

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Quantitative Analyse humaner Gewebeproben mittels TRF-Spektrometrie

Zum qualitativen Nachweis der Gehalte an Spurenelementen biologischer Proben werden nach Aufnahme des Röntgenspektrums zunächst die Nettointensitäten der einzelnen Peaks mittels der integrierten Software ausgewertet. Die Zuordnung der gemessenen Signale zu den Elementlinien erfolgt automatisch durch Vergleich mit den gespeicherten Elementprofilen. Dabei gilt ein Element nur dann als nachgewiesen, wenn die beiden stärksten Nachweislinien identifiziert sind und ihre Intensitätsverhältnisse ungefähr mit dem Sollwert übereinstimmen.

Für die quantitative Analyse besteht zwischen den Nettointensitäten und den Elementgehalten bei dünnen Probenschichten eine lineare Beziehung gemäß [49]:

$$N_j = S_j \cdot d \cdot N_a \cdot c_j \quad (5.1)$$

- mit:
- $N_j$  = Nettointensität des Analyselements j
  - $S_j$  = relative Empfindlichkeit des Analyselements j
  - $c_j$  = Gehalt des Analyselements j
  - $d$  = Schichtdicke
  - $N_a$  = Intensität der Primärstrahlung

Die relativen Empfindlichkeiten der Elemente, die unabhängig von der Probenmatrix sind, werden bei der Kalibration des TRF-Spektrometers „EXTRA II“ mit Hilfe wäßriger Standardlösungen bestimmt. Sie sind matrixunabhängig [68]. Hierzu werden Mischungen von Standardlösungen mit definierten Gehalten  $c_j$  einiger Elemente  $j$  angesetzt, jeweils 10  $\mu\text{L}$  auf einen sauberen Quarzglasprobenträger pipettiert, getrocknet und vermessen.

In Bezug auf ein willkürlich vorgegebenes Referenzelement  $r$  werden die Empfindlichkeiten  $S_j$  wie folgt bestimmt:

$$\frac{S_j}{S_r} = \frac{N_j/c_j}{N_r/c_r} \quad (5.2)$$

mit:  $S$  = Empfindlichkeit  
 $N$  = Nettointensität  
 $c$  = Gehalt  
 $j$  = Element  
 $r$  = Referenzelement

$S_r$  ist als Bezugswert beliebig festzusetzen, z.B.  $S_r = 1$ . Zur genauen Bestimmung der Empfindlichkeiten arbeitet man mit relativ hohen Gehalten (bis 10  $\mu\text{g/mL}$ ) und entsprechend hohen Intensitäten.

Die Konzentration  $c_x$  eines zu bestimmenden Elements errechnet sich durch Bezug auf den Peak eines Elementes bekannter Konzentration, dem sogenannten „Internen Standard“, nach Gleichung 5.3:

$$\frac{c_x}{c_i} = \frac{N_x/S_x}{N_i/S_i} \quad (5.3)$$

mit:  $c_x$  = Konzentration des Analyseelementes  $x$   
 $c_i$  = Konzentration des Standardelementes  $i$   
 $N$  = Nettointensität  
 $S$  = Empfindlichkeit

Als Interner Standard ist ein Element zu wählen, welches vorab nicht in der Probe nachgewiesen wurde.

### 5.1.1 GRUBBS-BECK-Ausreißertest

Nach Analyse der Gewebeaufschlüsse mittels TRFA werden die ermittelten Gehalte vor der Mittelwertbildung mit Hilfe des GRUBBS-BECK-Tests [113] auf Ausreißer überprüft. Hierzu wird nach Gleichung 5.4 eine den vermeintlichen Ausreißer  $x_a$  enthaltende Prüfgröße  $PG$  mit einer von der Zahl der vorliegenden Parallelmessungen  $n$  und der gewünschten statistischen Sicherheit  $P$  abhängenden Größe  $r$  verglichen:

$$PG = \frac{|x_a - \bar{x}|}{s} \geq r(n, P) \quad (5.4)$$

mit:  $PG$  = Prüfgröße  
 $x_a$  = ausreißerverdächtiger Wert  
 $\bar{x}$  = Mittelwert aus den Einzelwerten  $x_i$   
 $s$  = Schätzwert der Standardabweichung  
 $n$  = Anzahl der Parallelmessungen  
 $P$  = gewünschte statistische Sicherheit

Je nach gewählter statistischer Sicherheit können *wahrscheinliche* ( $P = 95\%$ ) oder *signifikante* ( $P = 99\%$ ) Ausreißer erkannt und von der untersuchten Datenmenge ausgeschlossen werden. Der der gewählten statistischen Sicherheit und der Anzahl der Parallelmessungen entsprechende Vergleichswert  $r$  ist einer Statistiktable zu entnehmen [113]. Beim GRUBBS-BECK-Test werden die ausreißerverdächtigen Werte zur Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichung berücksichtigt.