in a relatively short time (from days to minutes depending on pH) to higher oxidation states (mostly Pu(IV) and Pu(V)). The speciation method used was the coupling of Capillary Electrophoresis to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CE-ICP-MS), a method developed in our group [3].

The stability of Pu(III) in 0.1 M NaClO₄ has also been studied under an inert atmosphere (argon gas with [O₂] ≈ 1 ppm) at pH = 5.5. It was found that Pu(III) is relatively fast oxidised to Pu(IV) and finally to Pu(V) as illustrated in Fig. 1.

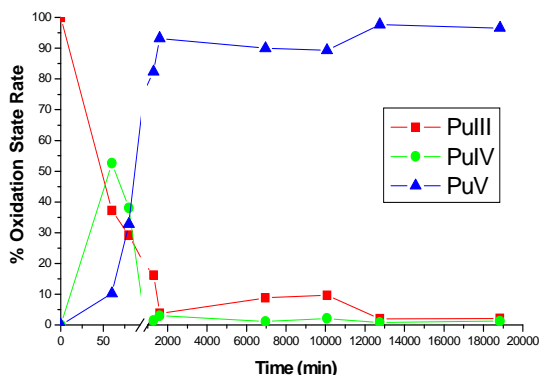


Figure 1: Oxidation of Pu(III) at pH 5.5 in an Ar atmosphere

Thus, attempts to stabilise Pu(III) in an inert gas box were performed. A solution of freshly electrolysed Pu(III) in 1 M HClO₄, [Pu(III)] = 7.5*10⁻⁶ M, was contacted with Gorleben fulvic acid (GoHy – 573) (FA) with concentrations of 1.5 and 15 mg/L. It was found that a concentration of 1.5 mg/L of FA is not enough

to stabilise Pu(III) whereas a concentration of 15 mg/L FA was sufficient to keep plutonium as Pu(III), see Fig. 2. However, this is not possible in the presence of oxygen.

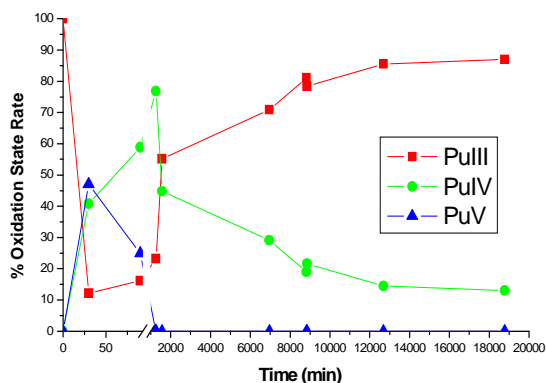


Figure 2: Stabilisation of Pu(III) with GoHy-573 fulvic acid (15 mg/L), at pH 5.5 in an Ar gas atmosphere

In order to stabilise Pu(III) in the presence of air, a solution of freshly prepared Pu(III) (2*10⁻⁷ M) in 0.1 M NaClO₄, was contacted at pH = 1, 3, and 5 with NH₂OHHCl (0.025 M), β Alanin (0.025 M), and ascorbic acid (0.02 M), respectively. For comparison, a solution containing no reducing agents was prepared. After one week, the solutions were analyzed by means of liquid-liquid extraction. It was found in all solutions that at pH = 1, plutonium remained in the oxidation state 3⁺. At pH = 3 only the solution contacted with NH₂OHHCl (0.025 M) consisted of less than 9 % Pu(IV) with the remainder being Pu(III). At pH = 5 Pu(III) was oxidised to higher oxidation states in the presence of the reducing agents even with NH₂OHHCl.

The stabilisation of Pu(III) under argon atmosphere, using NH₂OHHCl (0.025 M), was also studied. It was found that Pu(III) can be stabilised under these conditions up to a pH ≈ 5.5.

References:

- [1] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 11** (2004)
- [2] D. Cohen: J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 207, (1961)
- [3] B. Kuczewski et al.: *Anal. Chem.* **75**, 6769, (2003)

Sorption of Pu(III) onto Kaolinite

R. A. Buda, N. L. Banik, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

The sorption of Pu(III) and Pu(IV) onto kaolinite as a model clay mineral has been studied separately [1].

The sorption of $^{239}\text{Pu(III)}$, obtained by electrolysis and stabilised with NH_2OHHCl [2], onto kaolinite [Ka-1 Gb] was investigated in batch experiments under aerobic and anaerobic conditions as a function of pH. A pH range between 0.7 and 11 was covered.

A suspension of 4 g/L kaolinite in 0.1 M NaClO_4 was prepared and the pH was adjusted using 0.1 M HClO_4 and 0.1 M NaOH , respectively. The solution was maintained under stirring for 48 hours under the conditions later used for the sorption experiments in polyethylene vials. Meanwhile, the pH was constantly readjusted. Pu(III) was added in different concentrations ($C_{\text{Pu}} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$). After a contact time of five days, in which the solutions were continuously stirred, the suspension was separated by means of centrifugation.

The plutonium not sorbed onto the kaolinite was quantified by means of Liquid Scintillation Counting (LSC) of the supernatant.

No significant differences were found for the sorption of Pu(III) onto kaolinite, between the various concentrations of the plutonium solutions. Also, it was observed that there are no considerable discrepancies between the sorption of Pu(III) onto kaolinite in the presence of air, and under argon atmosphere as illustrated in Fig. 1.

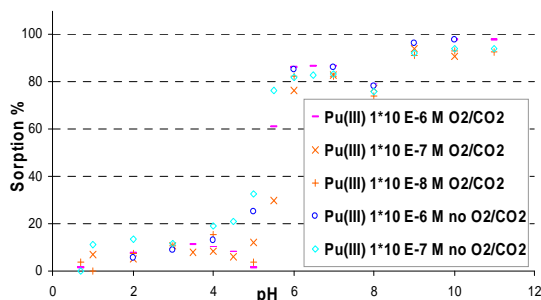


Figure 1: Sorption of Pu(III) onto kaolinite as a function of pH, under normal atmosphere and under Ar atmosphere, after the correction of the wall adsorption

Besides the sorption on kaolinite, there was observed a competitive wall adsorption. In

order to determine the wall adsorption, the vials were emptied, rinsed with Millipore water, and then a mixture of 0.36 M $\text{HF}/0.025 \text{ M HCl}$ was used to desorb the plutonium from the walls. The plutonium was then quantified with LSC. It was found that the wall adsorption was pH dependent, varying between 1 %, at pH = 1, and approximately 18 % at pH \approx 8.

The reversibility of the sorption onto kaolinite was also investigated. It could be shown that up to 10 % of the plutonium are found in a freshly prepared solution, at the same pH value, desorbed from the kaolinite. Furthermore, after an acidification of the solutions (down to pH \approx 1), almost all the plutonium is desorbed from kaolinite.

The speciation of the plutonium (^{244}Pu) sorbed on kaolinite at pH = 6 has been performed by means of Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) [3].

For comparison, the sorption of Am(III), as an analog, onto kaolinite was investigated under similar conditions. There was a good agreement between the results for the sorption of Pu(III) and Am(III) onto kaolinite and also with the published data for the sorption of Am(III) onto mineral surfaces [4].

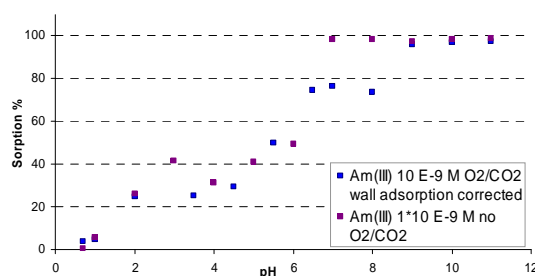


Figure 2: Sorption of Am(III) onto kaolinite

References:

- [1] N. L. Banik et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **this issue** (2005)
- [2] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **this issue** (2005)
- [3] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **this issue** (2005)
- [4] L. Righetto et al, Environ. Sci. Technol., **25**, 1913, (1991)

Complexation of Pu(III) by Aldrich Humic Acid

R. A. Buda, N. L. Banik, J. V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Germany

Among the actinides, plutonium delivers the major contribution to the radiotoxicity of spent nuclear fuel over long time storage. It can coexist under natural conditions in four oxidation states, from Pu(III) to Pu(VI), but it is expected that Pu(III) and Pu(IV) are the dominant oxidation states [1].

The kinetics of the complexation of Pu(III) with Aldrich humic acid (AHA) was studied at pH = 2.5, 3, 3.5, and 4 with $[Pu(III)] = 1.1 \cdot 10^{-6}$ M and $(AHA) = 0, 2.5, 10, \text{ and } 25$ mg/L.

Pu(III) was obtained by electrolysis, and the oxidation state was verified by UV-VIS spectrometry. The oxidation state was stabilised in all the experiments with 0.025 M $NH_2OH \cdot HCl$ [2].

After the contact of Pu(III) with AHA, a buffer was added to stabilise the pH, then the solutions were continuously shaken and the concentration of the free metal ions was periodically determined by ultrafiltration (filter pore-size 1 kDalton) and subsequent Liquid Scintillation Counting (LSC). It was found that the complexation is rather fast, one day being enough for the process to be completed as illustrated by the recovery of the free Pu(III) in Fig. 1.

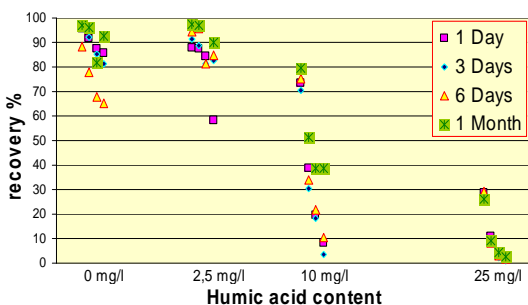


Figure 1: The complexation of Pu(III) by AHA at different concentrations as a function of the contact time

The interaction of Pu(III) with AHA was studied in order to determine the complexation constants. Several solutions of 1 M $HClO_4$ with different concentrations of $^{239}Pu(III)$ were contacted with AHA at concentrations varying between 0 and 55 mg/L. The pH values were between 3 and 4. The choice of pH was motivated as follows: at a value lower than pH = 3, AHA can form precipitates [3] and at values above pH = 4.5 it is uncertain whether

the plutonium solution is still in the form of Pu(III) [2].

The conditions for the experiments are summarised in the Table 1.

Table 1: Experimental conditions for the determination of the complexation constants of Pu(III) with AHA

Exp.	[Pu(III)] M	(AHA) mg/L	pH	Atmosphere
1	1 E-06	0 - 55	3	air
2	1 E-06	0 - 55	4	air
3	2.5 E-06 - 1 E-08	25	3	air
4	2.5 E-06 - 1 E-08	25	4	air
5	1 E-06	0 - 55	3	argon
6	1 E-06	0 - 55	4	argon
7	1.5 E-06 - 1 E-08	25	3	argon
8	2.5 E-06 - 1 E-08	25	4	argon

The method of ultrafiltration with subsequent LSC detection was applied. The complexation of Pu(III) is described by the charge neutralization model [4]. It was found in the different experiments that at pH = 3 the loading capacity (LC) of AHA with Pu(III) was 4.5% and at pH = 4 LC = 10.2%. With these values for LC, the complexation constant was calculated as $\log \beta_{LC} = 6.2 - 6.8$ L/mol. No significant differences were found between the values for $\log \beta_{LC}$ obtained under normal atmosphere and the ones obtained under argon atmosphere.

For comparison, similar experiments were performed with Am(III). The constants found for the complexation of Am(III) with AHA are in good agreement with the data published in literature [4], and the complexation constants of Pu(III) by AHA.

References:

- [1] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 11** (2004)
- [2] R. A Buda et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **this issue** (2005)
- [3] N. L. Banik et al.: Annual Report, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, **C 13**, (2004)
- [4] J. I. Kim et al.: Radiochim. Acta **73**, 5 (1996)

Speciation of Tetravalent Neptunium in Fulvic Acid Solution

N. L. Banik¹, C.M. Marquardt², D. Schild², J. V. Kratz¹, N. Trautmann¹, T. Fanghänel²

¹ Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany

² Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany

Within the frame of performance assessment of nuclear waste disposal in deep geological repositories, we have studied the complexation of tetravalent Neptunium by fulvic acid. All experiments have been performed with ²³⁷Np in a glove box in argon atmosphere at room temperature. Gorleben fulvic acid (GoHy-573 FA) with concentrations of 600 and 1000 mg/L were used. In first batch experiments, the fulvic acid concentration was kept constant (0.1 and 1 g/L) and the Np concentration varied from 3×10^{-9} to 3×10^{-4} M at pH 1 and 3.

To minimize the colloid formation of Np(IV) as competing reaction the experiments were performed with colloidal-free Np(III) stock solutions at pH 1 and 3. Np(III) was prepared by reducing Np(V) with liquid Zn-amalgam. After the removal of Zn-amalgam, a GoHy-573 FA solution was added to Np(III). Within 1-2 days the Np(III) is slowly oxidized to Np(IV). Immediately after the oxidation and because of the strong interaction of Np(IV) with complexing ligands, the fulvic acid complexes the Np(IV) with the consequence that the uncomplexed Np(IV) concentration is kept below its solubility limit. Thus, this method will avoid colloid formation of tetravalent neptunium even at high metal concentrations.

After 20 and 40 hours equilibration time, we characterized the solution by absorption spectroscopy in the wavelength range from 920 to 1040 nm. Here, the absorption bands for the free Np(IV) ion (at 960 nm) and of Np(IV) fulvate species (> 960 nm) appear.

At pH 1 and 1000 mg/L FA, we observed mainly the absorption band at 970 nm after 20 h, whereas after 40 h a small new peak at 978 nm arises. By decreasing the FA concentration to 600 mg/L, 3 peaks were observed at 960 nm for the uncomplexed Np(IV) and at 970 and 978 nm for some fulvate species.

At pH 3 and both FA concentrations, the peak at 978 nm besides a small absorption band at 970 nm dominates the spectrum (Figure 1). No free Np(IV) was detected at 960 nm, because of the higher actual FA concentration due to the deprotonation of carboxylic groups of the FA. However, by increasing the Np(IV) concentration, a new band near 984 nm arises. The nature of these fulvate species is so far unclear. Earlier studies by Pirlet [1] showed the same dominating absorption band at 978 nm, although the preparation and the pH value was different. In this work, Np(V)FA was reduced by dithionite to

Np(IV)FA at about pH 7. We conclude that independent of the pH value in the range between 3 and 7 only one Np(IV) fulvate species prevails.

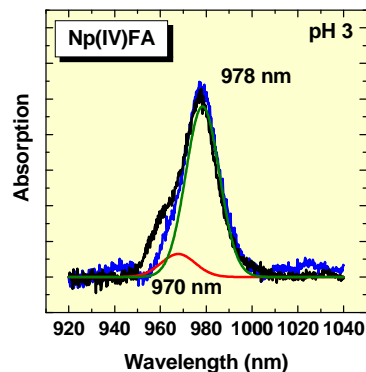


Figure 1: Absorption spectra and deconvoluted spectra of Np(IV)-FA at pH 3.

To characterize the Np(IV) in the fulvic acid, the Np(IV)FA was separated by ultrafiltration and analyzed by XPS. The resulting XPS spectra of two samples - 1 day and 14 days equilibration time - are shown in Figure 2. No significant differences could be observed.

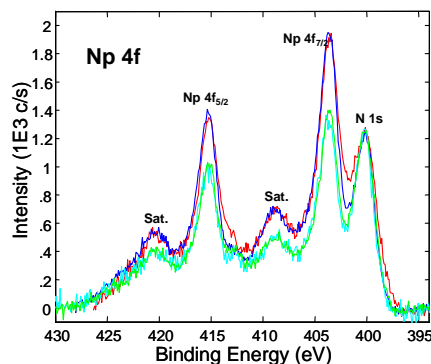


Figure 2: XPS spectra of Np(IV)-FA after a reaction time of 1 d (green) and 14 d (blue and red).

In any way, further studies on the Np(IV) fulvate complexation are necessary to enable reliable interpretations of our results and to quantify the complexation process.

References:

[1] V. Pirlet (2003) *The investigation of the neptunium complexes formed upon interaction of high-level waste glass and Boom Clay medium*, Doctoral Thesis, University of Liege, Belgium, Faculté des Sciences.

Interaction of Humic Substances with Kaolinite

N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger[#], J. V. Kratz, N. Trautmann

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

[#] Present address: *Chemical & Isotope Mass Spectrometry Group, Oak Ridge National Laboratory, and USA*

Ubiquitous humic substances (HS), mixture of organic macromolecules, are found in the ecosphere. The understanding of interaction of humic acid (HA) and fulvic acid (FA) with host rocks for an underground repository, like clay minerals, is important. Therefore, we have studied the interaction of humic substances with kaolinite, a typical clay mineral which mainly contains hydroxylated sites of Al, Si, Fe, and Ti.

HA forms a precipitate at pH below 3 whereas FA is not precipitated over the whole pH range [1]. For our experiments, Aldrich HA with concentrations 20-150 mg/L at pH 3.0, 5.0, 12 and Gorleben FA with concentration 10-150 mg/L at pH 1.0, 5.0, and 8.0 have been used.

Table 1: Parameters and conditions for the sorption of humic substances (HS) on kaolinite

Parameter	Conditions
Kaolinite, [KGa-1b]	4.0 g/L
[HS]	10-150 mg/L
Ionic strength	0.1 M NaClO ₄
pH	1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 12
Preconditioning time	48 h
Contact time	5 days
pCO ₂	10 ^{-3.5} atm
Phase separation	1 h (~ 2500 rpm)
Detection	UV-VIS Spectrometry

The experimental parameters and conditions for the sorption of humic and fulvic acid on kaolinite are summarized in Table 1. The percentage of sorption of Gorleben fulvic acid on kaolinite was determined by UV-VIS spectrometry and is shown in Figure 1 as a function of pH with fulvic acid concentrations of 10, 20, 50, and 150 mg/L. As can be seen the sorption of FA is decreasing with increasing pH values for all FA concentrations. A similar sorption behavior has been found for the Aldrich humic acid. The decreasing sorption of HS with increasing pH might be explained by repulsion of negatively charged kaolinite surface and increasingly dissociated

carboxylic and phenolic groups of humic and fulvic acid with increasing pH value [2].

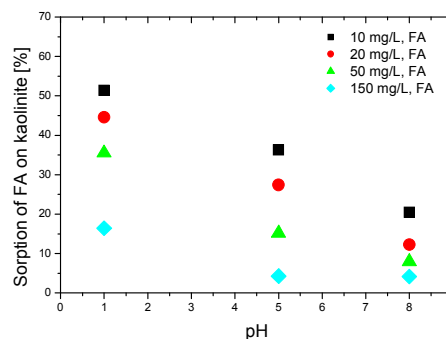


Figure 1: Sorption behavior of fulvic acid on kaolinite with varying FA concentration, [KGa-1b] = 4 g/L, contact time = 5 days

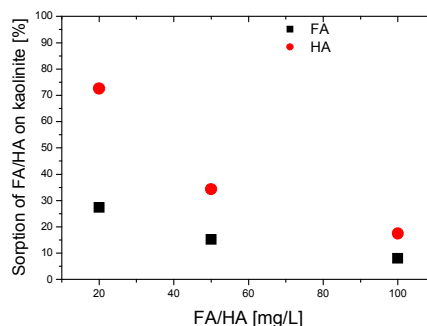


Figure 2: Sorption behavior of humic acid (HA) and fulvic acids (FA) on kaolinite as a function of varying concentrations at pH = 5

Figure 2 displays the percentage sorption of HA/FA on kaolinite at pH 5 for the concentrations 20, 50, and 100 mg/L. The sorption of fulvic acid on kaolinite is lower in comparison to humic acid. That might be explained by the lower molecular size of FA compared to HA and its more hydrophobic character.

References:

- [1] Banik, N. L. et al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Annual Report, **C13**, (2004)
- [2] Samadfami, M. et al., *Radiochim. Acta*, **88**, 717-721, (2000)

Sorption of Tetravalent Actinides on Kaolinite

N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger[#], H. Hummrich, J. V. Kratz, N. Trautmann
Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Germany

[#] Present address: *Chemical & Isotope Mass Spectrometry Group, Oak Ridge National Laboratory, and USA*

Tetravalent transuranic elements like plutonium are among the radionuclides of greatest concern in the field of safety assessment of underground radioactive waste repositories. The sorption of tri, tetra, and pentavalent actinides (Am, Th, Np) on silica were investigated [1]. The investigation of the sorption of the tetravalent actinides, An(IV), on minerals, e.g. kaolinite, are not yet well studied. Therefore, we have studied the sorption behavior of tetravalent Pu and Th on kaolinite. Very strong sorption of tetravalent actinides on kaolinite is expected due to their higher hydrolysis and solubility constant [2].

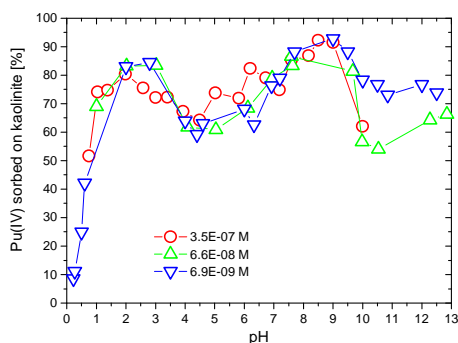


Figure 1: Sorption of Pu(IV) on kaolinite in presence of CO₂ at different plutonium concentrations

The sorption of tetravalent Pu and Th on kaolinite was investigated as a function of pH. The sorption studies were performed by batch experiments under aerobic and anaerobic conditions. A pH range of 0-12 was carried with Pu(IV) concentrations of 3.5E-07 M – 6.9E-09 M, and a Th(IV) concentration of 6.6×10⁻¹³ M using a solid phase concentration of 4 g/L. For the experiment, 0.1 M NaClO₄ was applied as an electrolyte and the contact time of the actinides with kaolinite was 5 days. The batch experiments were conducted in absence and presence of CO₂/O₂. The sorption of tetravalent plutonium on kaolinite for varying plutonium concentrations is shown in Figure 1. A sorption edge below pH 1 and maximum sorption around pH 9 have been found. For intermediate pH values 4-6, a lower sorption was found which was a little bit

unexpected. To understand the minimum in the sorption around pH values 4-6, the oxidation state of Pu in solution (after sorption onto kaolinite) was determined by liquid-liquid extraction. It has been observed that around pH 4, Pu(V) is the dominant species in solution. It seems that initially added Pu(IV) in contact with kaolinite at pH values 4-6 is oxidized to Pu(V) in the solution which might be an explanation for the lower sorption in this pH range. At pH 9 in presence of CO₂, the sorption of Pu(IV) is decreasing as can be seen in Figure 1 due to the formation of plutonium carbonate species.

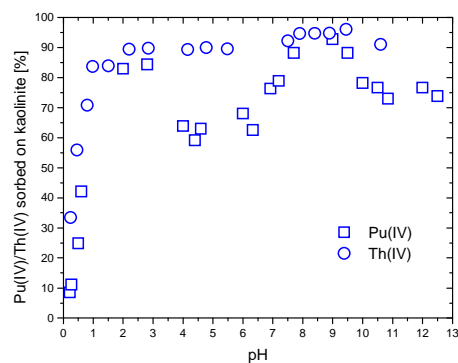


Figure 2: Sorption behavior of tetravalent actinides [Pu(IV) and Th(IV)] on kaolinite, [KGa-1b] = 4 g/L, contact time = 5 days

For comparison the sorption behavior of the oxidation state analog thorium has been investigated (Figure 2). There is no minimum in the sorption curve in the pH range 4-6 for Th(IV) as it was found for Pu(IV).

After the study of the binary systems Pu(IV)-kaolinite and Th(IV)-kaolinite, the ternary system An(IV)-kaolinite-humic substances will be investigated in order to understand the migration behavior of An(IV) in the aquifer close to a radioactive waste repository.

References:

- [1] Righetto. L. et al., *Environmental Science & Technology*, **25**, 1913-1919 (1991)
- [2] Neck. V. et al., *Radiochim. Acta*, **89**, 01-16 (2001)

Trennung von Iod-Spezies mit CE-DAD-ICP-MS

B. Kuczewski^{1,2}, R. A. Buda¹, J. V. Kratz¹, N. Trautmann¹

¹ Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Deutschland; ² Institut für Analytische Chemie und Radiochemie, TU Graz, 8010 Graz, Österreich

Zur Demonstration der Möglichkeiten und zur Systemoptimierung wurde die Kopplung des CE-DAD-ICP-MS Systems^[1] verwendet um verschiedene iodhaltige Spezies voneinander zu trennen.

Dazu wurde in 1M Essigsäure Iod und Kaliumiodid gelöst. In der Lösung sind dabei neben I⁻ auch I₃⁻ Ionen zu erwarten. Durch die starke Färbung der Lösungen sollte ein Nachweis der Ionen sowohl im DAD als auch in der ICP-MS möglich sein. Durch die Bestimmung der verschiedenen Laufzeiten eines Analyten in den unterschiedlichen Detektoren ist eine mathematische Korrektur möglich. Nur durch eine solche Korrektur kann später auch die sichere Aussage darüber getroffen werden, ob ein in der ICP-MS detektiertes Metallion auch die gleiche elektrophoretische Mobilität besitzt, wie ein im DAD nachgewiesener Ligand. Diese wäre ein Indiz für eine Komplexierung des Metallions am Liganden.

Abbildung 1 zeigt zwei Spezies, die sich aus der iodhaltigen Lösung separieren lassen.

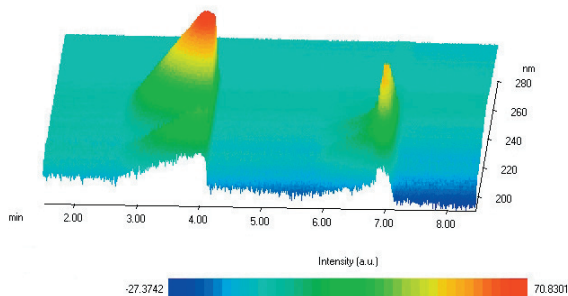


Abbildung 1: 3D-Elektropherogramm (Absorption vs. Wellenlänge und vs. Zeit) einer Iod/Iodid-Lösung

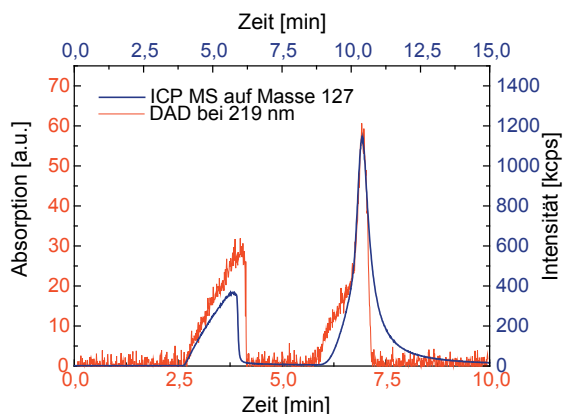


Abbildung 2: Überlagerte Signale des DAD und der ICP-MS einer Iod/Iodid-Lösung in 1M AcOH

Überlagert man das erhaltene Signal des DADs bei 219 nm mit dem ICP-MS Signal auf der Masse 127, so lassen sich die Signale der beiden Detektoren mit einem Zeitfaktor von 1,5 annähernd zur Deckung bringen, wie Abbildung

2 zeigt. Vor dem zweiten Iodsignal zeigt sich ein Unterschied zur MS. Ursache scheint eine UV-aktive aber nicht iodhaltige Spezies zu sein, die das nicht abgetrennte Signal zu Anfang verursacht. Das Ausschleppen der Signale im MS rührt von der hohen Konzentration und dem damit verbundenen Memoryeffekt her.

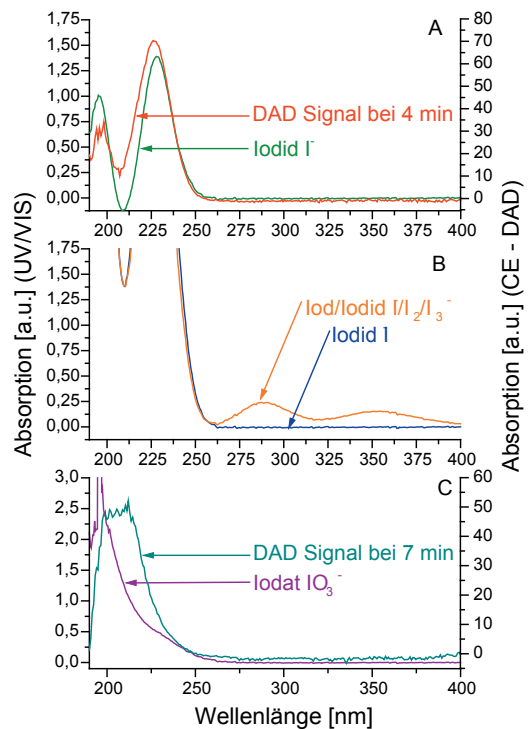


Abbildung 3: UV-Spektren der abgetrennten iodhaltigen Spezies und verschiedener iodhaltiger Lösungen alle in 1 M Essigsäure, oben(a) reines Iodid und die erste mit der CE abgetrennte Spezies, mitte(b) Lösungen von Iodid und einer Mischung aus Iod und Iodid, unten(c) reines Iodat und die zweite mit der CE abgetrennte Spezies

Zur Zuordnung der abgetrennten iodhaltigen Spezies wurden Vergleichsspektren von Lösungen der reinen Kaliumsalze aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 3 gezeigt. Dabei lässt sich die erste abgetrennte Spezies als reines Iodid identifizieren, während die zweite Spezies sich weder dem I₃⁻ noch dem IO₃⁻ zuordnen lässt. Der Unterschied im ersten Spektrum(a) ist auf die schlechtere Transparenz der gebogenen Kapillare gegenüber einer UV-Küvette im UV-Wellenlängenbereich zurückzuführen. Durch die Aufnahme kompletter Spektren während der Trennung ist eine Zuordnung der Spezies nachträglich problemlos möglich.

Literatur

[1] B. Kuczewski et al.; Institut für Kernchemie, Universität, Mainz, Jahresbericht 2004, C6.

Nachweis von ^{99}Tc in einer Laserionenquelle

K. Wies¹, N. Erdmann², G. Passler¹, P. Thörle², N. Trautmann², K. Wendt¹

¹ Institut für Physik, ² Institut für Kernchemie
Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

^{99}Tc wird bei der Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen mit hoher Ausbeute gebildet (6.2 %). Wegen der langen Halbwertszeit des Isomers ^{99g}Tc ($2.14 \cdot 10^5$ a) spielt das Verhalten von ^{99g}Tc in der Umwelt eine bedeutende Rolle [1]. Besonders bei der Untersuchung von möglichen Endlagerstätten für nukleare Abfälle ist es von großem Interesse, die Migration verschiedener Tc-Spezies in der Umwelt zu studieren [2]. In Deutschland wird zurzeit Ton als Wirtsgestein auf seine Eignung für ein mögliches Endlager untersucht.

Um das Verhalten der Tc-Spezies über einen längeren Zeitraum unter umweltrelevanten Bedingungen zu untersuchen, ist die sensitive Bestimmung von ^{99g}Tc nötig. Die dafür eingesetzte Methode muss sehr empfindlich sein und eine hohe Elementselektivität aufweisen, um vorhandene Isobarenkontaminationen zu unterdrücken. Nachdem im letzten Jahr der Nachweis von ^{99g}Tc in einem Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) mit Hilfe der Resonanzionisations-Massenspektrometrie gelungen ist [3], konnte nun ^{99g}Tc erfolgreich am Institut für Physik in einer Laserionenquelle detektiert werden. Das Prinzip einer Laserionenquelle ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

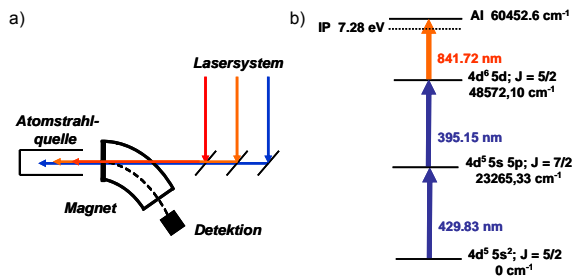


Abb. 1: a) Schema einer Laserionenquelle
b) Anregungsschema zur Laserionisation von ^{99g}Tc

Die zu untersuchende Probe wird in eine Atomstrahlquelle eingebracht und durch Heizen atomisiert. Die Atome werden antikollinear mit Laserstrahlen überlagert und durch die Einstrahlung von Laserlicht geeigneter Wellenlänge elementselektiv resonant angeregt und ionisiert. Die erzeugten Ionen werden durch eine Ionenoptik zu einem Separatormagneten geleitet. In dem Magnetfeld erfolgt eine Massenseparation des Ionenstrahls, und Ionen einer gewünschten Masse können detektiert werden. Für die resonante Laserionisation stand ein hochrepetierendes Titan:Saphir (Ti:Sa) Lasersystem [4] zur Verfügung. Das verwendete Anregungsschema ist in Abb. 1b) dargestellt.

Limitiert ist diese Laserionenquelle durch oberflächenionisierte Isobare.

Für die hier beschriebenen Messungen wird Tc auf Rheniumfolie der Größe $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ elektrolytisch abgeschieden. Die Folie wird gefaltet und in ein Graphitröhrchen eingebracht, das durch Widerstandsheizungen auf ca. 2500 K erhitzt werden kann. Ein Tc Atomstrahl bildet sich ab etwa 2000 K aus.

Da die Ionen durch gepulste Laserstrahlung erzeugt werden, weist auch der Ionenstrom eine deutliche Zeitstruktur auf. Zwei ^{99g}Tc Laserionenpulse sind in Abbildung 2 dargestellt.

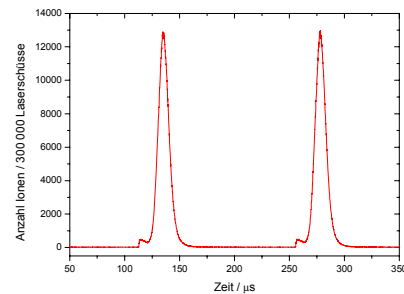


Abb. 2: Zeitstruktur von ^{99g}Tc Laserionenpulsen

Der Abstand der beiden Ionenpulse zeigt die Laserrepetitionsrate von 7 kHz . Die Halbwertsbreite eines Pulses beträgt $11 \mu\text{s}$. Die Pulsstruktur wird durch den Entstehungsort der Ionen bestimmt. Ionen mit der kürzesten Flugzeit werden direkt im Extraktionsfeld erzeugt. Der Großteil der Atome wird allerdings innerhalb des Graphitröhrchens ionisiert, wo es vom Extraktionsfeld abgeschirmt ist, so dass die Pulsbreite durch die Driftzeit der Ionen in der Quelle bestimmt wird. Bei stark verunreinigten Proben kann diese Zeitstruktur zur Verbesserung des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses verwendet werden [5]. Die Gesamteffizienz der verwendeten Laserionenquelle zum Nachweis von ^{99g}Tc wurde zu $3 \cdot 10^{-4}$ bestimmt. Die Quantifizierung der Methode mit Hilfe eines Tracerisotops, die für den Nachweis geringster Mengen ^{99g}Tc notwendig ist, steht noch aus.

Literatur

- [1] Nea, Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation: Status and Assessment Report (1999) <http://www.nea.fr/html/trw/docs/neastatus99/completedoc.pdf>
- [2] A. Maes et al., Environ. Sci. Technol. **37**, 747 (2003).
- [3] K. Wies et al., Jahresbericht 2004 Beitrag C9, Institut für Kernchemie Universität Mainz
- [4] J. Yi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 5066 (2003)
- [5] F. Ames et al., Appl. Phys. B **51**, 200 (1990)

Dreifach-resonante Ionisation von Uran für den isotopenselektiven Spurennachweis von ^{236}U

P.G. Schumann, S. Raeder, B.A. Bushaw[#], G. Passler, N. Trautmann*, K. Wendt
Institut für Physik, *Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
[#]Pacific Northwest National Laboratory, Richland (WA), USA

Das Isotop ^{236}U kommt in der Natur nur mit einer extrem geringen relativen Häufigkeit von $<10^{-12}$ im Vergleich zu ^{238}U vor. In Kernreaktoren wird ^{236}U durch Neutroneneinfang von ^{235}U -Atomen gebildet, weshalb im Kernbrennstoff das Isotopenverhältnis $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ um viele Größenordnungen erhöht sein kann.

Die Bestimmung geringster Mengen von ^{236}U und vor allem des Isotopenverhältnissen $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ermöglicht es, eine anthropogene Uran-Kontamination aus dem Kernbrennstoff-Kreislauf eindeutig von Natururan zu unterscheiden. Studien der Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt lassen sich über den Nachweis von ^{236}U realisieren. Insbesondere kann die Dynamik der Entstehung von löslichen und damit für lebende Organismen zugänglichen U(VI)-Spezies aus anthropogenen Uran-Quellen untersucht werden, wie z.B. in der Umgebung des Tschernobyl-Unfallreaktors.

Für diese Untersuchungen soll das Verfahren der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie (HR-RIMS) zur selektiven Bestimmung von ^{236}U eingesetzt werden. Dafür waren laserspektroskopische Untersuchungen zum Auffinden eines geeigneten Anregungspfad für Uran-Isotope, der einerseits zur effizienten Ionisation führen, andererseits aber selektiv nur ein Isotop ansprechen soll, erforderlich.

Zunächst wurde nach ungeraden hoch liegenden Zuständen gesucht, die für einen zweiten Anregungsschritt in Frage kommen. Hier konnten 11 verschiedene Zustände bezüglich genauer Energielage und Drehimpulsquantenzahl spezifiziert werden.

Messungen des Spektrums autoionisierender Zustände über fast 30 cm^{-1} an drei verschiedenen Zwischenzuständen wurden am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) durchgeführt [1]. Die effizienteste Ionisation geschieht durch eine schmalbandige autoionisierende Resonanz von 50 MHz Breite bei 49971.8 cm^{-1} mit der Drehimpulsquantenzahl $J=9$.

Der so gefundene Anregungspfad, der mittels Laserstrahlung eines Diodenlaser bei 415 nm , eines Diodenlasers bei 829 nm und eines Titan-Saphir-Lasers bei 722 nm ionisiert, erfüllt die notwendigen Spezifikationen bezüglich effektiver Ionisation und hoher Isotopenselektivität.

In allen drei Anregungsschritten des Anregungsschemas konnten die Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U gemessen und auch die Lage

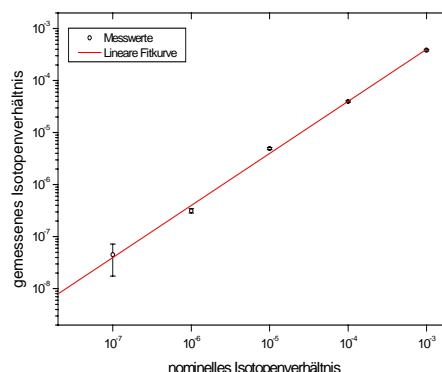


Abbildung 1: Messung einer Uran-Verdünnungsreihe

der Hyperfeinstrukturkomponenten von ^{235}U bestimmt werden [1,2].

Erste Messungen an der Apparatur in Mainz ergaben eine Effizienz von 10^{-7} , wobei eine Probe mit 10^{17} Atomen eingesetzt wurde.

Eine Reihe synthetischer Proben mit Isotopen-Verhältnissen $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ von 10^{-3} bis 10^{-8} konnte ebenfalls vermessen werden. Abbildung 1 zeigt die Linearität des Systems bis zu Isotopenverhältnissen von 10^{-8} [2].

Die Limitierung von 10^{-8} rührt momentan von dem spezifischen Untergrund, der bei hohen Ausheiztemperaturen auftritt.

Weitere laserspektroskopische Untersuchungen wurden am PNNL durchgeführt. Dort wurde nach zweiten Anregungsschritten im Bereich von

$36\ 862\text{ cm}^{-1} - 37\ 166\text{ cm}^{-1}$ gesucht, mit dem Ziel ein Anregungsschema zu finden, welches ebenfalls die an Selektivität und Effizienz gestellten Anforderungen erfüllt, sich jedoch mit Diodenlasern erreichen lässt.

In dem genannten Bereich wurden 13 bisher unbekannte Zustände ungerader Parität mit Drehimpulsquantenzahlen $J = 6, 7$ oder 8 gefunden. Die genaue Auswertung hinsichtlich Effizienz und erste Testmessungen mit diesen Anregungsschemata stehen noch aus.

Geplant ist die Reproduktion der Isotopenverhältnismessungen, so wie eine Messung zertifizierter Proben um die Stabilität und die Korrektheit des Verfahrens zu zeigen. Weiterhin ist die Verbesserung des Messsystems hinsichtlich Effizienz und Isotopenverhältnisbestimmung angedacht, um Messungen von $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnissen in Umweltproben aus Tschernobyl durchführen zu können.

Literatur:

- [1] P.G. Schumann, B.A. Bushaw, K.D.A. Wendt, Spectrochimica Acta Part B 60 (11) 1402-1411 (2005)
- [2] P.G. Schumann, Dissertation Institut für Physik, Universität Mainz (2006)

Entwicklung eines Trennungsgangs zur Abtrennung von Plutonium aus einer festen Uranmatrix und nachfolgender Ultrapurenanalyse mittels RIMS

Th. Wunderlich, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Ein Verfahren zur Abtrennung von Plutonium aus einer festen Uranmatrix wurde entwickelt. Ziel ist die Herstellung von Filamenten für eine nachfolgende Analyse des Plutoniums hinsichtlich Gehalt und Isotopenzusammensetzung durch Resonanz-Ionisations-Massenspektroskopie (RIMS). Mögliche Anwendungen dafür sind Plutoniumbestimmungen in natürlichen Uranerzen oder Reaktorbrennelementen.

Die Vorexperimente wurden mit jeweils ~1 g abgereichertem Uran (0,2% ^{235}U ; $\sim 2,5 \cdot 10^{21}$ Atome gesamt), dem ^{240}Pu als Tracer ($\sim 2 \cdot 10^{10}$ Atome) zugefügt wurde, durchgeführt. Die Probe enthielt folgende Isotope: ^{238}U , ^{235}U und ^{240}Pu sowie die Zerfallsprodukte ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{231}Pa .

Die folgende chemische Aufarbeitung ergab die beste Ausbeute von ca. 60%.

Das metallische Uran wurde mit 8 M HNO_3 unter Kochen gelöst (~90 Minuten). Nach vollständiger Auflösung wurde der Tracer zugegeben und nochmals zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit konz. NH_3 gefällt. Die abgekühlte Lösung wurde abgesaugt, der Niederschlag mit verdünntem NH_3 gewaschen und mit 4 M HNO_3 aufgenommen. Diese Lösung wurde auf eine extraktionschromatographische Säule (TEVA-Resin-SPS; konditioniert mit 4 M HNO_3) aufgebracht. Es wurde mit 4 M HNO_3 gespült und dann mit 0,5 M HCl das Pu eluiert. Die Lösung wurde eingedampft, mit 2 M HNO_3 und H_2O_2 aufgenommen und abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 2 M HNO_3 aufgenommen und mit NaNO_2 versetzt. Anschließend erfolgte die Aufgabe auf eine Anionenaustauschersäule (BioRad-AG-MP1, vorkonditioniert mit 2 M HNO_3). Nach Spülung mit 2 M HNO_3 wurde mit 0,36 M HCl / 0,025 M HF -Lösung eluiert. Das Eluat wurde verkocht, der Rückstand mit konz. H_2SO_4 aufgenommen und abgeraucht, um organische Rückstände und Kolloide zu zerstören. Dann wurde mit einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (20%; $\text{pH}=1,5$) aufgenommen, in das Elektrolysegefäß überführt und anschließend elektrolysiert (90 min; 17 V; ~300 mA). Das Plutonium wird hierbei als $\text{Pu}(\text{OH})_4$ auf einem Tantalblech abgeschieden.

Die chemische Ausbeute wurde in allen Experimenten mittels α -Spektroskopie bestimmt. Die Spektren (Abb. 1) enthielten keine nachweisbaren Mengen an ^{238}U mehr, was weniger als $\sim 2,5 \cdot 10^{12}$ Atomen entspricht.

Neben dem Tracer-Isotop ^{240}Pu konnte in allen Proben ^{239}Pu nachgewiesen werden, bedingt durch eine Verunreinigung aus dem Labor.

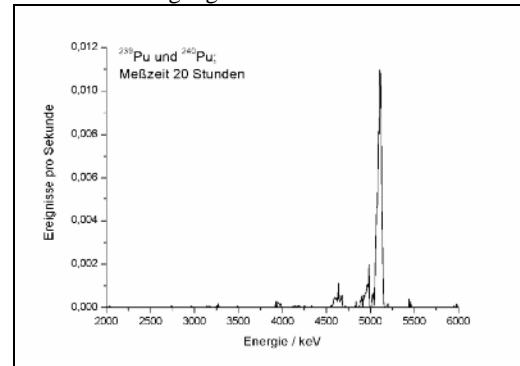


Abb.1: α -Spektrum nach der chemischen Aufarbeitung von 1 g U und der Elektrolyse des Pu

Die weitere elementselektive Identifizierung erfolgt durch die RIMS.

Zum Einsatz kommt dabei ein Nd:YAG / Titan-Saphir-Lasersystem für die Resonanzionisation und ein Flugzeitmassenspektrometer zum Nachweis der erzeugten Ionen [1]. Die Nachweisgrenze der Methode beträgt $10^6 - 10^7$ Atome Plutonium pro Probe [1]. Das Massenspektrum einer isolierten Pu-Fraktion ist in Abbildung 2 dargestellt.

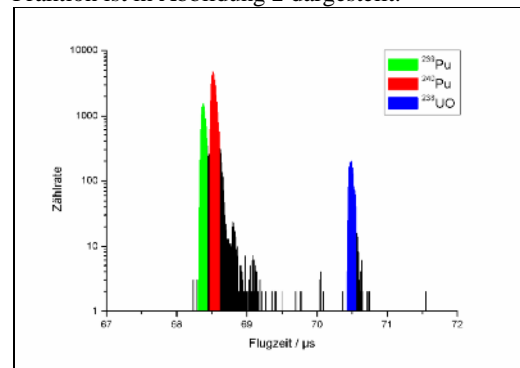


Abb.2: RIMS-Spektrum der Pu-Fraktion nach der chemischen Aufarbeitung von 1 g U

Ein Anwendungsbeispiel für das beschriebene Verfahren ist die geplante Bestimmung von Plutonium im Uran des Haigerlocher Reaktors [2] in Kollaboration mit dem Institut für Transurane, Karlsruhe.

Literatur:

- [1] Grüning, C. (2001): Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanz-Ionisations-Massenspektroskopie. Doktorarbeit. Universität Mainz
- [2] www.haigerloch.de/stadt/atomkeller/b8.html

TOF-SIMS zur orts aufgelösten Analyse von Actiniden in Mikropartikeln

N. Erdmann¹, J.V. Kratz¹, N. Trautmann¹, M. Eriksson²

¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ²IAEA-MEL, MC-98000 Monaco

Micro-Partikel, die in hohen Konzentrationen Actiniden enthalten, sind von speziellem Interesse für „Nuclear Safeguards“ Analysen der IAEA und Euratom, zur Risikobewertung kontaminierter Gegenden, sowie für nukleare forensische Analysen.

In Umweltproben sind die hier interessierenden Partikel nur in sehr geringer Anzahl unter einem großen Überschuss anderer Partikel vorhanden. Zu ihrem Auffinden kommt daher eine Kopplung verschiedener Verfahren zum Einsatz. Dem Screening der Proben auf ihren Gehalt an spaltbarem Material dient zum Beispiel die Spaltspuranalyse [1]. Andere ortsauflösende Verfahren [2] können zur Erkennung von radioaktivem Material eingesetzt werden. Ein nächster Schritt ist die Untersuchung der gefundenen Partikel mit einem Rasterelektronenmikroskop, das mit einem Röntgendetektor ausgestattet ist, um die enthaltenen Elemente mittels ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung zu identifizieren. Man kann hier außerdem aufgrund der Morphologie des Partikels Rückschlüsse auf Herkunft und Historie ziehen. Weitere zerstörungsfreie Analysemethoden [3] können sich anschließen und wertvolle zusätzliche Informationen liefern, z.B. über den Oxidationszustand (μ -XANES) oder die 3D-Element-Verteilungen (Röntgen-Mikrotomographie).

Ein wichtiger Schritt ist die nachfolgende Bestimmung der Isotopenzusammensetzung mit SIMS [4]. Hier können allerdings isobare Interferenzen ein Problem darstellen. Im Rahmen eines DFG-geförderten Projekts wurde ein kommerzielles TOF-SIMS Gerät (Fa. IONTOF) angeschafft [5]. Es wird zur Lasernachionisation umgebaut [6], Ziel ist die Kopplung von Ionenstrahl-Sputtern und resonanter Laser-Ionisation der gesputterten Neutralteilchen mit Resonanzionisationsmassenspektrometrie zur Eliminierung des Isobarenproblems. Das verwendete TOF-SIMS Gerät setzt zum Sputtern eine Ga-Flüssigmetall-Ionenquelle ein, welche einen Fokus im sub- μm Bereich erlaubt. Der Ionenstrahl kann bis zu $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ über die Probenoberfläche gerastert werden, um orts aufgelöste Information zu erhalten. Die Ionen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen.

Erste Tests zur Wiederfindung und orts aufgelösten Analyse uran- und plutoniumhaltiger Partikel wurden durchgeführt. Hierbei wurden Partikel untersucht, die bereits mit einer Reihe von anderen Verfahren (Beta-Kamera [2], γ -Spektroskopie, SEM, SIMS) charakterisiert worden waren. Die Partikel stammen aus

Sedimentproben, die im Rahmen einer Kampagne 1997 in Thule (NW Grönland) gesammelt wurden, wo 1968 ein US-amerikanisches B52-Flugzeug mit thermonuklearen Waffen an Bord verunglückte [7]. Dabei wurde das in den Bomben enthaltene spaltbare Material (angereichertes Uran und Plutonium) sowie abgereichertes Uran aus der Ummantelung freigesetzt.

Sediment-Partikel mit hohen Konzentrationen an Uran und Plutonium („Hot Particles“) wurden nach der Identifizierung [3] auf separate Probenträger transferiert. Die Probenträger enthielten Markierungen, die eine Wiederfindung des jeweiligen Partikels mit den verschiedenen Analyseverfahren ermöglichte. Mit der TOF-SIMS Apparatur wurde ein Massenspektrum der Partikel aufgenommen, wobei ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu und ihre jeweiligen Oxidionen identifiziert werden konnten. Die laterale Verteilung der Isotope innerhalb des Partikels wurde untersucht. Ein Beispiel ist in Abbildung 1 gezeigt. Man erkennt deutliche Unterschiede, ^{235}U und ^{239}Pu , welche aus dem Kern der Bombe stammen, zeigen eine ähnliche Verteilung, während ^{238}U , das offenbar aus der Ummantelung stammt, deutlich an einer anderen Stelle am Partikel hervortritt.

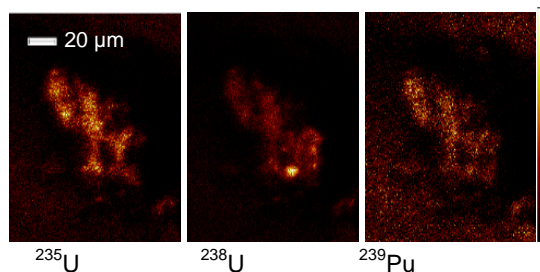


Abb. 1. Laterale Verteilung von ^{235}U , ^{238}U , und ^{239}Pu in einem „Hot Particle“ aus Thule, hellere Farben bedeuten höhere Intensität im Pixel.

In Zukunft ist eine selektive Bestimmung des enthaltenen Plutoniums und seiner Isotopenzusammensetzung durch Nachionisation mit RIMS geplant.

Literatur

- [1] O. Stetzer et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **525**, 582 (2004)
- [2] K. Ljunggren, S.E. Strand, J. Nucl. Med, **31**, 2058 (1990)
- [3] M. Eriksson et al., Spectrochim Acta B **60**, 455 (2005)
- [4] M. Betti et al., Anal. Chem. **71**, 2616 (1999)
- [5] N. Erdmann et al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Jahresbericht C15 (2004)
- [6] F. Engelberger et al., dieser Bericht
- [7] USAF Nuclear Safety, Project Crested Ice, AFRP 122-1 Jan/Feb/Mar 1970, No. 1, 65

Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS-Apparatur zur Lasernachionisierung der erzeugten Neutralteilchen

F. M. Engelberger, N. Erdmann, J.V. Kratz, N. Trautmann

Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Produktion und Anwendung langlebiger radioaktiver Isotope haben in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen. Damit einhergeht eine mögliche Kontamination der Umwelt durch diese Radioisotope und deren Folgeprodukte, was ihre Bestimmung und Identifikation erforderlich macht. Da eine Freisetzung radioaktiven Materials in Form von Partikeln erfolgen kann, ist deren Identifizierung von speziellem Interesse hinsichtlich der Risikobewertung kontaminierter Gegenden sowie nuklearer forensischer Analysen.

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist ein Verfahren, welches unter anderem erfolgreich für die Untersuchung von Partikeln eingesetzt wird [1]. Das Prinzip der SIMS beruht auf dem Beschuss einer Probenoberfläche mit einem feinfokussierten, hochenergetischen Ionenstrahl und dem Nachweis erzeugter Sekundärionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF). Die SIMS ist eine empfindliche, gleichzeitig aber auch werkstoffzerstörende Analyseverfahren, da durch den Ionenbeschuss neben dem Abtrag von Material auch die Zusammensetzung und Morphologie der Probenoberfläche verändert werden kann. Ein Problem stellen zudem isobare Interferenzen, wie zum Beispiel $^{238}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ oder $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ dar. Zur Überwindung dieses Isobarenproblems wird eine Apparatur zur Kopplung von Ionenquelle mit resonanter Lasernachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen aufgebaut. Voruntersuchungen hierzu haben bereits stattgefunden [2].

Im Rahmen einer Diplomarbeit [3] wurde die zur Anwendung kommende kommerzielle TOF-SIMS-Apparatur charakterisiert und deren Verhalten unter dem Aspekt einer Adaptionfähigkeit mit der Laserionisierung hin untersucht. Hierzu kam ein Festfrequenzlaser (Firma *Quantronix*, Modell *532 DP-I*) mit einer Wellenlänge von 532 nm (grünes Licht) zum Einsatz. Dieser wurde bei ersten Experimenten zur nichtresonanten Nachionisierung der Neutralteilchen eines Uranoxid-Pulvers eingesetzt (Abbildung 1). Das U_3O_8 -Pulver wurde zu diesem Zweck in Isopropanol suspendiert, auf einem Carbon-Planchet eingedampft und in die Apparatur eingebracht. Es erfolgte eine notwendige zeitliche Synchronisation der Ionenquelle mit dem Laser und der gepulsten Extraktionsspannung. Zudem wurden Testmessungen mit einer konstanten Sekundärionen-Unterdrückungsspannung durchgeführt. Im oberen Spektrum (a) erkennt

man die Sekundärionensignale von $^{238}\text{U}^+$, $^{238}\text{UO}^+$, $^{238}\text{UO}_2^+$ und $^{238}\text{UO}_3^+$ ohne Laserlichteinstrahlung. Bei Einstrahlung des Laserlichts und entsprechender Synchronisation der Komponenten erscheinen im Flugzeit-Massenspektrum (b) zusätzliche Signale.

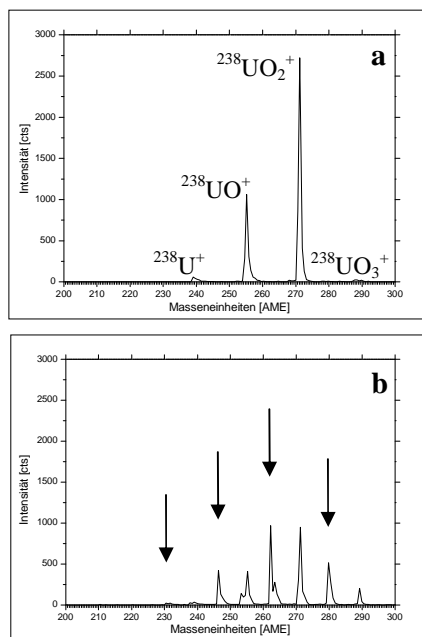


Abbildung 1: Vergleich zweier Flugzeit-Massenspektren eines Uranoxid-Pulvers ohne (a) und mit (b) Laserlichteinstrahlung (532 nm bei 1,8 W).

Es handelt sich hierbei um lasernachionisierte Sekundärneutralteilchen der Uranoxide. Zu erkennen ist eine Verschiebung dieser Signale von ungefähr 9 AME nach links sowie eine Reduzierung der ursprünglichen Sekundärionensignale. In einem weiteren Schritt soll eine Unterdrückung der Sekundärionen mit Hilfe einer gepulsten Unterdrückungsspannung erfolgen.

Literatur:

- [1] M. Betti, G. Tamborini, L. Koch, *Anal. Chem.* **71**, 2616-2622 (1999)
- [2] N. Erdmann, Jahresbericht, Institut für Kernchemie, C 15, (2004)
- [3] F. M. Engelberger, *Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS-Apparatur zur Lasernachionisierung der zerstäubten Neutralteilchen*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2006)

Trace element analysis of presolar stardust grains via combined Synchrotron-based photoelectron spectroscopic and TOF-SIMS investigations

T. Berg¹, N. Erdmann², J. Maul¹, Ch. Sudek³, G. Schönhense¹, P. Bernhard¹, U. Ott³

¹ Institut für Physik, Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany; ² Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55128 Mainz, Germany; ³ Max-Planck-Institut für Chemie, D-55128 Mainz

Primitive meteorites contain small amounts of presolar dust consisting of nano-diamonds, silicon carbide (SiC), graphite, corundum (Al₂O₃), silicon nitride (Si₃N₄) [1] and very recently found silicates. This material survived the formation of the solar system without being affected by the isotope homogenisation process. Therefore the isotopic composition not only of the bulk elements, but also of diagnostic trace elements [2] is highly anomalous and indicative of the stellar origin of the analysed „stardust“ grains. Laboratory studies of the nucleosynthetic fingerprint of single grains can thus provide information on stellar evolution, the chemical evolution of the galaxy as a whole and on grain growth in stellar atmospheres and ejecta of explosive events like supernovae.

Isotopic analysis is carried out with secondary ion mass spectrometry (SIMS) [3],[4], respectively resonance ionisation mass spectrometry (RIMS) [5]. However, these methods are destructive and, at sufficient mass resolution, only capable of simultaneous analysis of a small number of isotopes. Thus non-destructive identification of single μm-sized grains containing interesting trace elements prior to isotopic analysis is of extreme importance.

Two methods of choice are therefore synchrotron based μ-NEXAFS (near edge x-ray absorption fine structure) and μ-XPS, respectively nano-XPS (x-ray photoelectron spectroscopy). These techniques are suitable for elemental mapping of a large number of grains with high trace element sensitivity.

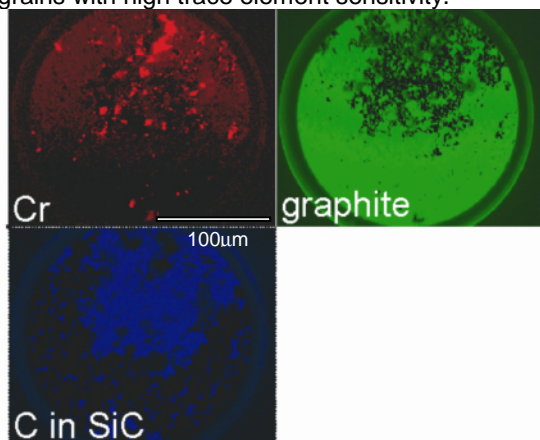


Fig.1: Elemental mapping of a SiC-rich sample of extraterrestrial origin via Synchrotron-based μ-NEXAFS (WERA-Beamline at the ANKA Synchrotron / Forschungszentrum Karlsruhe).

Prior to high-resolution isotopic analysis of selected trace elements, a mass spectroscopic confirmation of the μ-NEXAFS, respectively μ-XPS results is necessary to avoid a misinterpretation of the

photoelectron spectroscopic trace element spectra. These studies are carried out with minimum sample consumption and sufficient lateral resolution at the Institut für Kernchemie using time-of-flight SIMS (TOF-SIMS) [6]. Unlike the nano-SIMS, which is used for the analysis of selected elements afterwards, this technique is capable of elemental mapping of a, in principle, unlimited number of masses over a wide field of view (up to 500 x 500 μm²) with a lateral resolution better than 1 μm.

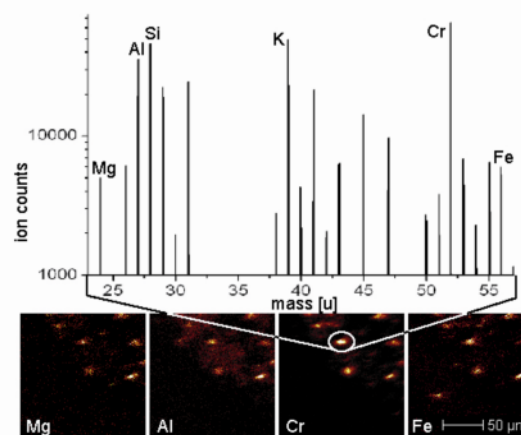


Fig.2: TOF-SIMS mappings of presolar dust grains at $m/z = 24, 27, 52$ and 56 . Additionally a part of the related mass spectrum is shown (integrated over marked area).

In combination with the synchrotron based measurements, distinct identification of trace elements in single stardust grains can be achieved. Subsequent isotopic analysis is performed with the Nano-SIMS ion probe at the Max-Planck-Institut für Chemie. Up to five isotopes can be investigated with highest mass resolution and a lateral resolution of 50 nm.

In single grain analysis this combination of non-destructive photoelectron spectroscopic measurements with subsequent isotopic analysis has never been used so far and offers new insights into a variety of astrophysical questions.

References

- [1] U.Ott, Nature 364(1993)25
- [2] E.Zinner, Annu. Rev. Earth Planet Sci. 26(1998)147
- [3] K.K.Marhas, P.Hoppe, U.Ott, Meteorit.Planet.Sci. 38(2003)A58
- [4] T. Stephan, Planet. and Space Sci. 49(2001)859-906
- [5] M.R.Savina et al., Geochim. Cosmichim. Acta 67(2003)3201
- [6] N.Erdmann et al., this report.

Aufbau und Inbetriebnahme einer neuen Sputter-Apparatur

F. M. Engelberger¹, T. J. Wunderlich¹, N. Erdmann¹, J.V. Kratz¹, N. Trautmann¹
G. Jakob², M. Jourdan²

¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz

²Institut für Physik, Universität Mainz, D-55099 Mainz

Das Abtragen von Atomen/Molekülen/Clustern durch Ionenbeschuss einer Festkörperoberfläche wird als Sputtern bezeichnet. Dabei werden Sekundärteilchen aus den obersten Monolagen einer Oberfläche (*Target*) emittiert und auf einem Substrat abgelagert. Derart beschichtete Substrate finden zum Beispiel bei der Resonanzionisation von Actiniden Anwendung, wozu ein Atomstrahl benötigt wird. Die Actiniden lassen sich aus wässriger Lösung nicht atomar abscheiden und direkt aus einem Ofen verdampfen. Zur Lösung dieses Problems hat sich ein Verfahren bewährt, bei dem Actiniden unter Verwendung eines *Sandwich-Filaments* über Widerstandsheizen atomar abgedampft werden können [1]. Die Filamente bestehen aus einer Tantalfolie als Unterlage, auf die zum Beispiel Plutoniumhydroxid ($\text{Pu}(\text{OH})_4$) elektrolytisch abgeschieden ist und einer ca. 1 μm dicken Titanschicht, erzeugt durch Sputtern. Beim Heizen dieses Filaments ($T \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$) wandelt sich das Plutoniumhydroxid in Plutoniumoxid um und diffundiert bevorzugt durch die Titanschicht. Hierbei entsteht ein Plutoniumatomstrahl, der dann mit den Laserphotonen wechselwirkt.

Auf Grund veralteter Vakuumtechnik und einer nicht optimalen Anordnung sollte eine vorhandene Sputter-Apparatur durch eine neue ersetzt werden [2,3].

Innerhalb der neuen Apparatur befinden sich zwei Elektroden, zwischen denen eine Spannung von ungefähr 150 V bis 600 V angelegt wird (Abbildung 1). Weiterhin wird ein Sputter-Gas (Argon 6.0) benötigt, welches vor dem eigentlichen Sputter-Prozess eingelassen wird. Im Innern der Apparatur herrscht ein Druck von $p < 10^{-6}$ mbar, der beim Sputtern durch das Argongas auf $\sim 10^{-1}$ mbar erhöht wird. Durch das anliegende Potential werden Elektronen zur positiven Anode hin beschleunigt und erzeugen mittels Stoßionisierung positiv geladene Argonionen. Drei hinter der Kathode installierte Magnete ($r \sim 50$ mm, $h \sim 50$ mm) zwingen die Elektronen auf Spiralbahnen, was sich in einer Vergrößerung ihrer Weglänge äußert. Es wird somit eine größere Anzahl von Argonionen erzeugt. Diese Gasionen werden zur negativen Kathode hin beschleunigt und schlagen dort Atome aus der Oberfläche des Titan-Targets heraus. Unter bestimmten Parameterbedingungen (Druck, Strom, Spannung) kommt es zur Ausbildung eines Niederdruckplasmas.

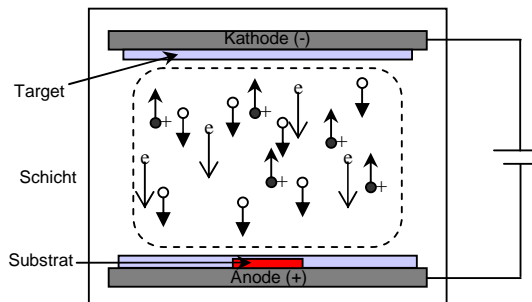


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses.

Derart zerstäubte Teilchen bauen eine dünne Deckschicht auf dem Substrat auf. Neben diesen (Neutral)Teilchen werden auch Sekundärelektronen aus der Targetoberfläche freigesetzt und damit weitere Argonatome ionisiert. Dadurch stellt sich ein stationäres Gleichgewicht im Niederdruckplasma ein. Die benötigte Titan-Schicht von $>1\mu\text{m}$ wird durch zweimaliges Sputtern mit der neuen Apparatur (Abbildung 2) á 45 min erzeugt.

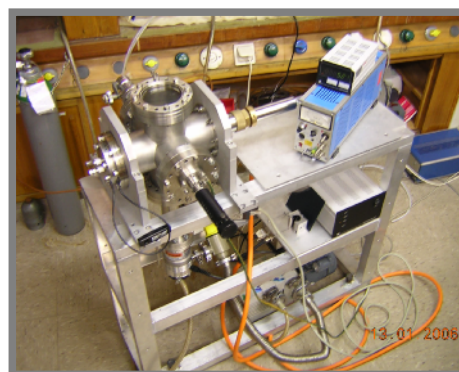


Abbildung 2: Foto der neuen Sputter-Apparatur.

Literatur:

- [1] B. Eichler et al., *Eine Atomstrahlquelle für Actinoiden - Konzeption, Aufbau und Wirkungsweise*. PSI-Bericht, **96-03**, (1996)
- [2] F. M. Engelberger, *Adaption einer kommerziellen TOF-SIMS-Apparatur zur Laserionisation der zerstäubten Neutralteilchen*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, (2006)
- [3] T. J. Wunderlich, Diplomarbeit z.Zt. in Arbeit

Entwicklung eines neuen Meßsystems für die Resonanz- Ionisations- Massenspektrometrie

O. Keller¹, N. Erdmann¹, V. Janzen¹, O. Kling¹, U. Tharun¹, N. Trautmann¹, F. Helleis², K.-H.-Georgi³
¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany; ²Max-Planck-Institut für Chemie, D-55099 Mainz, Germany; ³Institut für Physik, Universität Mainz, D-55099 Mainz, Germany

Die Resonanz – Ionisations - Massenspektrometrie (RIMS) wird routinemäßig zur Ultra-Spurenanalytik von Aktiniden in Umweltproben eingesetzt. Das bisher verwendete Datenerfassungs- und Experimentsteuerungssystem [1], bestehend aus einem VME-Bus System und einem PC, wurde durch Komponenten ersetzt, die moderner und flexibler sind. Weiterhin wurde das System weitgehend so ausgelegt, dass es durch das hiesige Elektronik-Labor gewartet und erweitert werden kann.

Aufbau des RIMS-Systems:

Der von einem mit Strom geheizten Sandwich-Filament abdampfende Atomstrahl wird mit dem Licht von drei Titan-Saphir-Lasern elementselektiv ionisiert. Die Wellenlängen der Laserstrahlen werden über Schrittmotoren, welche je Laser ein Etalon ansteuern, kontrolliert. Die erzeugten Ionen werden mit 3 kV beschleunigt und in einem Flugzeit-massenspektrometer (Time-of-flight, TOF) massenselektiv nachgewiesen. Als Detektor dient ein Vielkanalplattendetektor (MCP). Der gesamte Messzyklus findet gepulst mit einer Taktrate von 6,6 kHz statt und wird durch ein extern vorgegebenes Startsignal ausgelöst.

Das Meßsystem muss folgende Aufgaben erfüllen:

1. Beschleunigungsspannungen setzen.
2. Schrittmotoren ansteuern, welche die Wellenlänge der drei Laser während des Messbetriebs ändern können.
3. Die Signale des MCP-Detektors (Stopp-Signale) erfassen, weiterverarbeiten und in einem Massenspektrum darstellen.
4. Die erfassten Daten als Funktion der Messzeit oder Laserschrittmotorposition anzeigen.
5. Die analogen Daten eines Pyrometers zur Filamenttemperaturmessung darstellen.
6. Die erfassten Daten auf Festplatte sichern.

Die besonderen Herausforderungen bei diesen Aufgaben bestehen darin:

1. Den bisher verwendeten Time-to-Amplitude-Converter (TAC), der nur ein Stopp-Signal pro Start-Impuls erfassen konnte, durch eine Multistopp-Elektronik zu ersetzen.

Die Multistopp-Elektronik erfordert zusätzlich den Einsatz eines schnelleren Vorverstärkers der eine Steigerung der Auflösung und der maximalen Datenrate ermöglicht.

2. Eine genaue Zuordnung der Signale zur aktuellen Schrittmotorposition und zum

Zeitpunkt ihrer Erfassung sicherzustellen. (Echtzeitfähigkeit des Meßsystems)

3. Variable Messprogramme für verschiedene Messmodi erstellen zu können.

Umsetzung

Zunächst wurde der Vorverstärker am MCP durch eine schnellere Einheit (6954; Philips Scientific) ersetzt. Die weitere Signalverarbeitung und Messablaufsteuerung erfolgt mit einem Personal Computer (PC) der mit ISA- und PCI-Bus-Karten ausgestattet ist. Die Einsteckkarten bestehen aus einer ADDA-Karte (PCI-AD12-DAC4; Kolter Elektronik) zum Setzen der Hochspannungen und zur Überwachung der Temperatur, einer GPIB-Karte (NI-488.2M; National Instruments) zur Kommunikation mit der Schrittmotorsteuerungselektronik und einer Vielkanalanalysator-Karte (Accuspec B; Canberra) zur Histogrammierung der MCP Signale.

Eine eigens am Institut entwickelte Multistopp-Elektronik erfasst die Zeiten, die zwischen dem Start und den dazugehörigen Stopp-Signalen vergehen und gibt die erfassten Werte an die Vielkanalanalysatorkarte weiter.

Die Ansteuerung der Elektronik und die Visualisierung und Sicherung der Daten erfolgt über ein Programm, das mit Borland Delphi erstellt wurde. Die Software bietet neben einer Filament-Temperaturverlaufsdarstellung und der Darstellung des Massenspektrums die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf der Zählrate in bis zu vier Teilbereichen des TOF-Spektrums anzuzeigen. Durch Verlagerung der Messelektronik auf externe, eigens für diese Anwendung konzipierte Elektronik, sind weitere Verbesserungen in Vorbereitung. Damit wird der Rechner von Hardwaresteuerungsaufgaben entlastet und die Echtzeitfähigkeit des Systems verbessert, da durch eine externe Steuerung und Datenerfassung eine genauere Zuordnung der Zählimpulse zur aktuellen Schrittmotorposition gewährleistet wird.

Referenzen

- [1] S. Köhler et al., Institut für Kernchemie, Jahresbericht, S.25 (1993).

Spurenanalyse von gammastrahlenden Radionukliden in der bodennahen Luft

H. Keller, R. Heimann, B. Praast

Seit Beginn des Jahres 1994 werden die aerosolpartikelgetragenen Radionuklide aus der bodennahen Luft mittels einer großvolumigen Sammelapparatur (~100.000 m³/Woche) auf Filtern abgeschieden, die wöchentlich gewechselt werden.

Nach dem Pressen der Filter können die gammastrahlenden 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 4,6 µBq/m³ für Nb-95 bis 24 µBq/m³ für Te-132.

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 :	0,2 - 0,5 µBq/m ³
I-131 :	0,8 - 1,6 µBq/m ³
Zr-95 :	0,4 - 0,9 µBq/m ³

Der Grundpegel der Cs-137-Aktivitätskonzentration war im Vergleich zu den vergangenen Jahren unver-

ändert. 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 1 µBq/m³ (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]. Die Beiträge der einzelnen Quellen sind von den örtlichen meteorologischen Gegebenheiten und der Menge der infolge des Reaktorunfalls in Tschernobyl lokal deponierten Aktivität [2] abhängig.

- [1] 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] 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

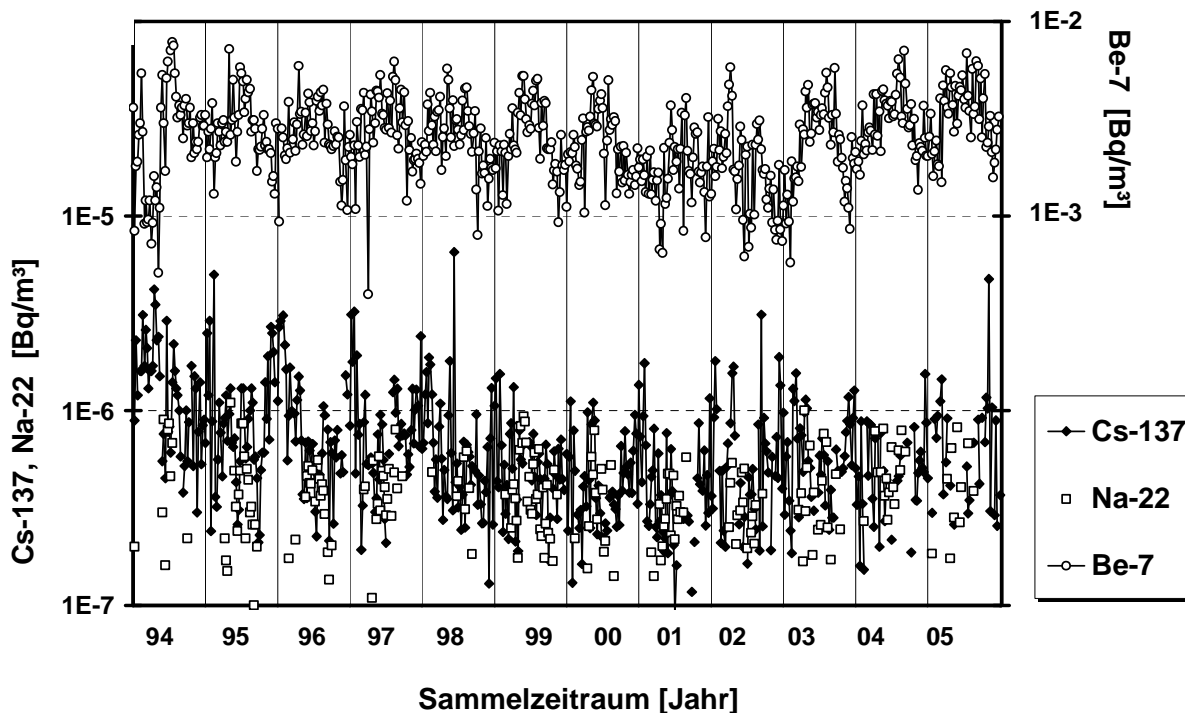


Abb.1 : Zeitlicher Verlauf der Wochenmittelwerte der Aktivitätskonzentrationen von Cs-137, Be-7 und Na-22 an der Messstation des Instituts für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in den Jahren 1994 bis 2005.

D. Technische Einrichtungen

- Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz
- Personendosisüberwachung

D. Technical Facilities

- Operation of the research reactor TRIGA Mainz
- Personal dose monitoring

Betrieb des Forschungsreaktors TRIGA Mainz im Jahre 2005

N. Trautmann
 Institut für Kernchemie, Universität Mainz

Der Forschungsreaktor TRIGA Mark II wurde im Jahre 2005 schwerpunktmäßig im Dauerbetrieb mit 100 kW Leistung gefahren. Die Betriebsdaten des Reaktors sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Gegenüber 2004 ist die Zahl der Betriebstage leicht angestiegen. Die Impulsbestrahlungen haben weiter zugenommen. Bei der freigesetzten Energie und dem Spaltstoffverbrauch, der 2005 bei 4,0 g U-235 lag, sind keine signifikanten Änderungen im Vergleich zu den letzten Jahren aufgetreten. Seit Inbetriebnahme des TRIGA Mainz im August 1965 sind 165,5 g U-235 abgebrannt worden. Der Kern des Mainzer Reaktors ist seit Februar 2002 mit 75 Brennelementen beladen.

In Tabelle 2 ist die Zahl der Bestrahlungen in den verschiedenen Bestrahlungspositionen aufgeführt. Am häufigsten wurde das Bestrahlungskarussell und Strahlrohr A genutzt, was hauptsächlich mit den neutronenaktivierungsanalytischen Untersuchungen bzw. Bestrahlungen zum Testen von Spaltionsisationskammern zusammenhängt.

Im Zentralen Bestrahlungsrohr wurden auch 2005 wieder zahlreiche Proben bestrahlt. Auch in der thermischen Säule wurde eine Reihe von

Bestrahlungen durchgeführt, überwiegend im Hinblick auf Dosisleistungsmessungen und Flussbestimmungen.

In Zusammenarbeit mit der TU München (Physik Department E18) und dem Institut für Physik der Universität Mainz ist an Strahlrohr C die Apparatur zur Erzeugung ultrakalter Neutronen (UCN) weiter aufgebaut und erstmals getestet worden, wobei sich zeigte, dass noch Modifikationen erforderlich sind.

Das Spektrum der Reaktornutzer (Tabelle 3) ist bei den externen Bestrahlern gegenüber 2004 kaum verändert. Die Nutzer in der Universität Mainz haben erheblich zugenommen.

Im Jahre 2005 besichtigten 997 Personen den Reaktor (Tabelle 4), wobei etwa 125 Stunden für Führungen und Erläuterungen der Forschungsarbeiten am hiesigen Institut aufgewandt wurden. Gegenüber 2004 bedeutet dies eine Zunahme der Besucherzahl und dem Faktor 2, was unter anderem auf den „Tag der offenen Tür“ und die „Lange Nacht der Wissenschaft“ zurückzuführen ist.

Tabelle 1: Betriebsdaten des Reaktors

Betriebsdaten	von 1965 bis 2000	2001	2002	2003	2004	2005	insgesamt
Betriebstage	6826	169	185	192	188	202	7762
Betriebsstunden	34608	829	927	850	918	898	39030
Impulse	14602	45	79	94	112	266	15198
davon Reaktivität bis 1,25 \$	327	2	4	2	4	17	356
1,50 \$	11483	38	62	83	82	228	11976
1,75 \$	230	2	1	3	4	13	253
2,00 \$	2562	3	12	6	22	8	2613
Freigesetzte Energie (MWh)	2788,5	77,7	80,6	76,4	82,2	77,5	3182,9
davon im Dauerbetrieb	2753,8	77,6	80,5	76,2	82,0	77,1	3147,2
im Impulsbetrieb	34,7	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	35,7
Spaltstoffverbrauch [g U-235]	145,1	4,0	4,2	3,9	4,3	4,0	165,5

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

Bestrahlungsposition	von 1965 bis 2000	2001	2002	2003	2004	2005	insgesamt
Bestrahlungskarussell	50322	1233	1469	1946	1505	1618	58093
Rohrpost 1, 2 und 3	61998	310	478	81	22	241	63130
Schnelle Rohrpostanlagen	134754	226	84	110	61	--	135235
Strahlrohre	9952	11	77	115	121	747	11023
Zentrales Bestrahlungsrohr	2457	137	34	55	61	71	2815
Reaktortank (auf dem Kern)	1240	--	--	--	--	--	1240
Thermische Säule	563	--	--	--	--	63	626
alle Bestrahlungspositionen	261286	1917	2142	2307	1770	2740	272162

Tabelle 3: Benutzer des Reaktors im Jahre 2005

Universität Mainz	Zahl der Bestrahlungen
Institut für Kernchemie	1160
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie	31
Institut für Physik	48
Institut für Geowissenschaften	6
Angewandte Struktur- und Mikroanalytik (Fachbereich 04-Medizin)	118

Tabelle 3: Benutzer des Reaktors im Jahre 2005

Externe Bestrahler	Zahl der Bestrahlungen
Max-Planck-Institut für Chemie Mainz	25
Max-Planck-Institut Heidelberg	1
Gesellschaft für Schwerionenforschung Darmstadt	5
Forschungszentrum Karlsruhe	26
Universität Marburg	4
TU München	10
Bergakademie Freiberg	579
Framatome ANP Karlstein	722
BASF Ludwigshafen	5
	<hr/>
insgesamt:	2740
	<hr/> <hr/>
Vorjahr:	1770

Tabelle 4: Besucher des Reaktors im Jahre 2005

Datum	Besucher/Anlass	Anzahl
13.01.2005	Willigis-Gymnasium Mainz	5
26.01.2005	Univ. Klinikum Mainz - MTRA-Ausbildung	13
10.02.2005	Tag der offenen Tür	82
15.02.2005	Staatl. Gymnasium Koblenz	6
15.02.2005	Privates Gymnasium Marienstadt	24
21.02.2005	Gymnasium Kirn	11
04.03.2005	Kernchemisches Praktikum I	14
04.03.2005	Universität Heidelberg-Radiochemie	9
17.03.2005	Jahrgang 1940 Mainz-Drais	30
09.03.2005	Feuerwehr- und Katastrophenschutz-Schule Rhld.-Pfalz	10
18.03.2005	Kernchemisches Praktikum I	12
18.04.2005	Fachkundekurs „Strahlenschutz an Schulen“	31
21.04.2005	Projekt „Kernphysik und Nuklearmedizin“	15
22.04.2005	Chalmers University Göteborg	24
28.04.2005	Martin-Niemöller-Schule Wiesbaden	24
28.04.2005	Imm.-Kant-Schule Rüsselsheim	22
10.05.2005	St. Ursula-Schule Geisenheim	14
11.05.2005	Ricarda-Huch-Schule Dreieich	13
24.05.2005	Betreuer NAT-Schülerlabor Mainz	10
25.05.2005	Vermessungsamt, Stadt Mainz	27
01.06.2005	FH-Mannheim	13
02.06.2005	HMULV Hessen, Wiesbaden	38
02.06.2005	ZDF Mainz	22
21.06.2005	Willigis-Gymnasium Mainz	25
07.07.2005	Humboldt-Schule Wiesbaden	16
07.07.2005	Hessisches Ministerium des Inneren und für Sport	11
13.07.2005	Gymnasium am Römer-Kastell Alzey	17
14.07.2005	Sebastian-Münster-Gymnasium Ingelheim	27
19.07.2005	Fritz-Strassmann-Realschule Mainz	16
21.07.2005	Albert-Schweitzer-Gymnasium Alsfeld	37
21.07.2005	Schloßgymnasium Mainz	12
28.07.2005	Übungsgruppe zur Vorlesung „Einführung in die Kernchemie“	13
17.08.2005	Universität Valencia	9
02.09.2005	Kernchemisches Praktikum I	16
02.09.2005	Ferienakademie Mainz	31
08.09.2005	Fachkundekurs „Strahlenschutz“	15
10.09.2005	Lange Nacht „Kultur schafft Wissen“	150
14.09.2005	„Der Wanderverein“ Mainz	7
15.09.2005	Strahlenschutzkurs für Biologen	19
13.10.2005	VHS Mainz	9
14.10.2005	Teilnehmer Fachgespräch Mainz	29
21.10.2005	Kernchemisches Praktikum I	16
04.11.2005	Strahlenschutzkurs für Biologen Mainz	10
29.11.2005	Willigis-Gymnasium Mainz	22
13.12.2005	Fachbereich Biologie, Universität Mainz	5
20.12.2005	BBS I Mainz	16
		<hr/>
	insgesamt:	997
		<hr/> <hr/>

Abgabe radioaktiver Stoffe

R. Heimann, A. Heiser, B. Praast, H. Keller

Über die Abluft wurden im Berichtsjahr 126 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 ($t_{1/2} = 1,83$ h). Dies entspricht 25,2 % des genehmigten Wertes. Die aerosolpartikelgebundene Aktivität lag unterhalb der geforderten Nachweisgrenzen. Die Abluftmenge betrug $6,9 \text{ E}+07 \text{ m}^3$.

	genehmigt	abgegeben
Edelgase	500 GBq	126 GBq
Aerosole	0,5 GBq	< NWG

Tabelle 1: Mit der Abluft im Jahr 2005 abgeleitete Aktivität

Mit dem Abwasser wurden im Berichtsjahr keine radioaktiven Stoffe abgegeben.

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

Nuklid	Aktivität in Bq	Nuklid	Aktivität in Bq
Na-22	2,0E+02	Ba-133	1,2E+05
Sc-46	4,9E+05	Ba-140	2,4E+01
Cr-51	2,6E+05	Ce-139	1,3E+05
Mn-54	3,0E+06	Ce-141	4,7E+03
Fe-59	6,4E+05	Ce-144	3,9E+04
Co-56	8,2E+01	Pm-146	1,1E+04
Co-57	6,7E+05	Eu-152	1,9E+06
Co-58	3,6E+04	Eu-154	3,6E+07
Co-60	1,1E+06	Eu-155	1,3E+07
Zn-65	7,4E+05	Gd-153	4,9E+05
Ga-67	3,6E+03	Ho-166m	3,3E+04
Ge-68	1,2E+07	Lu-173	6,8E+06
As-73	3,3E+05	Lu-174	3,9E+05
Se-75	2,2E+05	Hf-172	7,5E+04
Y-88	8,5E+02	Hf-175	3,8E+03
Zr-95	6,3E+03	Hf-181	6,5E+03
Nb-95	1,0E+04	Ta-182	1,4E+03
Ru-103	1,7E+04	Ir-192	9,5E+02
Ru-106	4,8E+03	Bi-207	2,3E+04
Ag-108m	8,1E+04	Ra-226	3,1E+04
Ag-110m	3,6E+04	Ac-227	1,2E+06
Sb-124	9,0E+04	Th-228	1,5E+04
Te-121	5,7E+03	Pa-231	1,8E+05
I-131	1,1E+04	Np-237	3,9E+05
Cs-134	2,8E+03	Am-241	3,4E+06
Cs-137	6,1E+06	Am-243	6,2E+03

Nuklid	Aktivität in Bq	Nuklid	Aktivität in Bq
Cf-249	1,6E+06	U-235	4,1E+05
Cf-251	6,1E+04	U-238	3,8E+07
H-3	1,0E+04	Pu-240	1,0E+04
C-14	1,0E+07	Pu-244	1,0E+03
Sr-90/Y-90	1,0E+06	Cm-246	1,0E+04
Tl-204	1,0E+04	Cm-248	1,0E+04
Th-232	2,9E+04	Cf-250	1,0E+04

Tabelle 2: Mit dem Abfall im Jahr 2005 abgegebene Aktivität

Personendosisüberwachung

I. Onasch, B. Praast

Ergebnisse der amtlichen Personendosisüberwachung in den Jahren 1995 bis 2005 (Monatsdosen in mSv). Die untere Nachweisgrenze der Personendosis bei monatlicher Auswertung beträgt 0,1 mSv.

Anzahl der ausgewerteten Personendosimeter										
1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
1026	1056	1000	1028	957	866	954	934	862	903	961

1995		1996		1997		1998		1999		2000		2001		2002		2003		2004		2005	
6	0,2	1	1,4	1	0,8	3	>0,8	5	>1,0	4	>1,0	4	>1,0	3	>1,0	2	>1,0	-	>1,0	-	>1,0
		7	0,2	9	0,6	4	0,8	4	1,0	2	1,0	21*	≤ 1,0	18*	≤ 1,0	33*	≤ 1,0	67*	≤ 1,0	55*	≤ 1,0
				9	0,4	4	0,6	3	0,8	7	0,8	19*	≤ 0,8	18*	≤ 0,8	26*	≤ 0,8	66*	≤ 0,8	55*	≤ 0,8
				24	0,2	13	0,4	2	0,6	6	0,6	15*	≤ 0,6	18*	≤ 0,6	24*	≤ 0,6	66*	≤ 0,6	54*	≤ 0,6
						27	0,2	6	0,4	6	0,4	12*	≤ 0,4	16*	≤ 0,4	22*	≤ 0,4	64*	≤ 0,4	50*	≤ 0,4
								17	0,2	11	0,2	8	0,2	10	0,2	16	0,1	51	0,1	40	0,1

*: kumulative Angaben

Von im Mittel 80 überwachten Personen erhielten 62 Personen Jahresdosen, die sämtlich unterhalb der Nachweisgrenze (< 0,1 mSv / Monat) lagen. 18 Personen erhielten monatliche Dosen ≥ 0,1 mSv.

E. Veröffentlichungen, Vorträge, Lehrveranstaltungen

- Diplomarbeiten und Dissertationen
- Veröffentlichungen und Vorträge
- Vorträge in den Seminaren des Instituts
- Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften sowie zur Weiterbildung

E. Publications and Teaching Activities

- Diploma theses and dissertations
- Publications in journals and contributions to conferences
- Guest contributions to the seminars of the institute
- Contributions of the staff to lectures and lab-courses of the Department of Chemistry, Pharmacy and Geosciences and to professional training in health physics

Diplomarbeiten und Dissertationen

Diplom

Capito, Tanja

^{18}F -Markierung von Benzodiazepinen

Griesel, Timo

Isomerie an den rp-Prozess Waiting Points ^{68}Se und ^{64}Ge

Jahn, Markus

Synthese von bifunktionellen Chelatoren und deren radioaktive Markierung mit ^{77}As und ^{68}Ga

Dissertationen

Bürger, Stefan

Spurenanalyse von Uran und Plutonium sowie Speziationsuntersuchungen an Plutonium mit massenspektrometrischen und kapillarelektrophoretischen Methoden

Farouqi, Khalil

Astrophysikalische Bedingungen für einen r-Prozess im Hoch-Entropie-Wind von Typ II Supernovae

Jennewein, Marc

Production, Radiochemical Separation and Chemical Coupling of Radioactive Arsenic Isotopes to Synthesize Radiopharmaceuticals for Molecular Imaging

Mühlhausen, Ute

Synthese, Radioiodierung und Evaluierung von neuen MGMT-Inhibitoren und ihren Glucose-Konjugaten

Rieth, Ulrich

Beiträge zur Chemie der schwersten Elemente in den Bereichen Elektrochemie und Chromatographie

Wolf, Boris

Die ^{18}F -Fluorierung verschiedener Aminosäuren als Tracer für die Tumor-Diagnostik mittels Positronen-Emissions-Tomographie

Veröffentlichungen und Vorträge der Mitarbeiter der berichterstattenden Arbeitsgruppen

Veröffentlichungen

P. Adrich, A. Klimkiewicz, M. Fallot, K. Boretzky, T. Aumann, D. Cortina-Gil, U. Datta Pramanik, Th.W. Elze, H. Emling, H. Geissel, M. Hellström, K.-L. Jones, J.V. Kratz, R. Kulesa, Y. Leifels, C. Nociforo, R. Palit, H. Simon, G. Surówka, K. Sümmerer, and W. Walus
Evidence for Pygmy and Giant Dipole Resonances in ^{130}Sn and ^{132}Sn
Phys. Rev. Lett. 95, 132501 (2005)

O. Arndt, I. Dillmann, M. Hannawald, S. Hennrich, P. Hoff, U. Köster, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, J.M. Shergur, W.B. Walters, L. Weissman, A. Wöhr, and the ISOLDE IS333, IS378 and IS393 Collaborations
Beta-Delayed Neutron Measurements of r-Process Isotopes in the ^{132}Sn Region
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
EPJ A25 Supplement 1, 121 (2005)

H. Backe, A. Dretzke, R. Horn, T. Kolb, W. Lauth, R. Repnow, M. Sewtz, N. Trautmann
Ion Mobility Measurements and Ion Chemical Reaction Studies at Heavy Elements in a Buffer Gas Cell
Hyperfine Interactions, im Druck

N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Speciation of the oxidation states of Np and Pn in aqueous solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS
Proc. Int. Conf. Actinides 2005, Royal Society of Chemistry, im Druck

A. Bartoli, N. Belcari, D. Stark, S. Höhnemann, M. Piel, M. Jennewein, U. Schmitt, J. Tillmanns, O. Thews, Ch. Hiemke, F. Roesch, A. Del Guerra
Preliminary assessment of the imaging capability of the YAP-(S)PET small animal scanner in neuroscience
Nucl. Instr. Methods B, 2005, in press

U. Baumgärtner, H.-G. Buchholz, A. Bellosevich, W. Magerl, T. Siessmeier, R. Rolke, S. Höhnemann, M. Piel, F. Rösch, H.-J. Wester, G. Henriksen, P. Stoeter, P. Bartenstein, R.-D. Treede, M. Schreckenberger
High opiate receptor binding potential in the human lateral pain system.
Neuroimage xx (2005) xxx

S. Bürger, N. L. Banik, R. A. Buda, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Speciation of the Oxidation States of Plutonium in Aqueous Solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS
Radiochim. Acta, eingereicht

S. Bürger, R. A. Buda, H. Geckeis, G. Huber, J. V. Kratz, P. Kunz, C. Lierse von Gostomski, G. Passler, A. Remmert, N. Trautmann
Isotope Selective Ultratrace Analysis of Plutonium for Environmental Studies by Laser Mass Spectrometry
im: Radioactivity in the Environment, im Druck

L.V. Chulkov, H. Simon, I.J. Thompson, T. Aumann, M.J.G. Borge, Th. W. Elze, H. Emling, H. Geissel, L.V. Grigorenko, M. Hellström, B. Jonson, J.V. Kratz, R. Kulesa, K. Markenroth, M. Meister, G. Münzenberg, F. Nickel, T. Nilsson, G. Nyman, V. Pribora, A. Richter, K. Rissager, C. Scheidenberger, G. Schrieder, O. Tengblad and M.V. Zhukov
Three-body correlations in electromagnetic dissociation of Borromean nuclei: The ^6He case
Nuclear Physics A759, 43 (2005)

G.W.F. Drake, W. Nörtershäuser, and Z.-C. Yan
Isotope shifts and nuclear radius measurements for helium and lithium
Canadian Journal of Physics 83, 311-325 (2005)

K. Eberhardt, N. Trautmann
Neutron Activation Analysis at the TRIGA Mark II Research Reactor of the University of Mainz
In: IAEA-Compendium on Purpose-Designed Research Reactor Facilities, im Druck

R. Eichler, W. Bröchle, R. Buda, S. Bürger, R. Dressler, Ch. E. Düllmann, J. Dvorak, K. Eberhardt, B. Eichler, C. M. Folden III, H. W. Gäggeler, K. E. Gregorich, F. Haenssler, D. C. Hoffmann, H. Hummrich, E. Jäger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, D. Liebe, D. Nayak, H. Nitsche, D. Piquet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, A. Semchenkov, S. Soverna, R. Sudowe, N. Trautmann, P. Thörle, A. Türler, B. Wierczinski, N. Wiehl, P. A. Wilk, G. Wirth, A. B. Yakushev, A. von Zweidorf
Attempts to Chemically Investigate Element 112
Radiochim. Acta, im Druck

A. El-Taher, A. Nossair, A.H. Azzam, K.-L. Kratz and A.S. Abdel Halim
[A3-1] Elemental analysis of Aswan iron-ore samples by instrumental neutron activation analysis
Proc. El-Minia International Conference *Towards a Safe and Clean Environment – TSCE'05*; 15 - 17 April 2005, Al Minya University, Al Minya City, Egypt

G. Ewald, W. Nörtershäuser, A. Dax, S. Götte, R. Kirchner, H.-J. Kluge, Th. Kühl, R. Sanchez, A. Wojtaszek, B.A. Bushaw, G.W.F. Drake, Z.-C. Yan, and C. Zimmermann

Erratum: Nuclear Charge Radii of ${}^{8,9}\text{Li}$ Determined by Laser Spectroscopy
Phys. Rev. Lett. 94, 039901 (2005)

K. Farouqi, C. Freiburghaus, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, T. Rauscher and F.-K. Thielemann
Astrophysical conditions for an r-process in the high-entropy wind scenario of type II supernovae
Proc. "The Eighth International Symposium on Nuclei in the Cosmos *NIC VIII*", July 19 - 23, 2004, Vancouver, BC, Canada;
Nucl. Phys. A758, 631c (2005)

T. Fukahori, A.V. Ignatyuk, F.G. Kondev, K.-L. Kratz, V. McLane, A.L. Nichols, A. Nouri, O. Schwerer, A.A. Sonzogni, D.F. Winchell
Data Dissemination and International Collaborations
September 26 - October 1, 2004, Santa Fe, NM, USA;
AIP Conf. Proc. 539 1356 (2005)

L. Gaudefroy, O. Sorlin, C. Donzaud, J. C. Angélique, F. Azaiez, C. Bourgeois, V. Chiste, Z. Dlouhy, S. Grévy, D. Guillemaud-Mueller, F. Ibrahim, K.-L. Kratz, M. Lewitowicz, S.M. Lukyanov, I. Matea, J. Mrasek, F. Nowacki, F. de Oliveira Santos, Yu.-E. Penionzhkevich, B. Pfeiffer, F. Pougheon, M.G. Saint-Laurent, and M. Stanoiu
Beta-decay studies of neutron-rich Sc-Cr nuclei
EPJ A23, 41-48 (2005)

G. Gründer, Ch. Landvogt, I. Vernaleken, H.-G. Buchholz, J. Ondracek, T. Siessmeier, S. Härtter, M. Schreckenberger, P. Stoeter, Ch. Hiemke, F. Rösch, D. F. Wong, P. Bartenstein
The striatal and extrastriatal D2/D3 receptor binding profile of clozapine in patients with schizophrenia
Neuropsychopharmacology 1-9 (2005)

A. Heinz, T. Siessmeier, J. Wrase, H. G. Buchholz, G. Grunder, Y. Kumakura, P. Cumming, M. Schreckenberger, M. N. Smolka, F. Rösch, K. Mann, P. Bartenstein
Correlation of alcohol craving with striatal dopamine synthesis capacity and D2/3 receptor availability: A combined [${}^{18}\text{F}$]DOPA and [${}^{18}\text{F}$]DMFP PET study in detoxified alcoholic patients.
Am. J. Psychiatry 8, 1515-20 (2005)

A. Helisch, E. Schirmacher, O. Thews, R. Schirmacher, H. G. Buchholz, W. Dillenburg, S. Höhnemann, J. Tillmanns, I. Wessler, R. Buhl, F. Rösch, P. Bartenstein
Demonstration of pulmonary beta(2)-adrenergic receptor binding in vivo with [${}^{18}\text{F}$]fluoroethylfenoterol in a guinea pig model
Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging 32, 1324-1328 (2005)

C. Hennig, T. Reich, W. Kraus, G. Reck, F. Prokert, N. Schell
Combining EXAFS and X-ray powder diffraction to solve structures containing heavy atoms
Physica Scripta T115, 352 (2005)

G. Herrmann
Hitlers Bombe?
Nachrichten aus der Chemie 53, 1127 (2005)

H. Herzog, F. Rösch
PET- und SPECT-Technik: Chemie und Physik der Bildgebung
Pharmazie in unserer Zeit, Vol. 34, Issue 6, 468 (2005)

P.T. Hosmer, H. Schatz, A. Aprahamian, O. Arndt, R.R.C. Clement, A. Estrade, K.-L. Kratz, S.N. Liddick, P.F. Mantica, W.F. Mueller, F. Montes, A.C. Morton, M. Ouellette, E. Pellegrini, B. Pfeiffer, P. Reeder, P. Santi, M. Steiner, A. Stolz, B.E. Tomlin, W.B. Walters, and A. Wöhr
Half-life of the doubly-magic r-process nucleus ${}^{78}\text{Ni}$
Phy. Rev. Lett. 94, 112501 (2005)

M. Jennewein, S. M. Qaim, P. V. Kulkarni, R.P. Mason, A. Hermanne, F. Rösch
A no-carrier-added ${}^{72}\text{Se}/{}^{72}\text{As}$ radionuclide generator based on solid phase extraction
Radiochim Acta 93, 579-583 (2005)

M. Jennewein, S. M. Qaim, A. Hermanne, M. Jahn, E. Tsyganov, N. Slavine, S. Seliounine, P. A. Antich, P. V. Kulkarni, P. E. Thorpe, R. P. Mason, F. Rösch,
A new method for radiochemical separation of arsenic from irradiated germanium oxide
Appl. Radiat. Isot. 63, 343-351 (2005)

M. Jennewein, A. Hermanne, R. P. Mason, P. E. Thorpe, F. Rösch,
A new method for the labelling of proteins with radioactive arsenic isotopes
Nucl. Instr. Methods B, 2006 in press

- T. Kautzsch, A. Wöhr, W.B. Walters, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, M. Hannawald, J.M. Shergur, O. Arndt, S. Hennrich, S. Falahat, T. Griesel, O. Keller, A. Aprahamian, B.A. Brown, P.F. Mantica, M.A. Stoyer, H.L. Ravn, and the ISOLDE IS333 and Rochester CHICO/Gammasphere Collaborations
Decay Spectroscopy of Very Neutron-Rich Silver Isotopes
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
EPJ A25 Supplement 1, 117 (2005)
- A. T. J. Klein, F. Rösch, H. H. Coenen, S. M. Qaim
Labelling of manganese-based magnetic resonance imaging (MRI) contrast agents with the positron emitter ^{51}Mn , as exemplified by manganese-tetraphenyl-porphin-sulfonate MnTPPS4)
Appl. Rad. Isot. 62, 711-720 (2005)
- U. Köster, O. Arndt, U. Bergmann, R. Catherall, J. Cederkäll, I. Dillmann, M. Dubois, F. Durantel, L. Fraile, S. Franchoo, G. Gaubert, L. Gaudefroy, O. Hallmann, C. Hurt-Equibec, B. Jacquot, P. Jardin, K.-L. Kratz, N. Lecesne, R. Leroy, A. Lopez, L. Maunoury, J.Y. Pacquet, B. Pfeiffer, M.G. Saint-Laurent, C. Stodel, A.C.C. Villari and L. Weissman
ISOL beams of neutron-rich oxygen isotopes at ISOLDE and SPIRAL
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
EPJ A25 Supplement 1, 729 (2005)
- J. V. Kratz, N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger, B. Kuczewski, N. Trautmann
Speciation of the oxidation state of Np and Pu in aqueous solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS
Proceedings of
The Royal Society of Chemistry (RSC), UK, 2005, im Druck
- K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, S. Hennrich, and A. Wöhr
R-Process Isotopes in the ^{132}Sn Region
Fourth Int. Conf. on Exotic Nuclei and Atomic Masses - ENAM04,
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
EPJ A25 Supplement 1, 633 (2005)
- K.-L. Kratz, A.N. Ostrowski and B. Pfeiffer
Nuclear Physics Data Relevant to R-Process Nucleosynthesis
Nuclear Data for Science and Technology Conference - ND2004, September 26 - October 1, 2004, Santa Fe, NM, USA;
AIP Conf. Proc. 769 1356 (2005)
- K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, K. Farouqi, J.W. Truran, J.J. Cowan, C. Sneden
Abundance Clues to the Natures of the Two r-Processes
APJ, in preparation
- P. Kunz, G. Huber, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt
Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS) with Pulsed and cw-Lasers on Plutonium Hyperfine Interactions, im Druck
- H.M. Mahmoud, A.G.E. Abbady, M.A. Khairy, A.S. Abdehalim, A. El-Taher
Multi-element determination in sandstone rock by instrumental neutron activation analysis
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 264, 715-718 (2005)
- J. Maul, K. Eberhardt, G. Huber, S. Karpuk, G. Passler, M. C. Roca-Saiz, I. Strachnov, N. Trautmann, K. Wendt
Multi-color Resonance Ionization of Laser Ablated Gadolinium at High Laser Power
Optics Communications 256, 364 (2005)
- M. L. Merroun, J. Raff, A. Rossberg, C. Hennig, T. Reich, S. Selenska-Pobell
Complexation of uranium by cells and S-layer sheets of *Bacillus sphaericus* JG-A12
Appl. Environ. Microbiol. 71, 5532 (2005)
- F. Montes, A. Estrade, P.T. Hosmer, S.N. Liddick, P.F. Mantica, A.C. Morton, W.F. Mueller, M. Ouellette, E. Pellegrini, P. Santi, H. Schatz, A. Stolz, B.E. Tomlin, O. Arndt, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, P. Reeder, W.B. Walters, A. Aprahamian, and A. Wöhr
 β -decay half-lives and β -delayed emission probabilities for neutron rich nuclei close to the N=82 r-process path
Phys. Rev. C, im Druck
- F. Montes, H. Schatz, A. Aprahamian, O. Arndt, A. Estrade, K.-L. Kratz, S.N. Liddick, P.F. Mantica, W.F. Mueller, P. Hosmer, A.C. Morton, M. Ouellette, E. Pellegrini, B. Pfeiffer, P. Reeder, P. Santi, A. Stolz, B.E. Tomlin, W.B. Walters, A. Wöhr
Beta-decay studies close to the N=82 r-process path
Nucl. Phys. A758, 643c (2005)
- U. Mühlhausen, R. Schirmacher, M. Piel, B. Lecher, G. Nagel, A. Pie-Staffa, B. Kaina, F. Rösch
Synthesis of I-131 labeled glucose-conjugated inhibitors of O6-Methylguanine-DNA Methyltransferase (MGMT) and comparison with non-conjugated Inhibitors as potential tools for in vivo MGMT imaging
J. Med. Chem., 2005 im Druck

- Y. Nagame, K. Tsukada, M. Asai, A. Toyoshima, K. Akiyama, Y. Ishii, T. Kaneko-Sato, M. Hirata, I. Nishinaka, S. Ichikawa, H. Haba, S. Enomoto, K. Matsuo, D. Saika, Y. Kitamoto, H. Hasegawa, Y. Tani, W. Sato, A. Shinohara, M. Ito, J. Saito, S. Goto, H. Kudo, H. Kikunaga, N. Kinoshita, A. Yokoyama, K. Sueki, Y. Oura, H. Nakahara, M. Sakama, M. Schädel, W. Bröchle and J.V. Kratz
Chemical studies on Rutherfordium (Rf) at JAERI
Radiochim. Acta 93, 519 (2005)
- C. Nociforo, K.L. Jones, L.H. Khiem, P. Adrich, T. Aumann, B.V. Carlson, D. Cortina-Gil, U. Datta Pramanik, Th.W. Elze, H. Emling, H. Geissel, M. Hellström, J.V. Kratz, R. Kulesa, T. Lange, Y. Leifels, H. Lenske, E. Lubkiewicz, G. Münzenberg, R. Palit, H. Scheit, H. Simon, K. Sümmerer, S. Typel, E. Wajda, W. Walus, H. Weick
Coulomb breakup of ^{23}O
Phys. Lett. B605, 79 (2005)
- W. Nörtershäuser, B.A. Bushaw, A. Dax, G.W.F. Drake, G. Ewald, S. Götze, R. Kirchner, H.-J. Kluge, T. Kühl, R. Sanchez, A. Wojtaszek, Z.-C. Yan, and C. Zimmermann
Measurement of the Nuclear Charge Radii of $^{8,9}\text{Li}$ - The last step towards the determination of the Charge Radius of ^{11}Li
European Physical Journal A 25 Supp. 1, 199-200 (2005)
- A. F. Novgorodov, N.A. Korolev, F. Roesch
A combined $^{148}\text{Gd} / ^{244}\text{Cm}$ source for energy calibration of α -spectrometers
Appl. Radiat. Isot., 2005 in press
- T. Odenwald, K. Nakagawa, Ch. Hadstein, F. Roesch, P. Gohlke, F. Schaefer, E. Ritz, C. P. Schmitt.
Acute blood pressure effects and chronic hypotensive action of calcimimetics in uremic rats
J. Amer. Soc. Nephrology (2005), im Druck
- I.V. Panov, E. Kolbe, B. Pfeiffer, T. Rauscher, K.-L. Kratz, F.-K. Thielemann
The fission rate calculations and consequences for r-process abundances
Nucl. Phys. A747, 633-654 (2005)
- T. Reich
Speciation analysis with synchrotron radiation
Anal. Bioanal. Chem. 383, 10 (2005)
- F. Rösch, G. Gründer, M. Schreckenberger, G. Dannhardt
Diagnostik von ZNS-Erkrankungen mittels PET bzw. SPECT
Radiopharmazeutische Strategien und klinische Anwendungen
- A. V. Ryazhkin, Yu. A. Babanov, T. Miyanaga, E. D. Crozier, R. A. Gordon, T. Reich, H. Funke
Thickness inhomogeneity effect in EXAFS spectroscopy
Physica Scripta T115, 197 (2005)
- S. Sachs, K. Schmeide, T. Reich, V. Brendler, K. H. Heise, G. Bernhard
EXAFS study on the neptunium(V) complexation by various humic acids under neutral pH conditions
Radiochim. Acta 93, 17 (2005)
- H. Schatz, P.T. Hosmer, A. Aprahamian, O. Arndt, R.R.C. Clement, A. Estrade, K.-L. Kratz, S.N. Liddick, P.F. Mantica, W.F. Mueller, F. Montes, C. Morton, M. Ouellette, E. Pellegrini, B. Pfeiffer, P. Reeder, P. Santi, M. Steiner, A. Stolz, B.E. Tomlin, W.B. Walters, and A. Wöhr
The half-life of the doubly-magic r-process nucleus ^{78}Ni
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
Eur. Phys. J. A25 Supplement 1, 639 (2005)
- K. Schmeide, T. Reich, S. Sachs, V. Brendler, K. H. Heise, G. Bernhard
Neptunium(IV) complexation by humic substances studied by X-ray absorption fine structure spectroscopy
Radiochim. Acta 93, 187 (2005)
- S. Schneider, P. J. Feilen, M. Schreckenberger, M. Schwanstecher, C. Schwanstecher, H. G. Buchholz, O. Thews, K. Oberholzer, A. Korobeynikov, A. Bauman, S. Comagic, M. Piel, E. Schirmmayer, C.Y. Shiue, A. A. Alavi, P. Bartenstein, F. Rösch, M. M. Weber, H. H. Klein, R. Schirmmayer
In vitro and in vivo evaluation of novel glibenclamide derivatives as imaging agents for the non-invasive assessment of the pancreatic islet cell mass in animals and humans.
Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes 7, 388-395 (2005)
- J. Shergur, N. Hoteling, A. Wöhr, W.B. Walters, O. Arndt, B.A. Brown, C.N. Davids, D.J. Dean, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, D. Seweryniak, and the ISOLDE Collaboration
New level information on Z=51 isotopes, $^{111}\text{Sb}_{60}$ and $^{134,135}\text{Sb}_{83,84}$
September 12 - 16, 2004, Callaway Gardens, Pine Mountain, Georgia, USA;
Eur. Phys. J. A25 Supplement 1, 121 (2005)
- J. Shergur, A. Wöhr, W.B. Walters, K.-L. Kratz, O. Arndt, B.A. Brown, J. Cederkall, I. Dillmann, L.M. Fraile, P. Hoff, A. Joinet, U. Köster, B. Pfeiffer, and the ISOLDE Collaboration
Identification of shell model states in ^{135}Sb populated via β -decay of ^{135}Sn
Phys. Rev. C72 064321 (2005)

- J. Shergur, A. Wöhr, W.B. Walters, K.-L. Kratz, O. Arndt, B.A. Brown, J. Cederkall, I. Dillmann, L.M. Fraile, P. Hoff, A. Joinet, U. Köster, and B. Pfeiffer
Level structure of odd-odd ^{134}Sb populated in the β -decays of $^{134,135}\text{Sn}$
Phys. Rev. C71 (2005) 064321
- T. Siessmeier, Yun Zhou, H.-G. Buchholz, Ch. Landvogt, I. Vernaleken, M. Piel, R. Schirmacher, F. Rösch, M. Schreckenberger, D. F. Wong, P. Cumming, G. Gründer, P. Bartenstein
Parametric mapping of the binding in human brain of D2-receptor ligands of different affinities
J. Nucl. Med. 6, 964-972 (2005)
- H. Uusijärvi, P. Bernhardt, H. Mäcke, F. Rösch, E. Forsell-Aronsson
Electron and Positron-Emitting Radiolanthanides for therapy – A dosimetric and Production Evaluation
J. Nucl. Med., 2005 submitted
- I. Vernaleken, C. Weibrich, Th. Siessmeier, H. G. Buchholz, F. Rösch, A. Heinz, P. Cumming, P. Stoeter, P. Bartenstein, G. Gründer
Asymmetry in dopamine $D_{2/3}$ receptors of caudate nucleus is lost with age
Neuroimage, submitted
- W. B. Walters, M. A. Stoyer, J. Shergur, N. Hoteling, J. J. Ressler, J. Rikovska, K.-L. Kratz, A. Wöhr, B. Pfeiffer, O. Arndt, P. F. Mantica, B. Tomlin, H. Schatz, F. Montes, B. A. Brown, D. Seweryniak, H. Ravn, V. Fedoseyev, U. Köster, and the ISOLDE Collaboration, C. Y. Wu, D. Cline, H. Hua, A. B. Hayes, and R. Teng
Structure and Decay of Neutron-Rich Nuclides in the $115 \leq A \leq 138$ Mass Range and r-Process Nucleosynthesis
Proc. *Nuclei at the Limits*, eds. D. Seweryniak and Teng Lek Khoo, Argonne, IL, 26 – 30 July 2004;
AIP Conf. Proc. 764, 335 (2005)
- L. Weissman, A.F. Lisetskiy, O. Arndt, U. Bergmann, B.A. Brown, J. Cederkall, I. Dillmann, O. Hallmann, L. Fraile, S. Franchoo, L. Gaudefroy, U. Köster, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, O. Sorlin and the ISOLDE collaboration
Beta-decay of ^{22}O
J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. 31, 553 (2005)
- K.D.A. Wendt, J. Blaum, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, A. Schmitt, P. Schumann, N. Trautmann, B.A. Bushaw
Laser Based Techniques for Ultra Trace Isotope Production Spectroscopy, and Detection
Hyperfine Interactions 162, 147 (2005)
- K. Wendt, N. Trautmann
Recent Developments in Isotope Ratio Measurement by Resonance Ionization Mass Spectrometry
Int. J. Mass Spectrometry 242, 161 (2005)
- K. J. Werhahn, Ch. Landvogt, S. Klimpe, H.-G. Buchholz, W. Müller-Forell, I. Yakushev, M. Piel, F. Rösch, M. Schreckenberger, P. Bartenstein
Decreased temporal dopamine D2/D3 receptor binding in temporal lobe epilepsy: an 18F-Fallypride PET study
Epilepsia, 2005 im Druck
- K. J. Werhahn, H. G. Buchholz, S. Klimpe, C. Landvogt, W. Müller-Forell, I. Yakushev, S. Höhnemann, F. Rösch, M. Schreckenberger, P. Bartenstein
Dopamine D2/D3 receptor binding is reduced in the lateral temporal lobe of patients with mesial temporal lobe epilepsy
Neurology 64, (Suppl 1), A219 (2005)
- E.F. Worden, J. Blaise, M. Fred, N. Trautmann, J.-F. Wyart
Spectra and Electronic Structures of Free Actinide Atoms and Ions
The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements, 3rd Edition (J. J. Kratz, L. R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, eds.), Kluwer Academic Publishers, im Druck
- E. A. Yakushev, A. Kovalík, D. V. Filosofov, N. A. Korolev, N. A. Lebedev, A. V. Lubashevski, F. Rösch, A. F. Novgorodov.
An experimental comparison of the K- and L-Auger electron spectra generated in the decays of ^{140}Nd and ^{111}In
Appl. Radiat. Isot. 62, 451-456 (2005)
- K. Zhernosekov, P. Aschoff, D. Filosofov, M. Jahn, M. Jennewein, H.-J. Adrian, H. Bihl, F. Rösch
Visualisation of a somatostatin receptor-expressing tumour with ^{67}Ga -DOTATOC SPECT
Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging 32, 1129 (2005)

Vorträge⁺

Notre Dame, USA: JINA R-Process Discussion, 28.-29.01.2005

K.-L. Kratz
R-process experiments

B. Pfeiffer
Nuclear structure and r-process modeling

J. W. Truran, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, J. J. Cowan, C. Sneden
Abundance Constraints on the Two-r-Processes

Mainz: Evaluation des Zentrums für Umweltforschung der Universität Mainz, 01.-02-02.2005

S. Amayri, T. Reich, A. Jermolajev, T. Ye. Reich, J. Drebert
Structure of uranium(VI) surface complexes on kaolinite

S. Bürger, R. Buda, C. Gruening, P. Kunz, G. Huber, J. V. Kratz, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt
Isotope selective plutonium determination in dust samples, urine, uranium ammunition, and Grimsele water by resonance ionization mass spectrometry

Mainz: GRK-Ringvorlesung, 03.02.2005

F. Rösch*
Radiopharmaceutical chemistry in positron emission tomography

Mainz: Universität Mainz, Institut für Physik, QUANTUM Seminar, 10.02.2005

W. Nörtershäuser*
Elektronischer Lauschangriff auf Kerne - Bestimmung des Ladungsradius von ^{11}Li

El Escorial, Madrid, Spanien: 2nd Interdisciplinary TARGISOL Winter School, 17.-23.02.2005

O. Arndt
A brief overview of common techniques in analytical chemistry

J. Barth
AAS and efficient atomization

C. Jost
Thermochromotographic experiments for ion source development

München: 20. Seminar Aktivierungsanalyse, TU München, 23.-25.02.2005

K. Eberhardt, G. Hampel, P. Thörle, N. Trautmann, S. Zauner
Neutronenaktivierungsanalyse in den Lehrveranstaltungen des Instituts für Kernchemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

G. Hampel, B. Burgkhardt, K. Eberhardt, A. Lizon Aguilar, P. Thörle, N. Trautmann, B. Wortmann
Messung der Neutronenflussdichte und der Gammadosis in der thermischen Säule des TRIGA Mainz für die Anwendung der Bor-Neutronen-Einfangtherapie an autotransplantierten Organen

Berlin: DPG-Frühjahrstagung, 04.-05.03.2005

S. Bürger, N. Banik, R. Buda, J. V. Kratz, B. Kuczewski, G. Passler, N. Trautmann
Kopplung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie an die Kapillarelektrophorese zur Speziation der leichten Aktiniden im Ultraspuerenbereich

O. Kiselev for the S 174 collaboration
Investigation of nuclear matter distribution of the neutron-ride isotopes by proton elastic scattering at intermediate energies

W. Nörtershäuser*
Laserspektroskopische Bestimmung der Ladungsradien leichter Kerne

W. Nörtershäuser*
Laserspektroskopische Bestimmung der Ladungsradien leichter Kerne - Von Wasserstoff zum Lithium

Wien, Österreich: European Congress of Radiologie (ECR), 04.-09.03.2005

R. P. Baum, M. Schmückling, A. Niesen, K. P. Zhernosekov, F. Rösch
Receptor-PET/CT of neuroendocrine tumors using the gallium-68 labelled somatostatin analog DOTA-NOC: First clinical results

Russbach, Österreich: 2nd VISTARS Workshop on Nuclear Astrophysics, 05.-12.03.2005

K. Farouqi, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, F.-K. Thielemann, T. Rauscher, C. Freiburghaus
The r-process in the high entropy wind of SN II

+ Vortragender unterstrichen, falls nicht an erster Stelle aufgeführt

* auf Einladung

K.-L. Kratz
R-process - From B^2FH to FK^2L

K.-L. Kratz
R-process - Nuclear data needs

B. Pfeiffer
Persistence of Myths into Modern Astrophysics
– From Myth via Science back to "Natural Philosophy"?

B. Pfeiffer
History of Astrophysics: From Stellar Spectroscopy to Nucleosynthesis

München: 4. Workshop des Verbundprojektes "Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff und Aquifer, 04.-05.04.2005

S. Amayri, T. Reich, Ta. Reich, A. Jermolajev, J. Drebert
Neptunium(V)-Sorption an Kaolinit – Stand der Untersuchungen

Luxemburg: 10th Workshop on Progress in Analytical Methodologies in Trace Metalspeciation, 06.-09.04.2005

R. A. Buda, N. L. Banik, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Speciation of actinides by CE-ICP-MS and CE-RIMS

Anaheim, CA, USA: AACR 2005 Annual Meeting, 18.-20.04.2005

M. Jennewein
Tumor imaging with the vascular targeting antibody TarvacinT labeled with radioactive arsenic isotopes

Warschau, Polen: COST Action B12 "Radio-tracers for in vivo assessment of biological functions" Final Conference, 13th Management committee and working groups meeting, 22.-23.04.2005

F. Rösch, K. P. Zhernosekov, D. V. Filosofov
Processing of generator-produced ^{68}Ga

Basel, Schweiz: Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen, Österreichischen und Schweizerischen Gesellschaften für Nuklearmedizin, 27.-30.4.2005

P. Aschoff, B. G. Kemke, M. Ö. Öksüz, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, H. Bihl
PET/CT mit Ga-68 DOTATOC bei neuroendokrinen Tumoren: Notwendigkeit eines zusätzlichen Knochenszintigramms?

P. Aschoff, M. Ö. Öksüz, B. G. Kemke, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, H. Bihl
Ga-68-DOTATOC-PET/CT im Vergleich zur In-111-DTPAOC-SPECT/CT in der Diagnostik Somatostatinrezeptor-exprimierender Tumore

R. P. Baum, M. Schmücking, R. Wortmann, M. Müller, K. Zhernosekov, F. Rösch
Receptor PET/CT using the Ga-68 labelled somatostatin analog DOTA-1-Nal³-octreotide (DOTA-NOC): Clinical experience in 140 patients

H. G. Buchholz, T. Siessmeier, C. Landvogt, I. B. Vernaleken, M. Schneckenberger, F. Rösch, P. Bartenstein
Vergleich stereotaktischer Normalisierung von D2 Dopamin-Rezeptorligandenbilder mit SPM unter Verwendung verschiedener Templates

U. Mühlhausen, R. Schirmacher, M. Piel, B. Kaina, F. Rösch
Synthese, Radiodierung und Erweiterung von neuen MGMT-Inhibitoren und ihren Glucose-konjugaten

U. Mühlhausen, R. Schirmacher, M. Piel, B. Kaina, F. Rösch
Synthese, Radioiodierung und Evaluierung von neuen MGMT-Inhibitoren und ihren Glucose-konjugaten

Mainz: VHS-Mainz, Kurs Die Erde im Welt-raum, Astronomiegeschichte und mehr, 19.04., 03.05. und 31.05.2005

B. Pfeiffer
Über Größen und Entfernungen - Astronomische Entfernungsmessung und der Einfluss auf unsere Weltsicht

B. Pfeiffer
Einfluss von Mythen auf die Astronomie(en)?

B. Pfeiffer
Frauen in der Astronomie – Vom ersten Weltreich bis zum ersten Weltkrieg

Debrecen, Ungarn: EPS-Conference Nuclear Physics in Astrophysics - NPA2, ATOMKI, 16.-20.05.2005

L. Gaudefroy, O. Sorlin, D. Beaumel, Y. Blumenfeld, Z. Dombrádi, S. Fortier, S. Franchoo, M. Gélín, J. Gibelin, S. Grévy, F. Hammache, F. Ibrahim, K. Kemper, K.-L. Kratz, S.M. Lukyanov, C. Monrozeau, L. Nalpas, F. Nowacki, A.N. Ostrowski, Yu.-E. Penionzhkevich, E. Pollacco, P. Roussel-Chomaz, E. Rich, J.A. Scarpaci, M.G. St. Laurent, T. Rauscher, D. Sohler, M. Stanoiu, E. Trygggestadt, and D. Verney
Study of the N=28 shell closure in the Ar isotopic chain

Uppsala, Schweden: INTAS Meeting, 21.-22.05.2005

S. A. Kiryanov, A.F. Sidorenko, Yu.A. Babanov, A.V. Ryazhkin, L.N. Romashev, A.M. Patselov, T. Reich, H. Funke, F. Prokert, N. Schell
Short range order of $Fe_{78.4}Cr_{21.6}$ solid state solution

Paris, Frankreich: IAU Symposium 228 From Lithium to Uranium: Elemental Tracers of Early Cosmic Evolution, 23.-27.05.2005

N. Christlieb, T.C. Beers, P.S. Barklem, M. Bessell, V. Hill, J. Holmberg, A.J. Korn, B. Marsteller, L. Mashonkina, S. Rossi, F.-J. Zickgraf, K.-L. Kratz, B. Nordström, B. Pfeiffer, J. Phee and S.G. Ryan

The Hamburg/ESO R-process Enhanced Star Survey (HERES): Project overview, and new r-II stars

Heidelberg: Bode-Kolloquium, Max Planck-Institut für Kernphysik, 25.05.2005

W. Nörtershäuser*

Electrons Spy on Nuclei: The nuclear charge radius of the halo nucleus Li-11

Riga, Lettland: 10th Nordic IHSS Symposium on Character of Natural Organic Matter and its Role in the Environment, 01.-03.06.2005

N. L. Banik, R. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann

Behaviour of plutonium in aqueous systems containing humic substances

Berlin: Deutsche Röntgen Gesellschaft, Radiologie-Kongress, 02.-04.06.2005

P. Aschoff, B. Kemke, M. Öksüz, K. Zhernosekov, M. Jennwein, F. Rösch, H. Bihl
PET/CT mit Ga-68 DOTATOC bei neuroendokrinen Tumoren: Ist ein zusätzliches Knochenzintigramm hilfreich?

P. Aschoff, M. Öksüz, B. Kemke, K. Zhernosekov, M. Jennwein, F. Rösch, H. Bihl
Diagnostik Somatostatinrezeptor-exprimierender Tumore: Ga-68-DOTATOC-PET/CT im Vergleich zur In-111-DTPAOC-SPECT

Vancouver, Kanada: Physics in Canada - Canadian Association of Physicists Congress, 07.06.2005

W. Nörtershäuser*

Electronic Eavesdropping on Nuclei: Determination of the ¹¹Li Charge Radius

Toronto, Kanada: Society of Nuclear Medicine (SNM) 52nd Annual Meeting, 18.-21.06.2005

R. Baum

Ga-68 DOTA-1-Nal3-octreotide (DOTA-NOC) receptor PET/CT imaging for the diagnosis of neuroendocrine tumors and follow-up after peptide receptor radiotherapy: experience in 240 patients

Ch. Landvogt, H.-G. Buchholz, K.J. Werhahn, I. Yakushev, T. Siessmeier, F. Rösch, M. Schreckenberger, P. Bartenstein

Alteration of temporal dopamine 2/3 receptor binding in patients with mesial temporal lobe epilepsy

Berlin: 14. Sommerschule für Strahlenschutz, 20.-24.06.2005

G. Hampel

Alpha-Emitter beim Rückbau kerntechnischer Anlagen

Manchester, UK: Int. Conf. Actinides 2005, 04.-08.07.2005

N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann

Speciation of the Oxidation States of Np and Pu in aqueous solutions by CE-ICP-MS and CE-RIMS

N. Erdmann, F. M. Engelberger, J. V. Kratz, N. Trautmann, G. Passler, M. Betti, P. Lievens, R. E. Silvermans, E. Van de Weert

Resonance Ionization Mass Spectrometry for Element- and Isotope-Selective Trace Analysis of Actinides in Environmental Micro-Particles

München: TU München, 21.07.2005

T. Reich*

Überblick über die EXAFS-Untersuchungen zur Sorption von Uran an Kaolinit

Mainz: 40 Jahre TRIGA, 03.08.2005

G. Herrmann*

40 Jahre TRIGA

J.V. Kratz*

Was damit gemacht wird

East Lansing, MI, USA: Joint Institute for Nuclear Astrophysics Frontiers, 20.-22.08.2005

K. Farouqi and K.-L. Kratz

R-process network calculations in the Sn II high-entropy wind scenario

Los Alamos, NM, USA: T-16 Seminar, LANL, 31.08.2005

K. Farouqi

Neutron captures during freeze-out of the r-process

Notre Dame, USA: Twelfth International Conference on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics -- CGS12, University of Notre Dame, 04.-09.09.2005

K. Farouqi, K.-L. Kratz, B. Pfeiffer, F.-K. Thielemann, T. Rauscher

Neutron captures during the freeze-out of the r-process

K.-L. Kratz
Nuclear Physics Issues of r-Process Nucleosynthesis

Köln: COST D18 Workshop "Lanthanide Chemistry for Diagnostic and Therapy", 06.-07.09.2005

N. A. Lebedev, D. V. Filosofov, K. P. Zher-nosekov, F. Rösch, A. F. Novgorodov
Evaluation of alternative routes for isolation of n.c.a. ^{161}Tb from macro amounts of Gd using cation-exchange chromatography

K. Zher-nosekov, D. Filosofov, A. Novgorodov, N. A. Lebedev, F. Rösch
Routes to Increase the Specific Activity of Radiolanthanides Produced in (n,γ) Reactions

Köln: The 4th Annual Meeting of the Society for Molecular Imaging, 07.-10.09.2005

D. Filosofov
Evaluation of alternative routes for isolation of n.c.a. ^{161}Tb from macro amounts of Gd using cation-exchange chromatography

M. Jennewein, M. Jahn, S.M. Qaim, A. Her-manne, R.P. Mason, P.E. Thorpe, F. Rösch
Molecular imaging of solid tumors in rats with a radioactive arsenic-labeled antibody that binds anionic phospholipids

F. Rösch
Radiolanthanides in Therapy: Isotopes, labelled compounds, clinical results, as contributed by COST

Y. Waerzeggers, M. Umegaki, S. Winkeler, M. Piel, S. Höhnemann, S. Maus, F. Rösch, A. Jacobs, R. Graf
Evaluation of D_2 -receptor binding using ^{18}F -fallypride

Braunschweig: PTB-Kolloquium, 07.09.2005

G. Hampel
BNCT zur Lebermetastasentherapie: Aufbau der Methode am Forschungsreaktor TRIGA Mainz

Düsseldorf: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie, 11.-14.09.2005

S. Amayri, A. Jermolajev, T. Reich, J. Drebert, T. Reich
Untersuchung der Sorption von Neptunium(V) und Uran(VI) an Kaolinit durch Batch-Experimente und Bestimmung der Oberflächen-spezies mittels EXAFS-Spektroskopie

N. L. Banik, R. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Behaviour of trivalent plutonium in aqueous systems containing humic substances

R. Buda, N. L. Banik, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Innovationen für die Speziesanalytik des Plutoniums – CE-RIMS und CE-DAD-ICP-MS

H. Hummrich
Elektrochemische Abscheidung von Pb als Homologes von Element 114

A. Jermolajev, S. Amayri, S. Boulyga, T. Reich, J. Drebert, T. Reich
Batch study of the sorption of uranium on kaolinite

Kos, Griechenland: Int. Conf. on Frontiers in Nuclear Structure, Astrophysics and Reactions – FINUSTAR 12.-17.09.2005

L. Gaudefroy, O. Sorlin, D. Beaumel, Y. Blumenfeld, Z. Dombédi, S. Fortier, S. Franchoo, M. Gélin, J. Gibelin, S. Grévy, F. Hammache, F. Ibrahim, K. Kemper, K.-L. Kratz, S.M. Lukyanov, C. Monrozeau, L. Nalpas, F. Nowacki, A.N. Ostrowski, Yu.-E. Penionzhkevich, E. Pollaco, P. Roussel-Chomaz, E. Rich, J.A. Scarpaci, M.G. St. Laurent, D. Sohler, M. Stanoiu, E. Tryggestad and D. Verney
Study of the $N=28$ shell closure through (d,p) reaction at SPIRAL/GANIL

H. Geissel, F. Attallah, G. Audi, K. Beckert, P. Beller, F. Bosch, D. Boutin, T. Buerenich, L. Chen, T. Faestermann, M. Falch, B. Franzke, M. Hausmann, E. Kaza, T. Kerscher, K.-L. Kratz, P. Kienle, O. Klepper, H.-J. Kluge, R. Knöbel, C. Kozhuharov, S.A. Litvinov, Yu.A. Litvinov, K.E.G. Löbner, L. Maier, M. Matos, F. Montes, G. Münzenberg, F. Nolden, Yu.N. Novikov, T. Ohtsubo, A. Ostrowski, Z. Patyk, B. Pfeiffer, W. Plass, M. Portillo, T. Radon, H. Schatz, C. Scheidenberger, M. Shindo, J. Stadlmann, M. Steck, K. Takahashi, S. Typel, G. Vorobjev, H. Weick, M. Winkler, H. Wollnik, T. Yamaguchi
Experiments with stored exotic nuclei at GSI now and in future

Kapalua, Maui, Hawaii: Second Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the American Physical Society and The Physical Society of Japan, 18.-22.09.2005

Uffe Bergman, Joakim Cederkal, Luis Fraile, Serge Franchoo, Tomas Fritioff, Ulli Köster, Thomas Nilsson, Oliver Arndt, Iris Dillmann, Oliver Hallmann, Karl-Ludwig Kratz, Bernd Pfeiffer, Laurent Gaudefroy, Oliver Sorlin, Alexandre Lisetzky
Decay of $^{47-50}\text{Ar}$ isotopes

P. Moller, K.-L. Kratz, K. Farouqi, and B. Pfeiffer
Fission and the Termination of the Astrophysical r-Process

J. Pereira, R. Kessler, F. Attalach, T. Faestermann, H. Geissel, U. Giesen, M. Hannawald, M. Hausmann, M. Hellström, K.-L. Kratz, H. Mahmud, M.N. Mineva, G. Münzenberg, B. Pfeiffer, P. Santi, H. Schatz, C. Scheidenberger, K. Schmidt, R. Schneider, J. Stadlmann, A. Stolz, K. Sümmerer, E. Wefers, P.J. Woods
 β -decay properties of r-process nuclei in the region around ^{137}Sb

Avignon, Frankreich: Migration '05, 18.-23.09.2005

S. Amayri, A. Jermolajev, T.Ye. Reich, T. Reich
Neptunium(V) sorption onto kaolinite in the absence and presence of CO_2

N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Complexation, redox behaviour, and adsorption of plutonium in aqueous systems

A. Krepelova, S. Sachs, T. Reich, A. Roßberg, G. Bernhard
Investigation of the influence of humic acid on the interaction of U(VI) with kaolinite: Sorption and spectroscopic study

B. Kuczewski, N. L. Banik, R. A. Buda, S. Bürger, J. V. Kratz, N. Trautmann
New Prospects for Plutonium Speciation: CE-RIMS and CE-DAD-ICP-MS

T. Reich, S. Amayri, T.Ye. Reich, A. Jermolajev
Comparative EXAFS study of U(VI) and Np(V) sorption onto kaolinite

Basel, Schweiz: 37. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz – Arbeitsgruppe Rückbau im Fachverband für Strahlenschutz, 20.-23.09.2005

A. Brandl, G. Hampel,
Inkorporationsüberwachung bei Rückbauprojekten

Athen, Griechenland: 3rd International Conference on Imaging Technologies in Biomedical Sciences (ITBS 2005); Pre-Conference Workshop on “Positron Emission Tomography: State-of-the Art and Future Trends”, 24.09.2005

F. Rösch
Processing of $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$ Generator Eluates for Labeling of New Molecular Targeting Vectors

Milos, Griechenland: 3rd International Conference on Imaging Technologies in Biomedical Sciences (ITBS 2005), 25.-28.09.2005

A. Bartoli, N. Belcari, A. Del Guerra, D. Stark, M. Piel, F. Rösch
First evaluation of the YAP-(S)PECT small animal scanner in neuroscience

F. Rösch
Molecular imaging of monoclonal antibodies using arsenic radioisotopes

Mainz: Workshop des DFG-Graduiertenkollegs 826 über Elementspeziation: Methodenentwicklungen und ihre Anwendungen in den Umwelt- und Lebenswissenschaften, 29.-30.09.2005

S. Amayri, A. Jermolajev, T.Ye. Reich, T. Reich
Speciation of Np(V) sorption onto kaolinite

S. Bürger, N.-L. Banik, R. A. Buda, J. V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann
Speciation of plutonium in contact with humic substances and clay

A. Jermolajev, J.R. Kasbohm, S. Amayri, T. Reich
Sorption of neptunium on kaolinite under environmental conditions

T.Ye. Reich, M.E. Korshunov, T.V. Antonova, A.L. Ageev, H. Moll, T. Reich
Development of an alternative EXAFS analysis method based on separating functionals

Oslo, Norwegen: European Science Foundation Exploratory Workshop on the Chemistry of the Heaviest Elements, 02.-05.10.2005

K. Eberhardt, C. Ekberg, B. Horn, J.V. Kratz, P. Löb, A. Müller, G. Skarnemark
Recent experiments with the liquid-liquid extraction system MicroSISAK

R. Eichler, S. Soverna, W. Bröchle, R. Dressler, C.E. Düllmann, K. Eberhardt, B. Eichler, C.M. Folden, H.W. Gäggeler, K.E. Gregorich, F. Haenssler, E. Jäger, J.V. Kratz, H. Nitsche, D. Piguet, Z. Qin, U. Rieth, M. Schädel, B. Schausten, E. Schimpf, N. Trautmann, P. Thörle, A. Türler, P.A. Wilk, G. Wirth, A.B. Yakushev, A. von Zweidorf
The latest news from the element 112 – What are the future plans?

H. Hummrich
Electrodeposition Methods in Transactinide Chemistry

Santa Tecla, Italien: Third European Summer School on Experimental Nuclear Astrophysics, 02.-08.10.2005

T. Griesel, A. Wöhr, A. Aprahamian, Y. Sun, K.-L. Kratz, M. Quinn, B. Skorodumov, P. Bouchakov, S. Almaraz-Cameron, C.L. Lister, J. Greene
Isomers along the rp-process path and first experiments

R. Kessler, J. Pereira, H. Schatz, F. Attallah, T. Faestermann, H. Geisel, U. Giesen, M. Hannawald, M. Hausmann, M. Hellström, K.-L.

Kratz, H. Mahmud, M.N. Mineva, G. Münzenberg, B. Pfeiffer, P. Santi, C. Scheidenberger, K. Schmidt, R. Schneider, J. Stadlmann, A. Stolz, K. Sümmerer, E. Wefers, P.J. Woods
β-decay properties of r-process nuclei in the region around ¹³⁷Sb

K.-L. Kratz
Nuclear Physics Issues of r-Process Nucleosynthesis

K.-L. Kratz, J. Pereira, O. Arndt, T. Berg, S. Henrich, R. Kessler, P. Mantica, K. Minamimoto, F. Montes, A. Ostrowski, B. Pfeiffer, H. Schatz, F. Schertz, A. Stolz, W. Walters
New "magic numbers" in A ~ 100 r-process nuclei

Leipzig: 5. Workshop des Verbundprojektes "Migration von Actiniden im System Ton, Huminstoff, Aquifer, 04.-05.10.2005

S. Amayri, A. Jermolajev, T.Ye. Reich, T. Reich
Sorption von Np(V) an Kaolinit unter umweltrelevanten Bedingungen

T. Reich, J. Drebert, A. Krepelova, S. Sachs
XPS-Messungen am System Kaolinit/Huminsäure

Mainz: DPhG-Jahrestagung 2005, 05.-08.10.2005

F. Rösch*
Radiopharmazeutische Entwicklungen zur in vivo Diagnostik von ZNS-Erkrankungen

Karlsruhe: ANKA Users Meeting, 06.-07.10.2005

T. Reich*
EXAFS investigation of actinide sorption on kaolinite

Mainz: Canberra-Fachgespräch, 12.10.-14.10.2005

G. Hampel
Elementaranalysen mittels IRNAA

N. Trautmann*
Isotopenselektive Ultrapurenanalyse von langlebigen Radionukliden mit laserresonanter Ionisationsmassenspektrometrie (RIMS)

Caen, Frankreich: International Workshop on Perspectives in Nuclear Astrophysics with SPIRAL2, 17-18.10.2005

K.-L. Kratz
Nuclear-Physics Issues for r-Process Nucleosynthesis

Istanbul, Türkei: EANM'05--Annual Congress of the European Association of Nuclear Medicine, 15.-19.10.2005

R.P. Baum, A. Niesen, J. Leonhardi, R. Wortmann, D. Müller, F. Rösch
Receptor PET/CT Imaging of Neuroendocrine Tumours Using the Ga-68 Labelled, High Affinity Somatostatin Analogue DOTA-1-Nal³-octreotide (DOTA-NOC): Clinical Results in 327 Patients

Ö. Öksüz, P. Aschoff, B. Kemke, D. Rauch, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, W. G. Zoller, H. Bihl
Imaging of somatostatin-receptor expressing neuroendocrine tumours with ⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT versus ¹¹¹In-DTPA-octreotide SPECT/CT

Ö. Öksüz, P. Aschoff, B. Kemke, D. Rauch, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, W. G. Zoller, H. Bihl
⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT versus ¹⁸F-FDG-PET/CT: the flip-flop-phenomenon in the imaging of somatostatin-receptor expressing neuroendocrine tumours

Ö. Öksüz, P. Aschoff, B. Kemke, D. Rauch, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, W. G. Zoller, H. Bihl
⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT in neuroendocrine tumours: Is an additional bone scan necessary for detection of skeletal metastases?

Stuttgart: 42. Jahrestagung der Südwestdeutschen Gesellschaft für Innere Medizin, 21.-22.10.2005

M. Ö. Öksüz, W. Bohle, K. Zhernosekov, F. Rösch, H. Bihl, W.G. Zoller
Somatostatin-Rezeptor exprimierende Tumore: verbessertes Imaging mit ⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT im Vergleich zu ¹¹¹In-DTPAOC-SPECT/CT

M. Ö. Öksüz, W. Bohle, K. Zhernosekov, F. Rösch, H. Bihl, W.G. Zoller
⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT bei neuroendokrinen Tumoren: Knochenszintigramm überflüssig?

M. Ö. Öksüz, W. Bohle, K. Zhernosekov, F. Rösch, H. Bihl, W.G. Zoller
⁶⁸Ga-DOTATOC-PET/CT im Vergleich zu ¹⁸F-FDG-PET/CT: das Flip-Flop-Phänomen in der Bildgebung Somatostatin-Rezeptor exprimierender Tumore

Erlangen: 63. Sitzung des Arbeitskreises Externe Dosimetrie, 02.11.2005

G. Hampel
Neues aus dem Fachverband: Nachwuchsförderung in Deutschland und der Schweiz

Prag, Tschechische Republik: Workshop of the European Commission on Requirements for BNCT at a Nuclear Research Reactor, 11.-12.11.2005

A. Lizon Aguilar, G. Hampel, B. Wortmann
Boron Neutron Capture Therapy at the TRIGA Mainz

Wien, Österreich: International Symposium on Trends in Radiopharmaceuticals, 14.-18.11.2005

F. Rösch*
The status and potential of new radionuclide generators providing positron emitters to synthesise new targeting vectors for PET

Ekaterinburg, Russland: Institut für Mathematik und Mechanik, 15.11.2005

T.Ye. Reich*
Application of an advanced Tikhonov regularization method to the EXAFS analysis of actinide compounds

Delhi, Indien: Indo-German Workshop on recent trends in development of PET radiopharmaceuticals, 15.-17.11.2005

F. Rösch*
Processing of Ge-68/Ga-68 generators and first applications of Ga-68 labelled compounds

F. Rösch*
Radiopharmaceutical strategies to measure signal transduction in the human brain

Chicago, USA: Seminar at Department of Astronomy and Astrophysics, University of Chicago, 16.11.2005

K. Farouqi
Neutron captures and the r-process

Berlin: 40. Sitzung des Arbeitskreises Entsorgung, 18.-19.11.2005

G. Hampel
Arbeitsgruppe Rückbau im FS

G. Hampel
FS-Konzept zur Nachwuchsförderung

Essen: Seminar an der Kraftwerksschule Essen (KWS) zur Ausbildung von Reaktoroperatoren, 21.11.2005

K. Eberhardt*
Betrieb und Nutzung des Forschungsreaktors TRIGA Mainz als Neutronenquelle für Forschung und Industrie

Mainz: Zentrum für Umweltforschung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 24.11.2005

T. Reich, T. Hoffmann*
Vorstellung des DFG-Graduiertenkollegs 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklung und Anwendungen“

Mainz: GRK-Ringvorlesung WS 2005/06, 24.11.2005

F. Rösch*
Imaging the human brain in action, Part 2: Neurotransmitter ligand / receptor interaction

Illinois USA: Radiological Society of North America (RSNA), 91st Scientific Assembly and Annual Meeting, 27.11.-02.12.2005

Ö. Öksüz, P. Aschoff, K. Zhernosekov, F. Rösch, W. G. Zoller, H. Bihl
A flip-flop-phenomenon in the molecular imaging of somatostatin-receptor expressing neuroendocrine tumors: Ga-68-DOTATOC-PET/CT versus F-18-FDG-PET/CT

Ö. Öksüz, P. Aschoff, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, H. Bihl
Imaging of somatostatin-receptor expressing neuroendocrine tumors: comparison of Ga-68-DOTATOC-PET/CT and In-111-DTPA-octreotide SPECT/CT

Ö. Öksüz, P. Aschoff, K. Zhernosekov, M. Jennewein, F. Rösch, W. G. Zoller
Comparison of Ga-68-DOTATOC-PET/CT and bone scintigraphy in the evaluation of bone metastases of neuroendocrine tumors

Mainz: 6. Mainzer Symposium, Funktionelle Kernspintomographie, 02.12.2005

F. Rösch*
Zelluläre PET- und MRT-Bildgebung mit funktionalisierten Eisenpartikeln

Chemnitz: 18. Stöckhardt-Kolloquium der TU Chemnitz, 15.12.2005

T. Reich*
Speziation von Actiniden in umweltrelevanten Systemen

F. Rösch*
In vivo veritas: Radioaktiv markierte Moleküle für die Hirnforschung, die Tumordiagnostik und die Tumorthherapie

Tennessee, U.S.: Transuranic Research Institute, Oak Ridge National Laboratory, 2005

S. Bürger
Speciation and isotope selective trace analysis
of plutonium for environmental studies

Braunschweig: Fachbereich Radioaktivität,
Physikalische-Technische Bundesanstalt, 2005

S. Bürger
Nukleare Forensik und Endlagerung

Vorträge
im Seminar für Kern- und Radiochemie und
im Seminar über aktuelle Themen aus Kosmochemie und Astrophysik*

*Gemeinsames Seminar mit
U. Ott, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut)
und G. Münzenberg, Institut für Physik, Mainz

S. Baeßler (Univ. Mainz)
Teilchenphysik mit Neutronen am TRIGA Mainz

T. Beers (MSU, USA)
Old Metal-Poor Stars: Observations and Implications for Nuclear Astrophysics

P. Bernhard (Univ. Mainz)
Den Seltenen Erden auf der Spur – Elementanalyse von Meteoritenkörnern mit dem NanoESCA

B. Bodiselitsch (Univ. Wien)
Liefere Edelgas- und Deuteriumdaten von Marsmeteoriten den Beweis für einen großen kometaren Impakt auf dem Mars vor ca. 1300 bis 300 Millionen Jahren?

V. Brendler (Forschungszentrum Rossendorf)
Mechanistische Sorptionskonzepte zur Modellierung der Migration von Radionukliden

M.A. Denecke (INE – FZ Karlsruhe)
Actinide Speciation at INE Using Synchrotron Radiation

J. Dobaczewski (Univ. Warschau)
Mean-field description of states and excitations in exotic nuclei

J. Dudek (Institut des Recherches Subatomique, Univ. Strasbourg)
Nuclei with Tetrahedral and Octahedral Symmetries and their Unusual Rotational Properties

Ü. Ersöz (Univ. Mainz)
Hydrolyse, Kolloid-Bildung und Löslichkeit des Np(IV)

T. Faestermann (TU München)
Properties of the Heaviest Nuclei in the rp-Process

F. Feist (Univ. Mainz)
Schnelle elektrochemische Trennung von Radionukliden

H. Franberg (Paul-Scherrer-Institut und CERN)
Surface chemistry investigation with PET

A. El Goresy (BGZ, Bayreuth)
Time scales of dynamic events on chondritic asteroids deduced from quantification of experimentally determined growth rates of high-pressure polymorphs

T. Häger (Univ. Mainz)
Farbwechselwirkungen von Spurenelementen im Korund

P.R. Heck (ETH Zürich)
Presolar He and Ne in single SiC grains from Murchison and Murray Meteorites

G. Herrmann (Univ. Mainz)
Ein Jahrhundert Kern- und Radiochemie – von Marie Curie bis zu den superschweren Elementen

N. Hüvel / M. Schreckenberger (Univ. Mainz)
Positronen-Emissions-Tomographie in der Diagnostik von Hirntumoren

G. Jordan (Univ. Bochum)
Reaktionen an Mineraloberflächen im Nano-skalierten Bild

O. Kiselev (Univ. Mainz / GSI Darmstadt)
Proton elastic and quasielastic scattering – successful tool to investigate exotic nuclei

M. Kölzer (Univ. Mainz)
Iodkatalysierte ¹⁸F-Fluorethylierungen mit 2-[¹⁸F]Fluorethyltosylat

L. Köpke (Univ. Mainz)
Neutrinos aus dem All

U. Köster (CERN, Genf)
ISOLDE Target- und Ionenquellen-Chemie

K.-H. Langanke (TU Darmstadt, GSI)
Kernstruktur und Supernova

B. Leibundgut (ESO, Garching)
Supernova cosmology: the quest to measure the equation of state of dark energy?

P. Lemmen (Inst. für Organische Chemie und Biochemie, TU München)

Bor-Neutronen-Einfangtherapie von Tumoren - Projekt - Historie - Probleme

L. Müller (Univ. Mainz)

Die zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie in der Actiniden-Spurenanalytik

D. Nakashima (MPI für Chemie)

T. Griesel (Univ. Mainz)

Isomers along the rp-process path and first experiments Noble gas study of the Dhofer O18 howardite

V.I. Nefedov (IONCH, Moskau)

Besonderheiten des Periodensystems für die superschweren Elemente

H. Nitsche (University of California at Berkeley)

Umweltbezogene Actinidenchemie – ein Paradigma für interdisziplinäre Grundlagenforschung

M.K. Pavicevic (Univ. Salzburg)

Das geochemische Sonnenneutrinoexperiment LOREX – neueste Ergebnisse

F. Podosek (Washington University, St. Louis)

Nitrogen on the Moon, magnetism on Earth

W. Rösler (Univ. Tübingen)

Carbonaceous Spherules in Soils and the Wondrous World of Carbon

H. Simon (GSI, Darmstadt)

Dripline nuclei: properties, means and tools

C. Sneden (Univ. of Texas)

The Remarkable Chemical Compositions of Blue Metal-Poor Stars

C. Stirling (ETH Zürich)

The Early Solar System: Constraints from the Cm-U Chronometer

S. Theisinger (KCII Praktikum)

Synthese von DMFP-analogen Benzamidsystemen

R.-D. Treede (Univ. Mainz)

¹⁸F-Diprenorphin-PET zur Untersuchung von Opiatrezeptoren im nozizeptiven System

I. Tsekhanovitch (ILL, Grenoble)

Nuclear physics at the ILL mass separator

S. Verchovsky (Open University, Milton Keynes)

Presolar diamonds from AGB and other stars

J.I. Yun (INE FZ Karlsruhe)

Interaction of An(IV) with Ln(III)/An(III): Colloid formation and stabilisation

**Beiträge der Dozenten des Instituts zu den Lehrveranstaltungen des Fachbereichs Chemie
und Pharmazie (SS 05 und WS 05/06)
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	J.V. Kratz
Kernreaktionen	J.V. Kratz
Radiopharmazeutische Chemie	F. Rösch
Einführung in die Röntgenabsorptions- und Photoelektronen- Spektroskopie von Actiniden	T. Reich
Einführung in die Astrophysik	K.-L. Kratz
Radioaktive Ionenstrahlen in (astro-) physikalischer Anwendung	K.-L. Kratz
Laserspektroskopie, Fallen und ihre Anwendungen	W. Nörtershäuser K. Blaum
Moderne instrumentelle Verfahren zur Partikelanalytik	N. Erdmann Th. Hoffmann J. Warnke
Einführung in die Kosmochemie II + III	U. Ott
Modul Kernchemie I	J.V. Kratz, F. Rösch, T. Reich, K.-L. Kratz, W. Nörtershäuser, G. Hampel, H. Keller K. Eberhardt, M. Piel N. Erdmann
Modul Kernchemie II	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz 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 K.-L. Kratz W. Nörtershäuser

Seminar für Kern- und Radiochemie	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz W. Nörtershäuser
Seminar über aktuelle Themen aus der Kosmochemie und Astrophysik	K.-L. Kratz U. Ott
Kernchemisches Praktikum I (63 Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz
Kernchemisches Praktikum II (Teilnehmer)	J.V. Kratz F. Rösch T. Reich K.-L. Kratz
Grundkurs im Strahlenschutz zum Erwerb der Fachkunde nach § 29 Strahlenschutzverordnung (15 Teilnehmer)	H. Keller J.V. Kratz F. Rösch N. Trautmann sowie weitere Referenten
Kurs Fachkunde im Strahlenschutz für Lehramtskandidaten der Chemie und Physik (unter Mitwirkung des Ministeriums für Umwelt und Forsten, Mainz) (32 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt H. Keller sowie weitere Referenten
Reaktorpraktikum (24 Teilnehmer)	G. Hampel K. Eberhardt N. Trautmann H. Keller
Internationaler Studienaustausch (3 Teilnehmer)	F. Rösch M. Piel J. Fowler Y.-S. Ding
Mitwirkung an Diplomprüfungen, in denen Kernchemie als viertes Fach gewählt wurde: 21 Prüfungen	
Mitwirkung an Promotionen, in denen Kernchemie als Haupt- oder Nebenfach gewählt wurde: 11 Prüfungen	

Lehrveranstaltungen in Chemie:

Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen I (mit Übungen)	T. Reich
Vorlesung Chemie für Physiker, Geologen und Mineralogen II (mit Übungen)	T. Reich
Allgemeines anorganisch-chemisches Praktikum für Geologen und Mineralogen (25 Teilnehmer)	T. Reich sowie weitere Assistenten
Allgemeines anorganisch-chemisches Praktikum für Physiker und Meteorologen (5 Teilnehmer)	K.-L. Kratz sowie weitere Assistenten
Vordiplom in Physik (Fach: Chemie):	43 Prüfungen
Vordiplom in Geologie-Paläontologie (Fach: Chemie):	8 Prüfungen
Vordiplom in Mineralogie (Fach: Chemie):	3 Prüfungen
Vordiplom in Geographie	2 Prüfungen