

Subst. C = Periplogenin. Aus An-Ae farblose Nadeln, Smp. 235–237°, $[\alpha]_D^{25} = +27,6^\circ \pm 2,5^\circ$ ($c = 0,9$ in Me). Mischprobe mit authentischem Periplogenin (Smp. 232–236°) ohne Depression. Die Laufstrecken im Pchr (System Be-Chf-(7:5)/Fmd) und die Farbreaktionen mit 84-proz. H_2SO_4 waren identisch.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der Zweigrinde von *Pentopetia androsaemifolia* DECNE. (*Asclepiadaceae*) wurden, z. T. nach fermentativem Abbau der enthaltenen Polyglucoside, durch Anwendung chromatographischer Methoden die beiden Cardenolid-Glykoside Periplocymarin und Cymarin, sowie die zwei Genine Digitoxigenin und Periplogenin in krist. Form isoliert. Ein weiteres, in geringer Menge als amorphes Konzentrat isoliertes Glykosid enthält vermutlich 2-Desoxy-L-fucose an Digitoxigenin gebunden.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

91. Macro- et microdosage de traces de cobalt

V¹). Analyse d'un acier 18/8 par activation aux neutrons thermiques

par D. Monnier, W. Haerdi et J. Vogel

(17 II 60)

L'analyse par activation aux neutrons a pris un rapide développement depuis quelques années, particulièrement dans les centres possédant une pile atomique ou dans les laboratoires en relation avec eux. Elle présente l'avantage, pour plusieurs éléments, d'une grande sensibilité, d'une bonne précision lorsqu'il s'agit de traces, et souvent d'une grande rapidité lorsqu'il est possible de réduire le nombre de séparations nécessaires. La détermination s'effectue parfois sans recours à d'autres opérations que la mise en solution, et dans certains cas celle-ci n'est même plus nécessaire.

Lorsque c'est possible, on effectue de préférence la mesure des radiations γ , plus pénétrantes et monochromatiques, au moyen du spectromètre γ . On obtient des spectres sur lesquels on peut mesurer une radiation d'énergie déterminée, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement la spécificité de la méthode. Parmi les très nombreux travaux publiés à ce sujet, nous n'en signalerons qu'un petit nombre à titre documentaire²).

Le cobalt, étant donné la longue période de son isotope 60, n'est pas un élément qui se prête particulièrement bien à une telle détermination. Pourtant, il nous a

¹) Helv. 42, 1672, 1846, 2334 (1959); 43, 217 (1960).

²) R. E. CONNALLY & M. B. LEBOEUF, Anal. Chemistry 25, 1095 (1953). – M. BERGER & J. DOGGETT, J. Research. Bur. Standards 56, 355 (1956). – R. L. HAETH & F. SCHROEDER, Quantitative Techniques of Scintillation Spectrometry as Applied to Calibration of Standard Source, Idaho Operations Office IDO-16149, 1st Revision (1957). – R. L. HEATH, Scintillation spectrometry gamma rays spectrum catalogue, Idaho Operations Office IDO 16408 (1957). – L. D. McISAAC, Naval radiological Defense laboratory, Tech. rept. USNRDL-72 (1956). – D. F. COVELL, Analyt. Chemistry 31, 1785 (1959). – J. H. YOE & H. J. KOCH, Trace Analysis, p. 413 (1957). – O. B. COOK & S. K. HAYNES, Physic. Review 86, 190 (1952). – W. H. JORDAN, Annual Review of Nuclear science, Vol. I, Stanford, Calif., Annual Inc. (1952).

semblé intéressant d'en faire le dosage dans un acier 18/8 par la méthode d'activation, car cela nous a permis d'étudier les possibilités d'une telle méthode dans un cas qui n'est pas particulièrement favorable et de mettre au point un processus de dosage d'un produit quelque peu complexe, exigeant des séparations chimiques puisque outre le cobalt, s'activent entre autres, le chrome, le nickel et le fer, et qu'il y a superposition partielle des spectres γ respectifs. Cette étude a permis du même coup d'évaluer la précision des comptages et des diverses mesures effectuées sur les spectres. D'autre part, comme nous avons déjà mis au point une méthode spectrophotométrique et une méthode polarographique de dosage du cobalt dans les aciers 18/8, il était intéressant de comparer ces méthodes à celle d'activation pour se faire une idée des avantages de chacune d'elles, tant en ce qui concerne la précision que la rapidité.

1. Appareillage – Etalons. – Pour la mesure de l'activité totale: compteur à scintillation équipé d'un cristal creux (NaI (Tl)) SPG-3 Tracerlab, «1000» scaler, P-20 B.

Pour la détermination des spectres gamma: Spectromètre γ SAIP, compteur à scintillation comprenant un cristal plat, hauteur 5 cm, diamètre 5 cm, type D. 16, Quartz et Silice, monté sur un photomultiplicateur DUMONT.

Colonne échangeuse d'ions: résine Dowex 1-X8; hauteur active 12 cm, diamètre 6 cm.

Tous les spectres γ ont été obtenus à partir de 4 ml de solution contenus dans une capsule cylindrique de 18 mm de hauteur et 22 mm de diamètre.

Etalons: 1 ml de solution de ^{60}Co , étalonnée à Harwell, Isotope Division, Atomic Energy Research Establishment (AERE). Activité le 3. 1. 59: 0,00943₆ μc . Activité calculée au 2. 12. 59: 0,0083₆ μc . Au compteur Tracerlab, cet étalon donne 7961 cpm.

1 ml d'une solution de ^{60}Co de la même provenance que l'étalon décrit ci-dessus, d'une activité spécifique de $\sim 1 \mu\text{c}/0,14 \mu\text{g}$ de Co (le 2. 3. 59) donne, dans les mêmes conditions de mesure que l'étalon, au compteur Tracerlab: 8513 cpm le 2. 12. 59; elle a donc une activité de 0,00894₆ $\mu\text{c}/\text{ml}$. Cette solution nous servira d'étalon (secondaire) dans toutes les déterminations ultérieures.

Signalons encore qu'une série d'essais préliminaires ont été effectués avec la pile atomique de l'Institut de Physique de notre Université, ce qui a permis de mettre au point nos divers appareils; malheureusement, étant donné sa faible puissance, nous n'avons pu l'utiliser pour le dosage du cobalt. C'est donc à la RÉACTEUR S.A. à Würenlingen que nous nous sommes adressés pour les activations de l'acier.

2. Composition de l'acier 18/8. – Fer 72%, chrome 18%, nickel 8%, manganèse < 2%, Mo < 2%, silicium 0,5%, carbone 0,3% et cobalt 0,045%. – Les valeurs données pour le fer et le chrome sont approximatives, celles du nickel et du cobalt ont été déterminées dans nos laboratoires.

3. Formules utilisées. – *Formule d'activation.* Pour les calculs, nous avons pris les formules suivants:

$$A_0 = \frac{p \cdot 0,602 \cdot \varepsilon \cdot \varphi \left(1 - e^{-\frac{0,693 \cdot t}{T}} \right)}{M} \quad (1)$$

- dont: A_0 est l'activité en cps
 M la masse atomique de l'élément à irradier
 T la période de l'isotope radioactif formé
 t le temps d'activation exprimé dans la même unité que T
 σ la section efficace en barns (1 barn = 10^{-24} cm²)
 Θ la fraction isotopique
 ε le produit de la section efficace par la fraction isotopique ($\sigma \cdot \Theta$), est donné dans les catalogues des fournisseurs d'isotopes radioactifs
 φ est le flux de neutron par cm² et par s
 p poids de l'élément à irradier en g

Lorsque $t \ll T/5$, la formule 1 se simplifie et devient:

$$A_0 = \frac{p \cdot 0,602 \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot 0,693 \cdot t}{M \cdot T} \quad (2)$$

Pour $t = T/5$ l'erreur est de 6%.

Formule de décroissance. L'activité A (cps) de l'isotope radioactif au temps t' après la fin de l'activation est donnée par l'expression

$$A = A_0 \cdot e^{-0,693 \frac{t'}{T}} \quad (3)$$

$$\log \frac{A_0}{A} = 0,30103 \frac{t'}{T} \quad (4)$$

Pour avoir les activités A_0 et A en microcuries (μc), on divise par $3,7 \cdot 10^4$.

4. Activation de l'acier 18/8. Le tableau I donne le schéma des principales activations qui se manifestent au cours de cette irradiation et les désintégrations qui en résultent (émetteurs γ).

Les valeurs de A_0 ont été calculées au moyen de la formule (2), les valeurs de A , par la formule (4). On constate que le ^{58}Ni donné par irradiation du ^{58}Co . La quantité formée est évidemment extrêmement faible en ce qui concerne la masse, par conséquent elle est négligeable du point de vue chimique; il n'en est pas de même pour l'activité, puisque dans cette masse chaque atome est radioactif. Il faudra donc tenir compte de ce rayonnement au cours de la détermination. Il est bien évident que ces deux isotopes du cobalt (le 58 et le 60) ayant les mêmes propriétés chimiques, il ne sera pas possible de les séparer; par contre, leurs spectres γ seront différents (voir page 680), ce qui permettra de les distinguer et de les doser en présence l'un de l'autre.

5. Dosage du cobalt dans des solutions ne renfermant que cet élément. –

a) Précision de la méthode par activation. Avant de faire le dosage de traces de cobalt dans un acier 18/8, nous avons mis au point la méthode de détermination sur des solutions de radiocobalt 60, provenant de l'AERE (voir p. 676). Il nous a été possible, du même coup, de fixer les conditions de travail et d'évaluer les erreurs d'appareillage en fonction de la vitesse d'exploration du spectromètre γ , des dimensions de la bande et des sensibilités.

Dans un prochain mémoire, nous donnerons les détails concernant l'étude systématique de cet appareil. Nous nous contenterons dans cet article de présenter les principales conclusions auxquelles nous sommes arrivés:

1. La reproductibilité des spectres, pour ce qui est des intensités des radiations, est satisfaisante. L'erreur d'appareil se situe entre 1 et 5%, elle est de 7% au maximum si l'on enlève puis remet l'échantillon dans le compteur. L'erreur standard est, selon les conditions, de 3 à 5%. A remarquer que pour les grandes sensibilités, l'inertie du dispositif d'enregistrement fait que la hauteur des pics varie beaucoup quand on passe d'une vitesse de balayage à l'autre. Si, par contre, cette vitesse est suffisamment réduite, on n'observe pas cette anomalie.

2. La reproductibilité des spectres est moins satisfaisante en ce qui concerne l'axe des énergies (MeV); la position d'un pic peut varier d'un spectre à l'autre de $\pm 0,018$ MeV, même si on ne fait qu'éteindre et réenclencher l'appareil. Cette position du pic dépend, entre autres, de la température interne de l'appareil et de la stabilité du réseau.

3. Pour les déterminations quantitatives de l'activité γ , on peut procéder soit par la mesure de la hauteur des pics caractéristiques, soit par celle de leur surface, cette dernière au moyen d'un planimètre (Aristo N° 1130L) ou par découpage du pic et pesée. On peut encore mesurer l'activité en fixant une certaine bande de potentiel et en effectuant le comptage de l'activité dans cette bande au moyen d'une échelle décadique.

Tableau I. *Emetteurs gamma formés lors de l'irradiation d'un acier 18/8*

	Réactions	Energies γ (MeV)	Produits de désintégration	Période
périodes longues	$^{59}_{27}\text{Co} (n,\gamma) \rightarrow ^{60}_{27}\text{Co}^*$	1,33 (100%) 1,17 (100%)	$^{60}_{28}\text{Ni}$	1924 j
périodes moyennes	$^{58}_{26}\text{Fe} (n,\gamma) \rightarrow ^{59}_{26}\text{Fe}^*$	1,29 (46%) 1,10 (56%) 0,19 (2,5%)	$^{59}_{27}\text{Co}$	45 j
	$^{50}_{24}\text{Cr} (n,\gamma) \rightarrow ^{51}_{24}\text{Cr}^*$	0,31 (8%)	$^{51}_{23}\text{V}$	27,8 j
	$^{58}_{28}\text{Ni} (n,p) \rightarrow ^{58}_{27}\text{Co}^*$	1,62 (0,5%) 0,81 (101%)	$^{58}_{26}\text{Fe}$	71 j
périodes courtes	$^{64}_{28}\text{Ni} (n,\gamma) \rightarrow ^{65}_{28}\text{Ni}^*$	0,37 ($\sim 5\%$) 1,12 } (40%) 1,49 }	$^{65}_{29}\text{Cu}$	2,5 h
	$^{55}_{25}\text{Mn} (n,\gamma) \rightarrow ^{56}_{25}\text{Mn}^*$	0,85 (100%) 1,81 (30%) 2,12 (15%)	$^{56}_{26}\text{Fe}$	2,5 h
	$^{30}_{14}\text{Si} (n,\gamma) \rightarrow ^{31}_{14}\text{Si}^*$	1,26 (0,07%)	$^{31}_{15}\text{P}$	2,6 h

Echantillons activés à Würenlingen

Echantillon	Date d'activation	Flux de neutrons (φ)	Durée d'activation (t)
a) 7 rondelles acier 18/8 . . .	15. 10. 59	$1,15 \cdot 10^{13}$ ($\pm 15\%$)	15 h
b) 1) $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (étalon externe support: MgO , 2) 1 rondelle acier 18/8	3. 12. 59	$1,37 \cdot 10^{13}$ ($\pm 10\%$)	13 h 29'

Tableau II. *Caractéristiques d'activation de l'acier 18/8*
Echantillon a (0,005 g)

Isotope irradié	μg	θ	ε ($\sigma \cdot \theta$)	Radio-isotope obtenu	Emission γ (MeV)	T (j)	Isotope formé	A_0 activité (μc) le 15. 10. 59	A activité (μc) 45 j après
$^{58}_{26}\text{Fe}$	3600	0,34	0,003	$^{59}_{26}\text{Fe}^*$	1,29 1,10 0,19	45	$^{59}_{27}\text{Co}$	0,350	0,175
$^{50}_{24}\text{Cr}$	900	4,3	0,58	$^{51}_{24}\text{Cr}^*$	0,32	27,8	$^{51}_{23}\text{V}$	29,374	9,596
$^{58}_{28}\text{Ni}$	400	68,0	0,0061	$^{58}_{27}\text{Co}^*$	1,62 0,81	71	$^{58}_{26}\text{Fe}$	0,0476	0,308
$^{59}_{27}\text{Co}$	2,3	100,0	36	$^{60}_{27}\text{Co}^*$	1,33 1,17	1924	$^{60}_{28}\text{Ni}$	0,0567	0,0566

b) *Sensibilité de la méthode par activation.* Une des méthodes de dosage consiste à mesurer l'activité totale d'un échantillon au compteur G.M. ou au compteur à scintillation, pendant un temps déterminé qui peut être aussi long qu'on le désire. On pourrait donc en prolongeant celui-ci augmenter indéfiniment la sensibilité de la détermination. Malheureusement, le bruit de fond limite les possibilités de la méthode. Du reste, ce processus n'est utilisable que lorsqu'on introduit dans un échantillon un isotope radioactif bien déterminé. Par contre, si l'analyse par irradiation se fait sur un échantillon donnant naissance à un mélange de radio-isotopes, il n'est plus possible de compter la totalité des radiations car, même après séparation chimique, il reste le plus souvent un certain nombre d'atomes actifs étrangers, dont l'activité se superpose à celle de l'élément à doser et rend ainsi impossible une détermination précise de celui-ci. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir recours au spectromètre γ grâce auquel on peut séparer les diverses radiations et compter seulement celles qui sont dues à l'élément à analyser. Pratiquement, on mesure soit les hauteurs, soit les surfaces des pics du cobalt 60. Mais ce mode de faire diminue évidemment la sensibilité de la méthode, puisqu'on ne détermine qu'une partie de l'activité représentée par le spectre et ceci dans un temps relativement court. Pour augmenter la sensibilité, on peut alors, comme nous le proposons ci-dessus, fixer une bande (sur un pic par exemple) et mesurer l'activité de cette bande, dans un temps aussi long qu'on le désire, avec un compteur décadique. On a ainsi l'avantage de la sélectivité et de la sensibilité, et celle-ci est plus élevée encore que celle de la méthode où l'on mesure l'activité totale de l'échantillon, car le bruit de fond est proportionnellement, pour le cobalt du moins, beaucoup moins intense.

Malheureusement, avec les spectromètres, il est très difficile, pour les raisons que nous avons données ci-dessus, de se retrouver toujours dans la même région du spectre et, au voisinage des pics, un tout petit décalage sur l'axe des MeV entraîne d'importantes variations du nombre de cps. Des études se poursuivent pour la recherche d'une plus grande reproductibilité.

La méthode qui consiste à mesurer la hauteur ou la surface des pics est suffisamment sensible pour la détermination du cobalt dans des aciers 18/8, surtout si on utilise un cristal de NaI(Tl) de dimensions suffisantes (hauteur 5 cm; $\varnothing = 5$ cm), comme nous le faisons.

Nous donnons ci-dessous les résultats d'une étude systématique de l'erreur quand on procède selon cette dernière méthode. Cette étude a été réalisée sur une solution connue de cobalt 60 dont les caractéristiques sont :

Volume: 1 ml, activité: 0,018 μ c. Quantité de cobalt 0,0028 μ g. Sensibilité de l'appareil: 10 cps pour 25 cm du papier enregistreur du spectre. Erreur (oscillation): 5%; vitesse: 1,45 cm/volt. Nous avons mesuré la hauteur et la surface des deux pics du cobalt 60 sur dix spectres. Pour l'obtention de chacun d'eux, les capsules ont été vidées puis remplies à nouveau par une même solution. Les surfaces mesurées sont comprises entre la verticale tracée au creux formé par les deux pics et deux verticales tracées de part et d'autre à +5 volts et -5 volts de la verticale passant par le creux (ou à +2 volts et -2 volts).

On peut faire aussi la mesure de la somme des deux surfaces; on obtient alors une erreur relative de 4,1% et une erreur standard de 4,6%.

Comme on le voit, il ne semble pas y avoir un grand avantage à mesurer les surfaces plutôt que les hauteurs en ce qui concerne les erreurs. Aussi toutes nos déterminations se feront-elles dans la suite de ce travail par mesure des hauteurs sur le

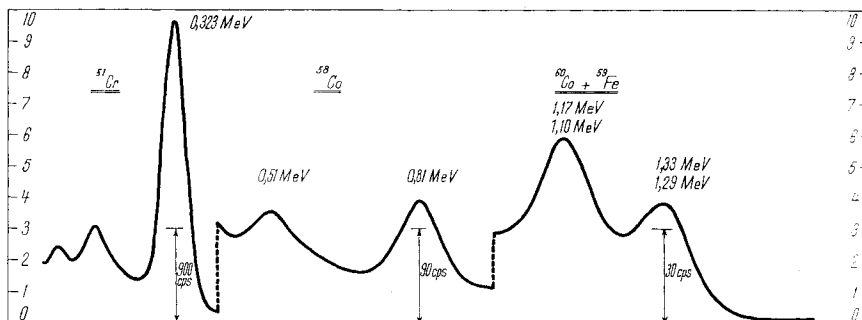
pic 1,33 MeV que nous préférons au pic 1,17 MeV bien que l'erreur soit un peu plus forte sur des solutions de cobalt pur, parce que l'énergie en est plus élevée et la position plus favorable en présence d'autres éléments actifs (par ex. ^{65}Zn).

Tableau III. Erreurs des mesures de hauteurs et de surfaces

Radiations observées	Erreurs	Hauteurs %	Surfaces (5V) Planim. %	Pesée (5V) %	Surfaces (2V) %
Pic 1,33 MeV . . .	{ erreur relative { erreur standard	6,1	9,3	8,0	9,3
		3,4	5,9	6,8	7,2
Pic 1,17 MeV . . .	{ erreur relative { erreur standard	3,4	5,7	5,2	4,3
		2,9	3,2	3,5	4,0

6. Dosage du cobalt dans un acier 18/8. – a) Principe de la séparation.

Dans un ballon jaugé de 100 ml nous avons introduit 0,481 g d'acier irradié (un des échantillons *a*, page 678) auquel il a été ajouté 15 ml d'eau régale. On place le ballon sur une plaque chauffante (120–140°) et, après mise en solution, on détruit l'acide nitrique par chauffage prolongé et par addition de HCl, en évitant l'évaporation à sec. Lorsque le dégagement de chlore a cessé (vérification au papier iodo-amidonné), on refroidit et porte le volume à 100 ml par addition de HCl 9M (solution S_0). On introduit 1 ml de cette solution dans une capsule cylindrique standard (décrite à la page 676) et porte le volume à 4 ml avec de l'eau. On détermine le spectre γ de cette solution en plaçant la capsule dans un support en aluminium surmontant le cristal de NaI de 5 cm de diamètre et de 5 cm de haut. On détermine le spectre (Sp_0) à diverses sensibilités, selon la région que l'on explore (fig. 1).

Fig. 1 (Spectre Sp_0).

Spectre γ d'une solution d'un acier $^{18}/_8$ [4,8 mg] irradié par un flux de neutrons. [$t' = 45$ j]

De l'examen du spectre obtenu, on peut conclure: 1) Que les radiations γ du fer (pics à 1,1 et 1,29 MeV) ont une énergie proche de celles du cobalt (pics à 1,17 et 1,33 MeV); ces pics se superposent, le pouvoir séparateur de l'appareil ne permet pas, pour des radiations si proches, d'obtenir des pics distincts. Donc, il n'est pas possible de déterminer directement le cobalt au moyen du spectromètre γ , sans séparation chimique préalable du fer. – 2) Que par irradiation, le nickel renfermé dans l'acier est partiellement transformé en radiocobalt 58 dont les pics d'émission γ se trouvent à 0,52 et 0,81 MeV, nettement séparés de ceux du cobalt 60. Il n'est donc pas possible de doser le cobalt contenu dans l'acier, quelle que soit la finesse des méthodes de séparations chimiques, par une détermination de l'activité totale (compteur déca-

dique ordinaire par exemple). Seul le spectromètre γ permet de séparer ces deux radiations et de compter seulement celle relative au radiocobalt 60. Ainsi, pour supprimer l'obstacle signalé sous 1, nous devons éliminer chimiquement le fer. La méthode consiste à faire passer la solution d'acier 18/8, en milieu HCl 9M, sur une résine basique; échangeur d'ions Dowex 1-X8, qui retient le fer et le cobalt. Quand au chrome et au nickel, ils traversent la colonne sans être fixés. L'élué du cobalt se fait au moyen d'une solution HCl 4M. Le fer reste sur la résine, il n'est élué que par du HCl 0,5M. Les diverses étapes de cette séparation sont suivies au compteur à scintillation.

Nous procédons comme suit: 1 ml de la solution S_0 de l'échantillon de 18/8 (milieu HCl 9 m) est prélevé, on y ajoute 10 ml de HCl 9 m et fait passer ce mélange sur la résine (dimensions actives voir page 676). On recueille l'effluent de ces 11 ml dans une capsule de pyrex; nous désignerons par S_1 cette solution de passage. La résine est alors lavée avec 20 ml de HCl 9 m que l'on recueille également et que nous désignerons par S_2 . On effectue ensuite l'élué du cobalt en faisant passer 32 ml d'une solution de HCl 4 m qu'on reçoit dans des capsules cylindriques standards, par fractions de 4 ml, soit les fractions S_3 à S_{10} . Enfin, la colonne est lavée par 10 ml de HCl 0,5 m qui élue le fer, et qui constitue la solution S_{11} . Pour déterminer le spectre γ des solutions S_1 , S_2 et S_{11} , nous les avons évaporées en présence de 1 ml de NaCl 5% comme support, afin d'éviter les phénomènes d'absorption. Le résidu est alors repris par 2 fois 2 ml d'eau bidistillée et introduit dans des capsules standards pour enregistrer le spectre, au moyen du cristal de 5/5 cm. Les spectres S_3 à S_{10} ont été pris dans les mêmes conditions, ainsi que le spectre S_0 , sans modification de volume puisqu'il est déjà de 4 ml.

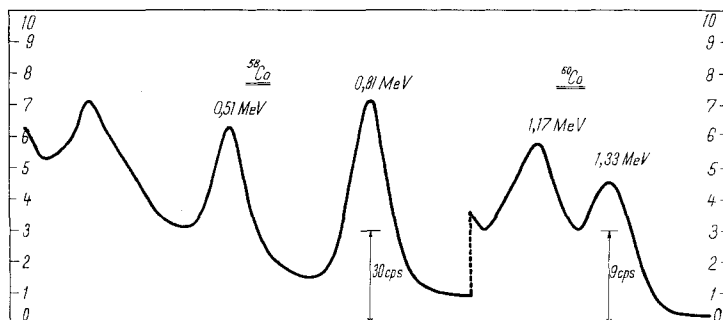


Fig. 2 (Spectre Sp_4).

Spectre γ du ^{60}Co et du ^{59}Co après séparation des autres radio-isotopes contenus dans l'acier 18/8 irradié par un flux de neutrons [$I' = 45$]

b) *Examen des spectres*: vitesse de la bande exploratrice 7,25 cm (5 volts) en 7 min.

Spectre Sp_0 : présente, comme nous l'avons signalé plus haut, les pics du fer (^{59}Fe) et du cobalt (^{60}Co) superposés, du nickel (^{58}Co) et du chrome (^{31}Cr).

Spectre Sp_1 : (correspond à la solution S_1), présente le pic du ^{31}Cr à 0,32 MeV, dont l'intensité γ est d'environ 1440 cps. On trouve un pic à 0,85 MeV dû au ^{54}Mn formé à partir du ^{54}Fe par irradiation. On ne perçoit pas les pics du ^{59}Fe , ^{60}Co et ^{58}Co .

Spectre Sp_2 : (correspondant à la solution S_2), même observation que pour Sp_1 , le ^{31}Cr est un peu moins actif tandis que le pic du ^{54}Mn est plus élevé.

Spectre Sp_3 : (début de l'élué du cobalt, 4 premiers ml), on n'observe qu'un pic de très faible activité et correspondant à des traces de chrome 31. Le cobalt est resté quantitativement sur la résine.

Spectre Sp₄: (effectué sur les 4 ml suivant de l'éluat), on distingue essentiellement les pics des isotopes 60 et 58 du cobalt, soit:

⁵⁸Co – pic 0,51 MeV, 30 cps; pic 0,81 MeV, 56 cps.

⁶⁰Co – pic 1,17 MeV, 16 cps; pic 1,33 MeV, 13 cps.

Ce spectre est reproduit dans la fig. 2.

Spectre Sp₅: identique au précédent, avec des pics environ 10 fois moins hauts.

Spectres Sp₆ à Sp₁₀: on ne décèle aucun élément radioactif, il n'y a plus de pic, même aux sensibilités les plus grandes; le cobalt est donc quantitativement renfermé dans les deux solutions S₄ et S₅ (90% dans la première et environ 10% dans la seconde).

Spectre Sp₁₁: ne renferme, comme on pouvait s'y attendre, que le spectre du fer. Quant à celui de la résine, il montre qu'après élution du fer, il reste sur celle-ci encore des traces de cet élément.

Pour un dosage du cobalt, ne sont donc intéressants que les spectres Sp₄ et Sp₅. Au moyen de ceux-ci, nous avons mis au point un processus de détermination de cet élément.

c) *Processus de détermination du cobalt au moyen des spectres γ*. On peut procéder de trois façons:

1. Par comparaison de l'activité d'un ou des deux pics, à celle d'un étalon standard de ⁶⁰Co, qui a été obtenu par une irradiation indépendante de celle de l'échantillon à analyser, étalon dont l'activité est exactement connue. L'activité due au cobalt 60 de l'échantillon est déterminée par rapport à l'étalon, et la concentration, calculée au moyen de la formule générale (2). Il est donc nécessaire, dans cette méthode, de connaître le flux de neutrons avec une précision suffisante, de même que le temps d'irradiation (*t*) et le temps qui s'est écoulé entre celle-ci et la mesure (*t'*). Le poids (*p*) du cobalt total contenu dans l'échantillon ayant servi à l'analyse est donné par l'expression suivante, tirée de la formule (2):

$$p = \frac{A_0 \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot M \cdot T}{0,6 \cdot \varphi \cdot \varepsilon \cdot 0,693 \cdot t} \quad (5)$$

*A*₀ est en μc (*t'* = 0), *p* est en μg; nous admettons que *t* ≪ *T*/5. *A*₀ est déterminé par comparaison du spectre γ de l'étalon d'activité connue, au spectre obtenu au moyen du cobalt 60 de l'échantillon irradié.

2. En comparant l'activité du cobalt 60 de l'échantillon à analyser, à l'activité d'un échantillon de quantité connue d'un sel de cobalt (étalon externe), irradiés côte à côte. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de connaître l'intensité du flux de neutrons, ni le temps d'irradiation, ni encore la date à laquelle on effectue l'analyse.

Pratiquement, on compare sur les spectres obtenus les cps correspondant aux hauteurs des pics, et par un simple rapport, on détermine la quantité de cobalt contenue dans l'échantillon à analyser.

$$p = P \cdot h_t / h_e \quad (6)$$

où *p* représente le poids en cobalt de l'échantillon à analyser, *P* le poids en cobalt de l'étalon externe, *h_t* les cps de l'activité due au ⁶⁰Co à analyser et *h_e* les cps du pic du ⁶⁰Co de l'étalon.

3. Ce processus consiste à prendre un étalon interne radioactif, c'est-à-dire un élément qui s'active au cours de l'irradiation de l'acier 18/8. On peut choisir le chrome ou le nickel renfermé dans celui-ci. La précision des résultats dépendra, entre autres,

de celle avec laquelle la concentration de l'étalon Cr ou Ni est connue. Il n'est pas nécessaire de connaître le flux de neutrons, ni le poids de l'échantillon utilisé pour l'analyse spectrométrique, ni même le temps d'irradiation si $t \ll T/5$.

d) *Application.* Nous allons appliquer ces diverses méthodes à l'analyse du cobalt dans un acier 18/8 (échantillon b2, page 678) dont la teneur en nickel a été déterminée dans nos laboratoires et trouvée égale à 8,0%. Poids de la prise: 7,58 mg. Section efficace du Co: 36 barns, poids mol.: 59. Période du ^{60}Co : 5,27 ans; période du ^{58}Co : 71 jours. Tous les spectres ont été enregistrés le 21. 1. 60, soit $t' = 49$ jours.

Après séparation (comme décrit à la page 681) nous examinons les spectres γ des fractions 2 et 3 de l'éluat (solution S_4 et S_5), renfermant la totalité du cobalt de l'échantillon. La mesure de la hauteur des pics 1,33 MeV du cobalt 60 et 0,81 MeV du cobalt 58 donnent les cps; ils sont portés dans la colonne 4 et 5 du tableau IV. Dans la colonne 1, nous avons inscrit les cps d'un étalon de ^{60}Co d'activité bien déterminée (0,0753 μc), et dans la colonne 2 nous indiquons les cps dus à une prise de sel de cobalt renfermant 3,6 μg de cobalt irradiée avec l'échantillon b².

e) *Avantages et inconvénients de chaque méthode.* Dans le tableau VI, nous avons réunis les inconvénients et les avantages dus à l'application de chacune des trois méthodes décrites.

f) *Principales causes d'erreurs inhérentes à chaque méthode.* Dans la première méthode, les erreurs peuvent provenir de la précision avec laquelle on connaît le flux de neutrons. D'autre part, deux spectres sont nécessaires, ce qui nécessite un déplacement des sources radioactives à mesurer.

Tableau IV. Cps enregistrés au spectromètre γ , provenant de diverses solutions de ^{60}Co et de ^{58}Co . Mesures faites 49 jours après l'irradiation (sauf pour l'étalon absolu)

Solutions	cps (h_s) étalon ^{60}Co 0,0753 μc	cps (h_e) 3,6 μg Co irradié	cps (h_2) ^{60}Co du 18/8 2 ^e fraction	cps (h_3) ^{60}Co du 18/8 3 ^e fraction	cps (h_2') ^{58}Co du 18/8 2 ^e fraction
valeurs obtenues pour 5 spectres de la même solution	12,2	19,5	16,4	1,8	62,0
	12,5	18,8	15,8	1,9	62,0
	13,4	19,0	16,0	1,8	63,2
	13,7	18,9	16,6	1,7	62,8
	13,7	18,8	16,9	2,2	64,0
moyenne	13,1	19,0	16,3	1,9	63,0
ramené au temps $t' = 0$	13,1	19,0	16,3	1,9	101,6 (H_2')
Co total	13,1	19,1	18,2 ($h_t = H_t$)		101,6 (H_2')

En résumé: les cps enregistrés au spectromètre γ au temps t' et provenant du ^{60}Co sont désignés par la lettre h . h_s correspond à l'étalon absolu, h_e à l'étalon interne irradié avec l'échantillon, h_2 et h_3 aux fractions 2 et 3 de l'éluat. La lettre h' indique que l'activité mesurée est celle du ^{58}Co . Quant aux H , ils ont la même signification que les h , mais leurs valeurs correspondent à une activité mesurée au temps $t' = 0$. h_t représente la somme des cps du ^{60}Co des éluats 2 et 3 (solution S_4 et S_5). – t' étant de 49 jours, nous n'avons pas de correction à apporter pour le ^{60}Co en ce qui concerne la diminution de l'activité avec le temps; pour le ^{58}Co , la correction a été faite au moyen de la formule (4) (valeur mesurée: h_2' , valeur ramenée à $t' = 0$: H_2').

Méthode 1. L'étalon ^{60}Co de 0,0753 μc donne pour le premier pic (1,33 MeV) 13,1 cps (h_s). Le ^{60}Co formé dans l'acier par irradiation présente un pic de 18,2 cps (h_t), soit une activité de 0,0105 μc . Au moyen de la formule (5) nous calculons p et obtenons 0,378 μg de cobalt total dans

la prise (7,58 mg 18/8), soit **0,050%**. Cette valeur est évidemment entachée de l'erreur due à la précision avec laquelle nous connaissons le flux, soit $\pm 10\%$.

Méthode 2. L'étalon externe de ^{60}Co (3,6 μg), irradié en même temps et dans les mêmes conditions que l'acier 18/8, présente un pic de 19 cps (h_e), le ^{60}Co de l'acier donnant un pic de 18,2 cps (h_i); la quantité de cobalt obtenue en appliquant la formule (6) est de 0,364 μg , soit **0,048%**. La précision de cette valeur dépend surtout de la détermination des cps; comme nous l'avons vu au tableau III, elle est de $\pm 5\%$ environ.

Méthode 3. Soit un échantillon renfermant $a\%$ d'un étalon interne et $x\%$ de l'élément à doser. Désignons par A_0^1 et A_0^2 les activités réelles au temps $t' = 0$ de 1% de chacun des éléments (calculées par la formule (2)). L'activité réelle totale est donc de $a \cdot A_0^1$ pour l'étalon et $x \cdot A_0^2$ pour l'élément à doser. Si S_0^1 et S_0^2 représentent l'activité de 1% de chacun de ces deux éléments, mesurée sur le spectre γ au temps $t' = 0$, on peut poser:

$$A_0^1 \cdot r' = S_0^1 \text{ et } A_0^2 \cdot r = S_0^2,$$

r' et r étant les coefficients de rendements du compteur aux deux énergies considérées. Soient maintenant H_2' et H_2 les activités mesurées sur le spectre γ ramenées au temps $t' = 0$ correspondant à la fraction 2 de l'éluat (solution S_4), nous avons:

$$a \cdot r' \cdot A_0^1 = H_2' \quad x \cdot r \cdot A_0^2 = H_2$$

et:

$$\frac{a \cdot r' \cdot A_0^1}{x \cdot r \cdot A_0^2} = \frac{a \cdot S_0^1}{x \cdot S_0^2} = \frac{H_2'}{H_2}; \quad (7)$$

nous pouvons poser:

$$r' \cdot A_0^1 / r \cdot A_0^2 = S_0^1 / S_0^2 = R. \quad (8)$$

R est une constante, indépendante du temps d'irradiation pour autant que $t \ll T/5$. Elle varie avec le dispositif de comptage. On en détermine la valeur une fois pour toute sur un échantillon connu ou sur un mélange synthétique renfermant des quantités connues de nickel et de cobalt.

Application de la méthode 3 au dosage du cobalt dans un acier 18/8. - Détermination de R . Soit l'échantillon *a*, page 678, renfermant 8,0% de nickel et 0,045% de cobalt. Nous avons enregistré 5 spectres gamma de cet échantillon à des temps t' différents, les valeurs correspondant aux activités en cps du pic 0,81 MeV pour le cobalt 58 (qui provient du nickel) et du pic 1,33 MeV du cobalt 60 sont données dans le tableau V. Au moyen de la formule (4) nous avons ramené chaque activité mesurée, au temps $t' = 0$ et nous avons porté les valeurs moyennes de H_2' et de H_2 dans la formule suivante:

$$R = x \cdot H_2' / a \cdot H_2 \quad (9)$$

que l'on obtient au moyen des formules (7) et (8).

Au moyen de la formule (9), nous avons obtenu pour R la valeur suivante: **$R = 0,0384$** .

Tableau V. *Echantillon a. Détermination des cps du ^{60}Co (1,33 MeV) et du ^{58}Co (0,81 MeV) après irradiation à divers temps t'*

Dates des mesures	cps ^{60}Co h_2	cps ^{58}Co h'_2	t' jours	cps ^{60}Co $h_2 = H_2$	cps ^{58}Co H_2'
1. 12. 59	12,6	55,2	47	12,6	87,3
12. 12. 59	12,1	46,0	58	12,1	81,1
8. 1. 60	12,4	36,0	85	12,4	82,5
28. 1. 60	12,7	32,4	105	12,7	90,2
Moyenne	—	—	—	12,5	85,3

Dosage du cobalt dans l'échantillon b2, (page 678). Le spectre γ correspondant à la 2^e fraction de l'éluat, tableau IV, donne au pic gamma de 0,81 MeV du cobalt 58 (provenant du nickel) une activité de 63 cps (h'_2) et au pic 1,33 MeV du cobalt 60, une activité de 16,3 cps (h_2). Ces valeurs

ont été calculées au temps $t' = 0$ et l'on obtient $H_2' = 101,6$ cps et $H_2 = 16,3$ cps. Au moyen de la formule (10), tirée de la formule (9), nous calculons la valeur de x :

$$x = R \cdot a \cdot H_2/H_2' = 0,0384 \cdot a \cdot H_2/H_2'. \quad (10)$$

Le % de cobalt dans cet échantillon est de **0,049**.

Tableau VI. *Avantages et inconvénients de chaque méthode*

Remarques	1 ^{re} méthode	2 ^e méthode	3 ^e méthode
1. Pesée de l'échantillon	nécessaire	nécessaire	<i>inutile</i>
2. Pesée de l'étalon	<i>inutile</i>	nécessaire	<i>inutile</i>
3. Etalon standard	nécessaire	<i>inutile</i>	<i>inutile</i>
4. Nombre de spectres nécessaires	deux	deux	<i>un</i>
5. Connaissance du temps d'activation	nécessaire	<i>inutile</i>	<i>inutile</i>
6. Connaissance de la date de l'analyse	nécessaire	<i>inutile</i>	nécessaire
7. Effet de contamination	<i>nul</i>	<i>nul</i>	<i>nul</i>
8. Effet des pertes	cause d'erreur	cause d'erreur	<i>nul</i>
9. Connaissance du pourcentage d'un des éléments de l'acier .	<i>inutile</i>	<i>inutile</i>	nécessaire

f. Principales causes d'erreurs inhérentes à chaque méthode. – Dans la première méthode, les erreurs peuvent provenir de la précision avec laquelle on connaît le flux de neutrons. D'autre part, deux spectres sont nécessaires, ce qui nécessite un déplacement des sources radioactives à mesurer.

Pour la seconde méthode, les remarques restent les mêmes que pour la méthode précédente, sauf en ce qui concerne le flux de neutrons qui n'intervient plus.

Dans la troisième méthode, les causes d'erreurs décrites pour les deux méthodes précédentes n'interviennent plus. Par contre, pour déterminer l'activité exacte due au ^{58}Co (pic à 0,81 MeV) en présence de ^{60}Co , on est obligé de tenir compte des effets secondaires dus à ce dernier radio-isotope. En effet, étant donné que l'énergie de son émission γ est plus forte que celle du ^{58}Co , ils (l'effet COMPTON en particulier) viennent se superposer au spectre du ^{58}Co . Pour les éliminer, nous enregistrons un spectre du ^{60}Co pur, d'activité à peu près semblable à celle du ^{60}Co de l'échantillon à analyser. Nous déterminons sur ce spectre la position exacte du pic (0,81 MeV) du ^{58}Co et déterminons, à cet endroit, les cps enregistrés. Par un simple rapport d'activité (en cps) il nous est alors possible de calculer la valeur à soustraire du pic du ^{58}Co mesuré, pour obtenir sa vraie valeur. Le principe de cette mesure a déjà été discuté et appliqué par divers auteurs²⁾. Les causes d'erreurs impliquées dans cette méthode sont dues principalement à la détermination de l'activité du pic du ^{58}Co .

Nous constatons, en utilisant les trois méthodes, que les valeurs obtenues sont fort semblable et nous permettent de dire que la teneur en cobalt de l'échantillon b2 d'acier 18/8 est de 0,049%.

Remarque. Il est une méthode dont nous n'avons pas parlé, qui pourrait permettre un dosage plus rapide du cobalt dans l'acier 18/8. Les deux pics du fer et du cobalt se superposent et gênent le dosage de ce dernier élément, c'est pourquoi une séparation s'avère nécessaire. Néanmoins

il est possible de l'éviter en déterminant la part qui revient au fer dans la hauteur des pics confondus (1,33–1,29 MeV par ex.). On peut le faire de deux façons, dont l'une consiste à calculer l'activité du fer, en partant de sa concentration, du flux de neutrons, de t et de t' , ainsi que du rendement du compteur pour l'énergie considérée. L'autre façon, préférable semble-t-il, consiste à irradier, avec l'échantillon à doser, une quantité de fer, égale si possible à celle renfermée par ce dernier. La différence des deux spectres qui en résulte correspond au spectre du cobalt seul. On voit que dans ce cas on n'a besoin de connaître ni le flux, ni t , ni t' , ni le rendement du compteur. L'analyse peut se faire très rapidement, sur l'échantillon solide; on réduit donc les opérations au strict minimum.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

SUMMARY

The assay of cobalt in 18/8 steel by activation may be effected on a 1 mg. sample if one has available a flow of 10^{13} neutrons/s/cm² for a period of 15 hrs. Iron interferes, as it gives rise to γ rays which superpose on those of ⁶⁰Co; it is separated by ion exchange on resin. The formation of radiocobalt 58 from nickel prevents the assay of cobalt in steel by determination of the total activity. The final determination is therefore carried out on the γ spectrum. Three methods are proposed: the first is based on the determination of cobalt by application of the activation formula, the second uses an external standard and the third uses ⁵⁸Co as internal standard. The sensitivity, precision, advantages and disadvantages of each technique are discussed. This method of assay is very rapid if one disregards the time of activation and that of the 'cooling' necessary for elimination of short period isotopes.

Laboratoire de Chimie Minérale, de Chimie Analytique
et de Microchimie de l'Université de Genève

92. Der KMnO₄-Abbau von Scillaren A

44. Mitteilung über Herzglykoside¹⁾

von A. von Wartburg

(27. II. 60)

Bei der Strukturaufklärung zahlreicher herzwirksamer Naturstoffe vom Bufotyp erwies sich die Oxydation der O-Acetyl-genine mit KMnO₄ nach STEIGER & REICHSTEIN²⁾ als erfolgreiche Abbaumethode. Die dabei gebildeten Ätiansäure-derivate lieferten sichere Aufschlüsse über den Bau des Kohlenstoffgerüsts und erlaubten in besonders günstigen Fällen, speziell in der Reihe der Krötengifte, eine direkte Verknüpfung von Bufadienoliden mit den entsprechenden, bis auf den Lacton-

¹⁾ 42. und 43. Mitt.: A. v. WARTBURG & J. RENZ, Helv. 42, 1620, 1643 (1959).

²⁾ M. STEIGER & T. REICHSTEIN, Helv. 27, 828 (1938), und spätere Arbeiten.