

KFK-19

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

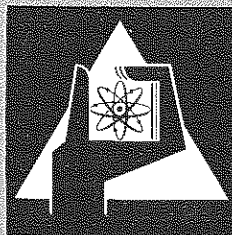
FEBRUAR 1960

KFK 19

INSTITUT FÜR STRAHLENBIOLOGIE

EIN DOPPELHOHLRAUM
FÜR PRÄZISIONSMESSUNGEN DER KONZENTRATION
FREIER RADIKALE

VON W. KOHNLEIN UND ADOLF MÜLLER



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Ein Doppelhohlraum für Präzisionsmessungen der Konzentration freier Radikale

Von W. KÖHNLEIN und A. MÜLLER

Institut für Strahlenbiologie am Kernforschungszentrum
Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 15 b, 138-139 [1960]; eingeg. am 16. Dezember 1959)

Seit der Entdeckung der universellen Bildung freier Radikale in organischem Material durch Einwirkung ionisierender Strahlen ist die Kenntnis des Energieaufwandes pro erzeugtem Radikal von großer Bedeutung für quantitative Hypothesen der Strahlenwirkung¹. Dies gilt besonders für strahlenempfindliches biologisches Material. Ein Vergleich der für ein biologisch beobachtbares Einzelergebnis im Mittel aufgewendeten Energie mit der zur Erzeugung eines Radikals benötigten, kann für Mechanismen der Strahlenwirkung, die einen Zusammenhang dieser Größen folgern lassen, entscheidende Bedeutung haben.

Bisher wurden nur wenige Messungen des Energieaufwandes pro Radikal veröffentlicht, die sich teilweise um Größenordnungen unterscheiden². Neben einer genügend genauen Kenntnis der Strahlendosis erfordern solche Arbeiten eine Messung der Konzentration freier Radikale. Die zu diesem Zweck verwendeten Methoden haben jedoch nicht die Zuverlässigkeit und Genauigkeit erreicht, die es rechtfertigen würden, die Ursache für die beobachteten großen Unterschiede nur außerhalb der Methode zu suchen.

Die methodischen Schwierigkeiten liegen vor allem darin, daß verschiedene Proben verschiedene Rückwirkungen auf das Spektrometer haben, in erster Linie auf Güte und Resonanzfrequenz des verwendeten Hohlraums und dadurch mittelbar auf den Klystronoszillator und andere Komponenten. Bei den bisher üblichen Methoden wurden unbekannte Proben mit solchen von bekannter Konzentration paramagnetischer Substanzen miteinander verglichen. Dabei konnten die erwähnten Fehlerquellen nur durch verhältnismäßig komplizierte Verfahren, wie z. B. Extrapolation, auf verschwindendes Probenvolumen berücksichtigt werden³.

Wir haben aus diesen Gründen eine neue Anordnung zur Vergleichsmessung von Konzentrationen freier Radikale entwickelt. Der wesentliche Bestandteil ist ein Hohlraum, in dem zwei Proben gleichzeitig angebracht werden können (Abb. 1). Damit die Spektren dieser beiden Proben sich nicht überlagern, sind sie räumlich getrennt, so daß die Stärke des Magnetfeldes, in dem sie sich befinden, verschieden groß gemacht werden kann. Um Fehler zu vermeiden, sind die beiden Löcherpaare zur Einführung von Proberöhrchen symmetrisch an zwei Bäuchen des Magnetfeldes im Hohlraum angebracht, der einen rechteckigen Querschnitt hat und in der Wellenform H_{105} erregt wird. Er hat also die Länge von fünf Halbwellen, und die beiden Proben befinden sich

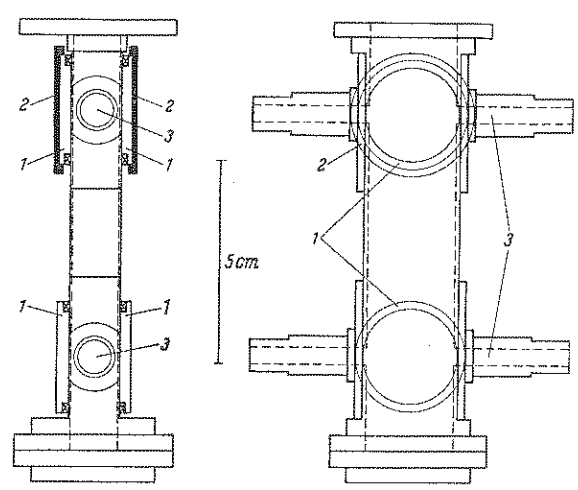


Abb. 1. Doppelhohlraum. 1. Spulenkörper mit Modulationspulen. 2. Weicheisenscheiben mit shims. 3. Bohrungen zur Einführung der Proben.

je eine halbe Wellenlänge von den Enden entfernt. Der Hohlraum arbeitet in Reflexion und ist unsymmetrisch mit einem Loch in der Mitte einer seiner Endflächen an den Energiezuführenden Wellenleiter angekoppelt. Für die Änderung des Magnetfeldes am Ort der Proben sind Zusatzspulen, die in der von Helmholtz angegebenen Anordnung auf dem Hohlleiter angebracht sind, aus Belastungsgründen nicht ausreichend. Daher wurden Scheiben aus Weicheisen am Hohlleiter angebracht, die das Feld an einer Probe verstärken. Um das Magnetfeld am Ort der Probe in einem genügend großen Bereich homogen zu halten, wurden diese Scheiben mit shims versehen. Das Profil des Magnetfeldes sowie die Größe des empfindlichen Bereichs im Hohlraum wurde mit sehr kleinen Kristallen (kleiner als 1 mm) von Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) ausgemessen und so eine genügend Homogenität des Feldes sichergestellt. Die Wir-

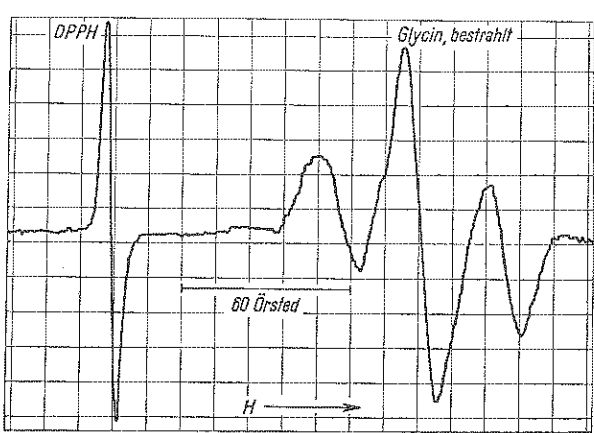


Abb. 2. Abgeleitete der paramagnetischen Resonanzspektren von DPPH und bestrahltem Glycin³, die sich gleichzeitig im Doppelhohlraum befinden.

¹ K. G. ZIMMER, Radiation Res. Suppl. 1, 521 [1959].
² A. MÜLLER u. K. G. ZIMMER, Strahlentherapie 109, 192 [1959].
³ A. EHRENBURG u. L. EHRENBURG, Ark. Fysik. 14, 133 [1958].

kung der Scheiben auf die zweite Probe ist für unsere Zwecke zu vernachlässigen. Mit der Dicke der Eisenscheiben läßt sich leicht die Stärke des Zusatzfeldes und damit der Abstand der beiden Spektren der Proben variieren.

Zur Veranschaulichung der Wirkungsweise des Doppelhohlraums haben wir ein Spektrum von DPPH neben dem der mit Röntgenstrahlen bestrahlten Aminosäure Glycin aufgenommen (Abb. 2). Die Zentren der beiden Spektren würden im gleichen Magnetfeld zusammenfallen. Zur Aufzeichnung wurde ein käufliches Mikrowellen-Spektrometer der Firma Varian Associates, Palo Alto benutzt, dessen Hohlraum durch den von uns gebauten Doppelhohlraum ersetzt wurde. Dieses Spektrometer arbeitet mit Tonfrequenz-Modulation des Magnetfeldes und schmalbandiger Verstärkung der mit dieser Frequenz modulierten Mikrowellen-Absorption. Zu dieser Modulation dienen die am Ort der Proben auf dem Doppelhohlraum angebrachten Spulen. Die Resonanzfrequenz des luftgefüllten Doppelhohlraums ist 9546 MHz. Die Polschuhe des verwendeten Magneten hatten 30 cm Durchmesser und 6,25 cm Abstand.

Um zu prüfen, wie sich eine Änderung von Güte und

Resonanzfrequenz des Doppelhohlraums durch eine zu messende Probe auf die Vergleichsproben auswirken, wurde folgendes Experiment gemacht: Zwei ungefähr gleiche Proben von DPPH wurden verglichen. Dann wurde einer dieser Proben etwas Wasser hinzugefügt, jedoch ohne es mit dem DPPH in Berührung kommen zu lassen. Dadurch wurde nicht nur das Signal von dieser Probe, sondern auch das von der Vergleichsprobe herührende, in gleichem Maße verkleinert. Wenn diese beiden Proben wie bei den früheren Methoden nacheinander verglichen worden wären, hätte die durch das Wasser hervorgerufene Veränderung der Spektren eine Änderung der Zahl der Radikale vorgetäuscht, während diese Änderung im Doppelhohlraum durch ihre Wirkung auf die Vergleichsprobe automatisch berücksichtigt wird. Es folgt also, daß neben praktischen Vorteilen die beschriebene Methode gegenüber älteren den prinzipiellen Vorzug hat, daß sie gestattet, Proben mit merklicher Absorption, insbesondere auch wasserhaltige exakt miteinander zu vergleichen.

* A. EHRENBURG, L. EHRENBURG u. K. G. ZIMMER, Acta chem. scand. 11, 199 [1957].