

4.5 Meßbedingungen und Durchführung der TRF-Analysen

Die Anregungsbedingungen für die quantitative Analyse der Gewebeproben mit Hilfe des TRF-Spektrometers „EXTRA II“ sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Die Einstellung der Stromstärke und die Wahl der Filter erfolgte so, daß die Zählrate etwa 10.000 counts/s betrug (was einer Photonenausbeute von etwa 55% entspricht). Die absolute Totzeit² von Si(Li)-Detektoren für TRF-Systeme liegt bei einigen μs . Die Korrektur der Totzeit erfolgt im TRF-Spektrometer „EXTRA II“ automatisch durch eine entsprechende Verlängerung der eingestellten Meßzeit.

Während der Messungen wurde der einmal eingesetzte Filter nicht mehr gewechselt, sondern zur Einstellung der Totzeit nur die Stromstärke variiert. Hierbei zeigte sich bei der Analyse der aufgeschlossenen Gewebeproben eine Streuung der Primärstrahlung durch Unebenheiten der auf den SiO_2 -Trägern aufpipettierten Proben, was zu einer leichten Verminderung der Strahlungsausbeute führte.

Tabelle 4.5: Anregungsbedingungen für die quantitative Analyse der Gewebeproben mit Hilfe des TRFS „EXTRA II“

Primärstrahlung	Röhrenspannung (kV)	Stromstärke (mA)	Verwendetes Filter	Kanalbreite (eV/Kanal)	FLS-Standard	Meßzeit (s)
Mo-K $_{\alpha}$	48	5 - 38 ^a	50 μm Mo	20	Fe-K $_{\alpha}$	300
W _{Brems}	50	5 - 38 ^a	100 μm Ni	40	Mo-K $_{\alpha}$	300

^avariabel (zur Einstellung der Totzeit von ca. 45%)

^avariabel (zur Einstellung der Totzeit von ca. 45%)

²Die Totzeit ist jenes Zeitintervall, in dem der Detektor aufgrund der Regeneration nicht auf eintreffende Röntgenquanten reagieren kann.

4.5.1 Analyisierte Elemente

Wie zu Beginn dieses Kapitels (unter 4.1) beschrieben, können mit Hilfe des TRF-Spektrometers „EXTRA II“ bis zu 25 Elemente simultan bestimmt werden. Die Auswahl der in den Humangewebeproben analysierten Elemente wurde dabei so vorgenommen, daß die Liste möglichst die für die biochemischen Vorgänge wichtigen und als z.T. toxisch wirkenden (und mit der TRFA erfaßbaren) Elemente enthielt.

Mit Hilfe der Anregung durch die Molybdänröntgenröhre konnten die Elemente P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr und Zr quantitativ bestimmt werden. Yttrium wurde als interner Standard verwendet. Aus den bereits in Kap. 4.4.2 (S. 45) beschriebenen Gründen der Elementverflüchtigung während des Hochdruckaufschlusses werden die Elemente Cl und Br von der weiteren Betrachtung ausgeschlossen. Trotz der in Kap. 4.4.2 beschriebenen relativ schlechten Wiederfindungsraten der Elemente Phosphor und Kalium werden diese Elemente für die weiteren Untersuchungen berücksichtigt. Für einen Vergleich der Elementgehalte sind die Wiederfindungsraten nicht ausschlaggebend, weil nur die Gehalte in normalem gegenüber malignem Gewebe ermittelt werden³.

Auf eine Bestimmung des in der Umweltanalytik wichtigen Elementes Blei wurde verzichtet, da die analysierten Bleikonzentrationen bei Analyse der Gewebeproben P1 - P8 sehr gering waren und in fast allen Fällen unterhalb der Nachweisgrenze⁴ des TRFS lagen.

Durch Anregung mit der Wolfram-Bremsstrahlung konnten die Elemente Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, I und Ba gemessen werden. Hierzu wurde Tellur als interner Standard verwendet. In fast allen analysierten Probenlösungen (P 9 - P 26) liegen die Gehalte der Elemente Nb, Rh, Pd, Ag und In unterhalb der Nachweisgrenze der Bestimmungsmethode, weswegen sie von einer weiteren Betrachtung ausgeschlossen wurden.

³Dieser Aussage liegt der Sachverhalt zugrunde, daß die Wiederfindungsraten der untersuchten Elemente konstant waren.

⁴Die Nachweisgrenze für das Element Pb bei Anregung mit einer Wolfram-Röntgenröhre beträgt in wäßrigen Lösungen etwa 30 pg absolut. Für die Analyse matrixbelasteter Flüssigkeiten (wie Gewebeproben), für die ein Aufschluß erforderlich ist, liegen die Nachweisgrenzen höher (0,5 - 5 µg/g) [49].