

um. Man erhält 150 mg (+)-*Calycotomin-hydrochlorid* vom Smp. 204–205°, [α]_D = 34°¹¹), das mit einem authentischen Muster in allen Belangen identisch ist. Auch durch 1stdg. Kochen in 2N Salzsäure wird optisch aktives Calycotomin nicht racemisiert.

Die Analysen wurden in unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. A. DIRSCHERL) ausgeführt. Die UV.- bzw. IR.-Spektren wurden in unserer physikochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. KOFLER) von den Herren Dr. J. WÜRSCH bzw. Dr. L. CHOPARD aufgenommen und interpretiert. Bei der experimentellen Bearbeitung bewies Herr MARKUS BAUMANN besonderes Geschick.

SUMMARY

(–)-1-(p-Chlorostyryl-2-acetyl-6, 7-dimethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-isoquinoline (IX), which has the same configuration as the analgetic substance (–)-Ro 4-1778/1 (I), has been correlated with (+)-calycotomine (V) of known absolute configuration. Thus the absolute configuration of (–)-I as (*R*)-1-(p-chlorophenethyl)-2-methyl-6, 7-dimethoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydro-isoquinoline is proved. This result is supported by rotatory dispersion studies and by the rotation shifts in solvents of different polarity.

The physicochemical data of optically pure (+)-calycotomine (V) do not correspond with those recorded for the optically active alkaloid as isolated by WHITE, which seems to be a mixture of (+)-calycotomine and its racemate.

Chemische Forschungsabteilung
der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

193. Analyse radiochimique par activation aux neutrons thermiques: Dosage du cobalt par mesure de l'activité du cobalt 60m (période de 10,5 minutes)¹⁾

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

(1 VIII 61)

I. Introduction

Le dosage du cobalt basé sur la formation du cobalt 60 est simple, mais la méthode n'est sensible que si l'on soumet l'échantillon à une irradiation suffisamment longue car la période de cet isotope dépasse 5 ans. On peut doser $1,8 \cdot 10^{-1}$ μg de cobalt si l'on dispose d'un flux de neutrons de 10^{13} $\text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$ et si l'irradiation se fait pendant 15 h²⁾. L'activité qui en résulte, mesurée sur le photopic de 1,33 MeV, est de 0,0042 μc ce qui correspond, dans nos conditions d'enregistrement du spectre gamma, à 1 cps. L'erreur est de $\pm 7\%$. Le fer gêne lorsque le rapport Fe/Co dépasse 60. Dans ce cas il faut faire une séparation car les spectres se superposent³⁾. Ces considérations nous ont engagés à rechercher un procédé de dosage basé sur la formation d'un isotope à courte période, afin de réduire le temps d'occupation de la pile et la durée du dosage sans diminuer la sensibilité. Notre choix s'est porté sur le cobalt 60m dont la période est de 10,5 min, la section efficace de 16 barns, et l'énergie des rayons gamma émis, de 0,059 MeV.

¹⁾ D. MONNIER, W. HAERDI & J. VOGEL, *Helv.* **44**, 897 (1961).

²⁾ W. HAERDI, J. VOGEL & D. MONNIER, *Helv.* **43**, 1586 (1960).

³⁾ J. VOGEL, D. MONNIER & W. HAERDI, *Helv.* **43**, 1254 (1960).

Après 15 min d'irradiation, le cobalt 60m formé présente une activité à peu près le double de celle du cobalt 60 obtenu dans un flux mille fois plus grand en 15 h d'irradiation. L'emploi du cobalt 60m a déjà été préconisé par divers auteurs, WESTERMARCK & FINEMAN⁴⁾ par exemple, mais la technique utilisée n'est pas décrite et les limites de sensibilité n'ont pas été déterminées.

Lorsqu'on irradie pendant 15 min un alliage ferreux, l'activité du fer radioactif qui se forme est négligeable, étant données la section efficace et la période. Par contre un certain nombre d'isotopes à courtes périodes présentent une activité gênante. Dans le tableau I nous donnons les principaux isotopes qui se forment lors de l'irradiation de l'acier 18/8 pendant 15 min dans un flux de 10^{12} n/cm²/s.

Tableau I. *Radio-isotopes les plus importants, formés lors de l'irradiation de 5 mg d'acier 18/8 au flux (f) de 10^{12} n/cm²/s pendant 15 min (t).*

Eléments (M)	µg/5 mg (p)	isotopes de formation	section efficace (ε) barns	réaction nucléaire	radio-isotopes formés	énergie gamma (MeV)	périodes (T)	activité γ totale µc (A _t)
Fe (55,85)	3600	⁵⁸ Fe ⁵⁴ Fe	0,0022 0,128	(n, γ) (n, γ)	⁵⁹ Fe ⁵⁵ Fe	1,10–1,29 (β)	45 j 2,94 a	3 · 10 ⁻⁴ –
Cr (52,01)	900	⁵⁰ Cr	0,69	(n, γ)	⁵¹ Cr	0,323	27,80 j	5 · 10 ⁻²
Ni (58,69)	400	⁶⁴ Ni ⁶² Ni ⁵⁸ Ni	0,0292 0,549 0,0061	(n, γ) (n, γ) (n, p)	⁶⁵ Ni ⁶³ Ni ⁵⁸ Co	0,37–1,12 1,49 (β) 0,81–1,62	2,56 h 125 a 71 j	2 · 10 ⁻¹ – 7 · 10 ⁻⁵
Mn (54,93)	<100	⁵⁵ Mn	13,4	(n, γ)	⁵⁶ Mn	0,85–1,81 2,12	2,58 h	<27,3
Mo (95,95)	<100	⁹⁸ Mo ¹⁰⁰ Mo	0,031 0,019	(n, γ) (n, γ)	⁹⁹ Mo ¹⁰¹ Mo	0,04–0,78 0,19–0,96	6,7 h 15 min	<1,5 · 10 ⁻² <2 · 10 ⁻¹
Si (28,06)	25	³⁰ Si	0,0034	(n, γ)	³¹ Si	1,26	2,62 h	3,5 · 10 ⁻³
Co (58,94)	2,3	⁵⁹ Co ⁵⁹ Co	37 17	(n, γ) (n, γ)	⁶⁰ Co ^{60m} Co	1,17–1,33 0,059	5,27 a 10,5 min	négligeable ~ 10

Les ε sont tirés de G. FRIEDLANDER & J. W. KENNEDY, Chimie Nucléaire et Radiochimie, Dunod 1960, p. 425 et 436.

Nous avons utilisé la formule (1) pour le calcul des valeurs de la dernière colonne :

$$A_t = p \cdot 0,602 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot 0,693 \cdot t / M \cdot T \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \quad (1)$$

A_t = activité après un temps d'irradiation t (en curie)

p = poids de l'élément à irradier, en g

ε = section efficace en barn (produit de la section efficace d'activation par l'abondance isotopique)

f = flux de neutrons en n/cm²/s

t = temps d'irradiation

M = poids atomique de l'élément naturel

T = période du radio-isotope formé (même unité que t)

⁴⁾ T. WESTERMARCK & I. FINEMAN, 2^e Conf. Int. de Genève, C-11 p/140 (1958).

Comme la mesure des activités se fait au spectromètre gamma, seuls gênent les isotopes radioactifs qui se forment en quantité suffisante et dont les spectres interfèrent. C'est le cas surtout du manganèse 56 et, dans une moindre proportion, du molybdène 101 et du nickel 65.

L'épaisseur du cristal scintillateur joue un rôle important dans l'interférence due au manganèse 56 par exemple. En effet, WESTERMARK & FINEMAN⁴⁾ estiment que, lorsque le rapport Mn/Co est compris entre 5 et 10, l'erreur est de 20% avec un cristal de 7,6/7,6 cm; elle est du même ordre de grandeur pour un rapport de Mn/Co de 20–40 lorsque l'épaisseur du scintillateur (NaI) est de 2 mm. Avec ce cristal, ils estiment qu'une séparation est nécessaire lorsque Mn/Co > 10 si l'on veut que l'erreur ne dépasse pas 10%. Pour cette séparation, ces auteurs extraient le fer à l'éther chlorhydrique et précipitent le cobalt par le nitrosonaphtol, le manganèse restant quantitativement dans la solution. Nous proposons un autre mode opératoire qui nous semble plus simple et plus rapide. En effet, étant donné la courte période du cobalt 60m, il est indispensable d'effectuer la mesure de l'activité aussi vite que possible après l'irradiation, si on désire obtenir une sensibilité maximum.

II. Etude analytique

Appareillage et conditions d'enregistrement des spectres. Toutes les mesures ont été faites au moyen du spectromètre gamma SAIP modèle «SPI 3» à un canal. Conditions d'enregistrement: largeur de la bande exploratrice: 0,5 volt; tension: 1200 volts; gain: pour ^{60m}Co de 400, et pour ⁶⁰Co et ⁵⁶Mn de 100; cristal plat NaI (TI) de 5/5 cm; enregistrement: 5 volts = 7,25 cm = 7,14 min.

Nous avons entrepris une étude systématique qui comprend 5 étapes: 1. La préparation de l'échantillon. – 2. Les conditions d'irradiation. – 3. La séparation et détermination des pertes. – 4. La mesure du temps. – 5. La mesure des activités.

1. *Préparation des échantillons.* Les échantillons doivent se présenter sous un volume aussi faible que possible (occupation de la pile) et sous une forme telle que les opérations ultérieures puissent s'effectuer dans un temps minimum, tout en permettant une détermination précise des pertes. Il faut si possible effectuer la mise en solution avant l'irradiation, car cette solubilisation est parfois assez longue. Nous avons fait nos essais sur des solutions de nitrate de cobalt. La technique qui consiste à fixer un volume déterminé de celles-ci sur un support inerte contenu dans une petite capsule de fer très pur et à irradier après évaporation ne nous a pas donné de résultats utilisables. Les impuretés sont cause d'une activité parasite élevée et gênante.

Par contre, l'utilisation du papier filtre SCHLEICHER & SCHUELL No 589³, dans lequel nous découpons des rondelles de 2 cm de diamètre (cendres < 2,5 µg) comme support, nous a donné toute satisfaction.

Le mode opératoire consiste à imbiber une rondelle de papier, de 10 µl de solution renfermant au moins 0,1 µg de cobalt, de sécher le papier et de l'introduire dans un petit sachet en polyéthylène (2,5/2,5 cm) qu'on scelle avant l'irradiation. Le volume occupé dans la pile est ainsi extrêmement réduit et il n'y a pas d'activité parasite gênante.

2. *Conditions d'irradiation et détermination du flux.* Les irradiations ont été faites à Würenlingen, à la pile «Saphir», dans les conditions suivantes: durée 15 min; flux de neutrons non déterminé (environ 10¹⁰–10¹¹ n/cm²/s).

Les sachets de polyéthylène renfermant les échantillons à irradier sont tous réunis et introduits dans une enveloppe en polyéthylène fermée hermétiquement. Celle-ci est fixée à un cordon portant

à son extrémité inférieure une masse de plomb. Le cordon est alors introduit dans un tube vertical permettant d'accéder au cœur de la pile.

Nous avons fait trois irradiations (1, 2 et 3) au cours desquelles les échantillons énumérés dans le tableau II ont été soumis au flux.

Tableau II. *Echantillons soumis au flux de neutrons au cours des trois irradiations.*

<i>Irradiation 1:</i>	a. papier filtre + 20 μg de Mn b. papier filtre + 2,03 μg de Co c. papier filtre + 203 μg de Co d. papier filtre seul
<i>Irradiation 2:</i>	a. papier filtre + 20 μg de Mn b. papier filtre + 20,3 μg de Co c. papier filtre + 20,3 μg de Co + 200 μg de Mn + traceur cobalt 60 d. papier filtre + 203 μg de Co + 200 μg de Mn + traceur cobalt 60
<i>Irradiation 3:</i>	a. papier filtre + 20 μg de Mn b. papier filtre + 20,3 μg de Co + traceur cobalt 60 c. papier filtre + 2,03 μg de Co + 800 μg de Fe + traceur cobalt 60
Dans tous les cas la masse de cobalt 60 est négligeable	

Comme il n'est pas possible de connaître le flux moyen au cours d'une opération, nous avons utilisé un témoin, constitué par un papier filtre renfermant 20 μg de Mn, qui est soumis au flux de neutrons avec les échantillons (voir tableau II, échantillons 1 a, 2 a et 3 a). Nous avons choisi le Mn comme référence du fait qu'il nous intéressait en tant qu'élément gênant (^{56}Mn) le dosage du cobalt ($^{60\text{m}}\text{Co}$) et qu'il acquiert, en un temps d'irradiation court, une activité appréciable.

Ainsi donc, les activités obtenues au cours des diverses irradiations seront toujours comparées à cet étalon. Nous avons pris arbitrairement le facteur 1 pour l'irradiation 1 et avons déterminé les facteurs des deux autres irradiations, valeurs par lesquelles il faut multiplier l'activité des échantillons correspondants pour qu'elle soit comparable d'une irradiation à l'autre.

Remarque. Nous aurions pu prendre comme étalon une quantité connue de cobalt à la place du manganèse. N'ayant à notre disposition qu'un spectromètre gamma à 1 canal, il ne nous aurait pas été possible de mesurer dans un temps suffisamment court l'activité du cobalt 60m de l'échantillon et de l'étalon.

Tableau III. *Variation de l'activité du témoin (20 μg Mn) au cours des trois irradiations (temps d'irradiation constant et égal à 15 min)*

irradiation	min t'	cps au temps t'	cps en fin d'irr. ($t' = 0$)	facteur de correction f
1	22,6	304	332	1
2	57,4	364	454	0,731
3	32,3	1428	1593	0,208

Les activités ont été mesurées sur le pic de 0,85 MeV du ^{56}Mn formé. t' est le temps qui sépare la mesure, de la fin de l'irradiation. Les chiffres de la colonne 4 ont été obtenus au moyen de la formule de désintégration, qui permet de calculer l'activité qu'avait l'échantillon lorsqu'on l'a sorti de la pile (au temps $t' = 0$).

3. *Séparation et détermination des pertes.* Cette opération a pour but de séparer le cobalt du manganèse qui gêne par son activité gamma, et du fer qui peut selon la concentration et la technique utilisées absorber une partie des rayons gamma de faible énergie (0,059 MeV) du cobalt 60m. La méthode utilisée a été décrite dans un article précédent¹). Elle consiste à extraire le complexe Co- β -nitroso- α -naphthol par le toluène. L'opération devant être très rapide, elle comporte des pertes qu'il s'agit de déterminer exactement. Deux méthodes ont été décrites dans l'article cité. La méthode radiochimique nous a donné les meilleurs résultats, aussi l'appliquerons-nous dans ce travail. Elle consiste à introduire avant l'irradiation, dans l'échantillon (c.-à.-d. sur le papier filtre), des quantités de masse négligeable mais d'activité connue de cobalt 60. La mesure de celle-ci en fin d'analyse permettra donc de calculer les pertes subies au cours des diverses opérations.

4. *Mesure du temps.* Pour la détermination de la durée d'irradiation, le chronomètre est enclenché au moment où la masse de plomb (fixée à l'extrémité du cordon d'entraînement) arrive au fond du tube vertical d'irradiation. On peut admettre que le temps mort pendant lequel l'échantillon passe du flux 0 au flux maximum est d'environ 1 s. Au moment où le chronomètre indique 15 min, l'échantillon est retiré et nous avons un nouveau temps mort qu'on peut estimer à 1 s. L'erreur qui en résulte est négligeable dans nos conditions de travail. Quant à celle qu'on commet dans la détermination de t' , elle provient, d'une part de la mesure du temps de fin d'irradiation (± 1 s) et d'autre part de l'évaluation du temps au moment où, au cours de l'enregistrement du spectre gamma, on passe par le maximum du photopic de référence (0,059 MeV pour le cobalt 60m). L'imprécision sur la détermination du temps sur le spectre enregistré est de ± 1 mm. Comme le papier se déroule à la vitesse de 10 mm/min, l'erreur maximum est de ± 5 s. En conclusion, t' peut être mesuré avec une erreur de ± 6 s ce qui correspond, la période du ^{60}Co étant de 10,5 min, à une erreur de $\pm 0,7\%$; cette erreur est donc négligeable par rapport à celles qu'on fait dans la mesure des activités.

5. *Mesure des activités.* Pour celles-ci, nous procédons de deux manières, selon qu'une séparation est effectuée ou non.

a) *Sans séparation:* la rondelle de papier filtre irradiée est placée directement dans le fond d'un récipient cylindrique de 2 cm de haut et de 2,5 cm de diamètre, placé lui-même sur le cristal de 5/5 cm surmontant le photomultiplicateur. Les échantillons 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b et 3a ont été mesurés de cette façon. Ces activités seront désignées par le symbole Ap .

b) Lorsqu'il s'agit de procéder à une *séparation après irradiation* (échantillons 2c, 2d, 3b et 3c), la rondelle de papier filtre, placée dans un récipient comme sous a), est additionnée de 2 ml d'une solution aqueuse de cobalt inactif (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Après environ 30 s, la rondelle est retirée au moyen d'une pincette puis rincée avec 2 ml d'eau. Le cobalt contenu dans le papier filtre passe quantitativement dans la solution aqueuse. Lors des essais préliminaires, nous avons constaté qu'en présence d'eau pure, le 30% seulement du cobalt passe en solution, tandis qu'en présence d'une charge d'environ 100 μg de cobalt inactif, les 95% au moins du cobalt déposé sur le papier filtre sont extraits. Les activités ainsi mesurées seront désignées par le symbole As . La diminution de sensibilité entre Ap et As est de 23,5%. Les activités (cps) que nous donnons seront toujours ramenées à Ap s'il y a lieu. Ces valeurs corrigées seront désignées par Ap' . La mesure de l'activité de l'indicateur de perte (^{60}Co , spectre gamma-photopic 1,33 MeV) se fait avant l'irradiation sur la rondelle de papier filtre (Ap^1) et après l'irradiation, sur l'éluat dont le volume est de 4 ml (As^1). On fait la correction pour la diminution de la sensibilité (Ap^1); il est alors possible de calculer la perte subie au cours de la séparation au moyen des valeurs Ap^1 et Ap^1' .

III. Détermination de la pureté radiochimique du ^{60m}Co et de la courbe d'étalonnage

1. *Détermination de la période du cobalt 60m.* Pour nous assurer qu'il était bien question du ^{60m}Co et du ^{60}Co seulement (pureté radiochimique), nous avons déterminé la période T de l'échantillon 1c, sur le photopic 0,059 MeV.

Tableau IV. *Détermination de la hauteur (cps) du pic (0,059 MeV) en fonction du temps. Cobalt irradié: 203 μg*

t' min	$\Delta t'$ min	cps au temps t' (A_p)	période T min	erreur à la moyenne %
12,3	—	2720	—	—
38,5	26,2	496	10,67	- 1,0
50,6	38,3	241	10,95	+ 1,5
63,2	50,9	101	10,71	- 0,7
moyenne:			10,78	$\pm 1,6\%$

Nous avons déterminé la période T au moyen de la formule classique de décroissance, en utilisant les cps de la première ligne du tableau IV (2720 cps) comme activité de référence. Dans la dernière colonne du tableau, nous avons indiqué l'écart par rapport à la moyenne. La période trouvée est de 10,78 min ($\pm 1,6\%$). Période donnée dans la littérature pour le ^{60m}Co : 10,5 min⁵⁾ ainsi que 10,47 à 10,7 min⁶⁾.

2. *Courbe d'étalonnage.* Elle a été établie au moyen de quantités connues de cobalt, déposées sur des rondelles de papier filtre (échantillons 1b, 1c et 2b du tableau II).

Après irradiation nous avons enregistré le spectre gamma directement sur le support. Les écarts relatifs ne dépassent pas 1,5%. Un papier filtre sans adjonction de cobalt (blanc) ne présente, dans nos conditions d'enregistrement, aucune activité gênant la détermination des cps au pic de 0,059 MeV du ^{60m}Co (ni celle du ^{56}Mn et du ^{60}Co). Le tableau V rend compte des résultats obtenus.

Tableau V. *Cps au pic de 0,059 MeV pour diverses quantités de cobalt*

Echan- tillons	Co μg	t' min	cps au temps t' (A_p) (mesuré)	cps au temps 0	cps corrigés pour flux (v. tab. III)
1c	203,0	12,3	2720	6126	6126,0
2b	20,3	22,8	187	842	614,6
1b	2,03	16,7	21	63,5	63,5

Dans la colonne 4, nous donnons les activités déterminées sur le photopic au temps t' . Par la formule de désintégration, les activités de ces échantillons à la fin de l'irradiation (au temps $t' = 0$) ont été calculées (colonne 5). Pour pouvoir comparer les activités des échantillons provenant des trois irradiations, les valeurs de la colonne 5 ont été multipliées par les facteurs déterminés dans le tableau III (colonne 6).

3. *Limite inférieure de dosage.* Il est possible, dans nos conditions d'enregistrement des spectres, de mesurer quantitativement au minimum 1 cps; en nous référant à la courbe d'étalonnage que nous avons établie ci-dessus, on pourra donc déterminer au

⁵⁾ Radioisotope Data, A. E. R. E. Harwell, 1959, p. 66.

⁶⁾ W. KUNZ & J. SCHINTLMEISTER, Tabellen der Atomkerne, Akademie Verlag, Berlin 1959.

temps $t' = 0$ encore $0,035 \mu\text{g}$ de Co environ. Malheureusement dans nos conditions de travail le temps nécessaire aux opérations de transport de l'échantillon irradié de la pile au local de mesure et à l'enregistrement des spectres était de 10 min environ, si bien que la limite de dosage se situe à environ $0,07 \mu\text{g}$ (avec une erreur maximum de $\pm 7\%$).

IV. Dosage du cobalt dans des solutions synthétiques contenant du manganèse et du fer

1. *Séparation du cobalt, en présence de ^{60}Co comme traceur, après irradiation.* La méthode de séparation du cobalt a déjà été indiquée plus haut (v. page 1569). Les faibles activités ainsi que les courtes périodes des radioéléments avec lesquels nous travaillons ne nécessitent pas de protections et précautions spéciales. Nous donnons les résultats obtenus dans le tableau VI (a et b).

Tableau VI. *Séparation et dosage du cobalt (^{60}Co) en présence de Mn et de Fe, ainsi que de ^{60}Co comme indicateur de pertes*

a) Valeurs obtenues avant séparation et après irradiation								
échantillons	composition de l'échantillon					activités		
	Co μg	Mn μg	Fe μg	indicateur de pertes ^{60}Co		^{60}Co		^{56}Mn cps
				masse μg	activité cps (Ap^I)	t' min	cps (Ap)	
3b	20,3	—	—	négl.	8,2	11,4	636,7	—
2c	20,3	200	—	négl.	8,4	9,2	*)	4862
2d	203,0	200	—	négl.	7,6	15,6	*)	4496
3c	2,03	~ 2**)	806	négl.	8,5	15,1	57,3	42,5

b) Valeurs obtenues après séparation et correction de pertes							
échantillons	activité				pertes % (colonnes 6a et 5b)	Co trouvé***)	
	^{60}Co		^{56}Mn cps	^{60}Co retrouvé cps (Ap^I)		^{60}Co corr. p/ pertes cps	Co total μg
	t' min	cps (Ap')					
3b	23,0	424,8	—	5,8	29,3	615,2	19,6
2c	20,9	395,4	néant	5,3	36,9	626,7	20,7
2d	28,2	3748,0	néant	4,8	36,8	6168,0	194,5
3c	28,3	31,7	néant	4,2	50,6	64,2	2,1

Remarques: En fait, nous avons ajouté le ^{60}Co et effectué la mesure de son activité, avant l'irradiation. On gagne ainsi un temps précieux. La mesure de l'activité du ^{60}Co (tabl. Va, colonne 8) avant la séparation n'est évidemment pas nécessaire, nous l'avons cependant faite dans le but d'un contrôle.

*) La détermination du ^{60}Co n'a pas pu se faire, les effets secondaires dus au ^{56}Mn étant trop importants.

***) Ce manganèse n'a pas été ajouté avant irradiation, mais provient du fer ($806 \mu\text{g}$).

***) Le Co trouvé (μg) inscrit dans la dernière colonne du tableau VI b est obtenu en se référant à la courbe d'étalonnage.

2. *Interprétation des résultats.* Comme nous pouvons le constater en comparant les colonnes a2 et b8, l'erreur n'a jamais dépassé $\pm 5\%$. D'autre part, il est indispensable, dans nos conditions de mesures (v. aussi p. 1567), de séparer le ^{56}Mn formé, car même le Mn contenu dans les $806\ \mu\text{g}$ de Fe (soi-disant *pro anal.*) c.-à.-d. environ $2\ \mu\text{g}$ (v. tableau VIa, échantillon 3c) fausse la détermination exacte du $^{60\text{m}}\text{Co}$. On trouve en effet 57,3 cps au lieu de 64,2 cps, soit un écart de $-10,7\%$ (rapport Mn/Co ~ 1). En diminuant l'épaisseur du cristal, on rend l'interférence moins importante, mais on diminue la sensibilité du dosage.

3. *Durée de l'analyse.* Dans le tableau VII, nous donnons le temps nécessaire pour effectuer les diverses opérations que demande une analyse. Le temps nécessaire pour 10 analyses est fonction de la décroissance du radio-isotope à doser. Dans nos conditions de travail, nous ne pouvons pas effectuer plus de trois séparations de cobalt sur des échantillons provenant de la même irradiation. Pour 10 analyses, nous devons donc procéder au minimum à trois irradiations de 15 min.

Tableau VII. Temps nécessaire pour effectuer 1 et 10 analyses

opérations	temps pour 1 analyse min	temps suppl. pour 10 analyses min
préparation de l'échantillon	1	environ 60-80 (3 \times 15 min pour irradiation)
séchage	2	
spectre gamma (traceur)	2-5	
irradiation	15	
transport	5	
séparation.	5-10	
spectre gamma ($^{60\text{m}}\text{Co}$)	2-5	
spectre gamma corr. flux (^{56}Mn).	2-5	
spectre gamma (traceur)	2-5	
interprétation des résultats	2	
durée totale (moyenne):	$\sim 46,5$ min	environ 2 h

Ces temps peuvent être abaissés si le spectromètre est à proximité du réacteur et si l'on dispose d'un sélecteur à plusieurs canaux.

Remarque. Etant donné la faible énergie des rayons gamma du $^{60\text{m}}\text{Co}$, il est intéressant d'évaluer l'autoabsorption de ces rayons par le fer contenu dans un échantillon. Pour cette détermination, nous avons appliqué la formule ci-dessous:

$$A = \frac{A_0}{u_x \cdot h} \cdot (1 - e^{-u_x \cdot h}) \quad , \quad \text{où}$$

A = activité observée (en %)

A_0 = activité s'il n'y avait pas d'autoabsorption (100%)

u_x = coefficient d'absorption linéaire de l'élément pour l'énergie considérée (cm)

h = épaisseur de l'échantillon (cm)

Le fer a un coefficient d'absorption linéaire de 9,9036 cm, pour les rayons gamma de 0,059 MeV. Dans le cas du dosage du cobalt dans un acier 18/8 par exemple, lorsqu'on utilise des rondelles d'alliage de 0,05 cm d'épaisseur, cette autoabsorption est théoriquement de 21%. Pour un dosage précis il est donc nécessaire de procéder avant

ou après irradiation à une séparation du fer. Celle-ci s'effectue selon le mode opératoire donné à la page 1569.

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

SUMMARY

The authors describe a method for the radiochemical assay of cobalt based on the formation of cobalt 60m after activation with thermal neutrons; the conditions of irradiation, the method for determination of loss during separation, also the influence of manganese 56 and of iron on this estimation, are given in detail. Following the procedure indicated it is possible to estimate as little as 0,07 μg of cobalt with an accuracy of $\pm 7\%$. For a single analysis the time required is 46,5 min., for ten analyses approximately 2 h.

Laboratoire de Chimie minérale, de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université de Genève

194. Wirkungsmechanismus der Inaktivierung krist. Leber-Alkoholdehydrogenase durch RÖNTGEN-Strahlen

von A. Temperli, H. Aebi und A. Zuppinger

(18. VIII. 61)

Auf die besondere Strahlenempfindlichkeit von Enzymen mit freien, funktionell wichtigen SH-Gruppen ist von BARRON *et al.*¹⁾ hingewiesen worden. Nach der Auffassung von BARRON besteht das Wesen dieses Inaktivierungsvorganges in einer Oxydation dieser Gruppen zu Disulfiden. Reaktivierungsversuche mit reduziertem Glutathion (z. B. an Phosphoglycerinaldehyd-Dehydrogenase, Hexokinase aus Hefe) bestätigen diese Annahme, sofern nur niedrige Strahlendosen angewandt werden. Die einzelnen bisher untersuchten Thiol-Enzyme zeigen indessen hinsichtlich Strahlenempfindlichkeit und Reaktivierbarkeit ein unterschiedliches Verhalten (vgl. DALE²⁾, LANGE *et al.*³⁾). Während über Hefe-Alkoholdehydrogenase mehrere Untersuchungen vorliegen (BARRON *et al.*⁴⁾, LANGE *et al.*³⁾, PAULY & RAJEWSKY^{4a)}), ist dies bei dem entsprechenden Enzym aus Leber nicht der Fall. Wir haben daher die Strahleninaktivierung von reiner Leber-Alkoholdehydrogenase sowie die Wirkung verschiedener Effektoren auf Enzymaktivität und Gehalt an freien SH-Gruppen untersucht.

¹⁾ E. S. G. BARRON, S. DICKMAN, J. A. MUNTZ & T. P. SINGER, *J. gen. Physiology* **32**, 537 (1949); E. S. G. BARRON & S. DICKMAN, *ibid.* **32**, 595 (1949).

²⁾ W. M. DALE, Ciba Foundation Symposium on Ionizing Radiations and Cell Metabolism, J. & A. Churchill, London 1956.

³⁾ R. LANGE, A. PIHL & L. ELDJARN, *Int. J. Rad. Biology* **1**, 73 (1959).

⁴⁾ E. S. G. BARRON & P. JOHNSON, *Arch. Biochemistry Biophysics* **48**, 149 (1954).

^{4a)} H. PAULY & B. RAJEWSKY, *Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft*, S. 128 (1958).