

aufgelöst, wobei der Aromat in Freiheit gesetzt wird. Das Benzol (oder Toluol) wurde dann mit Isooctan ausgeschüttelt, die Kohlenwasserstofflösung mit anhydrichem Natriumsulfat getrocknet und schliesslich die Extinktion bei den Wellenlängen 2547 Å und 2608 Å gemessen. Die Resultate streuten entsprechend $\pm 2\%$ des Kohlenwasserstoffgehaltes.

SUMMARY

From a solution containing a mercury(II)salt and thiocyanate (ratio of about 1:4), a solution of a cobalt(II) salt precipitates, in presence of benzene, a bright pink microcrystalline compound of the exact composition: $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6, \text{C}_6\text{H}_6\}$, which can be also obtained in well developed crystals. Reflexion and IR. Spectra show that Co^{II} is octahedrally coordinated and that all six thiocyanate groups serve to bridge the two metal atoms: $\text{Hg} \dots \text{SCN} \dots \text{Co}$. It is suggested that the molecule of benzene forms π -bonds simultaneously with two mercury atoms, being the fourth ligand of each Hg^{2+} . Benzene can be replaced by toluene, the three xylenes, naphthalene, anthracene, but not by aliphatic cyclic hydrocarbons. Co^{II} can be replaced by octahedral Ni^{II} and Cd^{II} , but not by Zn^{II} and Cu^{II} . The compounds are thermodynamically unstable. At about 100°C the cobalt-benzene compound loses the hydrocarbon rapidly and the colour of the solid residue turns from pink to a brilliant blue, due to the formation of a 1:1 mixture of $\{\text{CoHg}(\text{SCN})_4\}$ and $\{\text{Hg}(\text{SCN})_2\}$. The compound $\{\text{CoHg}_2(\text{SCN})_6\}$ is non-existent, and it is unlikely therefore that it can serve as a host-lattice for benzene in a clathrate.

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

92. Recherches sur l'accumulation et la toxicité du radium et du radiostrontium dans le corps humain. I

Détermination du strontium 90 dans quelques cas de personnes contaminées

par Pierre Wenger et D. Cassimatis

(7 II 62)

Introduction. – Les radioéléments utilisés comme activateurs dans les peintures lumineuses, tels le radium ou le radiostrontium, sont caractérisés par le fait qu'en cas de pénétration dans un organisme humain ils se fixent au niveau du système osseux parce qu'ils appartiennent au même groupe chimique que le calcium. Le degré de pénétration dépend de la voie d'accès: aspiration, ingestion, résorption par une plaie ouverte, ainsi que de la forme chimique sous laquelle se trouve le radioélément. En effet, suivant le degré de solubilité dans le sang, nous assisterons à une fixation plus ou moins importante au niveau des os ou d'autres organes.

Quant aux effets biologiques des éléments radioactifs déposés dans les os, ils sont assez bien connus chez l'animal, où ils peuvent être étudiés d'une façon systématique¹⁾, mais on les connaît peu chez l'Homme; les données sont incomplètes, l'expérimenta-

tion est impossible. Le chercheur doit donc profiter des cas de contamination industrielle.

L'Institut du Radium de Genève a entrepris une suite de recherches à longue échéance pour étudier le seuil d'action des effets biologiques dus à la contamination des êtres humains par le radium, le radiostrontium, le mésothorium et d'autres radioéléments chez les artisans et ouvriers utilisant les peintures radioactives.

Si nous considérons plus particulièrement le strontium 90, COWAN, FARABEE & LOVE²⁾, en étudiant un seul cas d'un expérimentateur ayant aspiré en une fois une grande quantité de strontium 90, à la suite d'un accident technique, concluent à la possibilité d'une élimination urinaire comportant deux phases rapides suivies d'une phase très lente. Ce processus d'élimination correspond aux résultats d'expériences effectuées sur différents animaux¹⁾.

Dans le cadre de nos recherches nous nous proposons d'établir d'une manière précise la forme des courbes d'élimination du strontium 90. Quant à l'estimation de la quantité totale accumulée, nous devons prendre en considération le fait que l'ingestion accidentelle de la matière radioactive par les peintres est faite par petites doses quotidiennes successives et non en une seule fois. En conséquence, les phases d'élimination rapide ainsi que de fixation progressive de radioéléments dans les os ont coïncidé, se sont imbriquées durant toute la période de contamination.

Pour étudier l'élimination urinaire du strontium 90 chez l'être humain contaminé accidentellement, nous nous sommes inspirés de la méthode analytique préconisée par HARLEY³⁾, modifiée techniquement pour les besoins de notre laboratoire.

Principe de la méthode. – Une unité biologique d'urine – urines de 24 heures – est concentrée en même temps qu'elle est minéralisée par l'acide nitrique concentré. Les métaux polyvalents sont précipités ensuite comme phosphates.

La séparation du strontium d'avec le calcium et la plupart des autres ions métalliques précipités se fait par sa précipitation comme nitrate. En effet, dans les conditions de concentrations respectives du strontium et des autres ions métalliques, telles qu'elles existent dans l'urine, le strontium peut être précipité complètement et assez sélectivement à partir d'une solution aqueuse par addition lente d'acide nitrique à 90% jusqu'à ce que la concentration de ce dernier atteigne 75%⁴⁾.

Après une double précipitation, le nitrate de strontium peut encore être contaminé par du radium et du plomb. Ces métaux sont éliminés comme chromates. Les produits de fission possibles sont entraînés comme hydroxydes en même temps que l'yttrium, ajouté au cours de l'analyse comme entraîneur sous forme de nitrate d'yttrium non radioactif.

L'équilibre ^{90}Sr – ^{90}Y une fois atteint, l'yttrium (en présence d'entraîneur) est précipité comme hydroxyde puis transformé en oxalate pour la mesure de l'émission β .

¹⁾ T. F. DOUGHERTY et coll., Annual Reports of Work in Progress on the Chronic Toxicity Program. Radiobiology Division of the Department of Anatomy, University of Utah, College of Medicine.

²⁾ F. P. COWAN, L. B. FARABEE & R. A. LOVE, Amer. J. Roentgenol. Radium Therapy 67, 805 (1952).

³⁾ J. H. HARLEY, Manual of Standard Procedures, Health and Safety Laboratory, USAEC, New-York 1957.

⁴⁾ H. H. WILLARD & E. W. GOODSPEED, Ind. Eng. Chemistry Anal. Ed. 8, 414 (1936).

Technique d'analyse

Séparation du strontium comme nitrate. L'urine est recueillie, par la personne sous examen, dans un flacon de polyéthylène contenant environ 0,5 g de thymol pur pour empêcher la fermentation, et conservée au laboratoire dans un frigo à -10° .

La minéralisation par l'acide nitrique s'effectue en même temps que la concentration de l'urine, par évaporation en système fermé (voir fig. 1) du mélange: le volume d'une unité d'urine; un demi-volume d'acide nitrique concentré; 1 ml d'entraîneur de strontium (solution de nitrate de strontium contenant 20 mg de strontium par ml de solution). La liqueur est concentrée à 100 ml environ, transvasée dans un bécher, diluée avec les eaux de lavage à 300 ml et amenée au pH 2 par addition de NaOH solide.

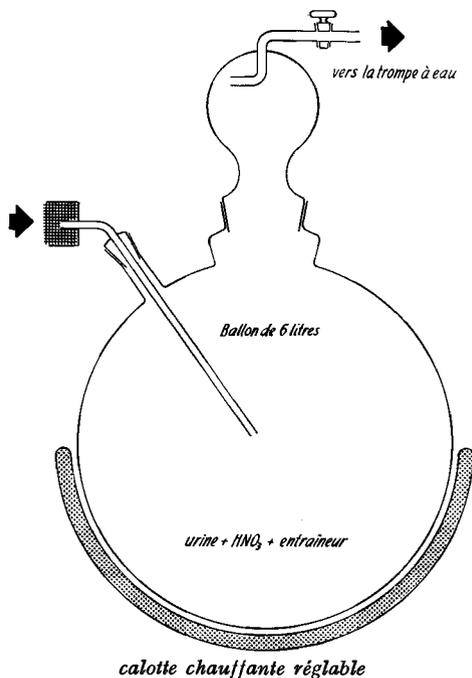


Fig. 1. Concentration et minéralisation simultanées de l'urine

On effectue une double précipitation des métaux polyvalents sous forme de phosphates, par addition de 1 ml de H_3PO_4 conc. et lente addition de NaOH 6N jusqu'à pH 10. La deuxième précipitation se fait, après dissolution des phosphates par HCl (1:9), par addition de 0,5 ml de H_3PO_4 conc. et lente addition de NaOH 6N jusqu'à pH 10.

Le deuxième précipité est dissous sur le filtre avec un minimum d'acide nitrique (1:9) chaud. La solution est recueillie dans un ballon à trois cols qui sert à la séparation du strontium. (Voir fig. 2 et 3 qui permettent de comprendre la description qui suit.) Dans ce ballon (voir fig. 2), la solution nitrique est évaporée à sec par chauffe et aspiration d'air dépoussiéré. Le résidu est repris par 40 ml d'eau. Dans cette solution nous précipitons le strontium (et un peu de calcium) par addition lente de 160 ml de HNO_3 à 90% à l'aide d'un réservoir gradué à robinet, sous agitation magnétique. Le précipité est isolé par aspiration sur une baguette filtrante (voir fig. 3).

Le précipité (nitrates de Sr, Ca, Y, Ra, Pb) est redissous dans le même ballon avec 23 ml d'eau. On répète la précipitation du nitrate de strontium par addition de 77 ml de HNO_3 à 90%, sous agitation magnétique. Cette fois-ci, le précipité est exempt de calcium.

Pour transférer le nitrate de strontium dans un tube à centrifuger de 40 ml, nous le dissolvons par injection d'eau à travers la tige de la baguette filtrante. La solution est aspirée à travers un

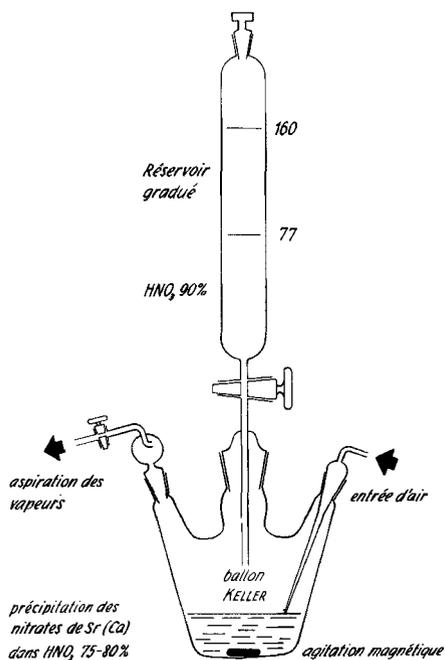


Fig. 2. Précipitation du Sr comme nitrate

entonnoir-filtre (Jéna) 17 G 4 pour éliminer toute impureté solide, et amenée par cette aspiration directement dans le tube à centrifuger. Le contrôle de la présence éventuelle de phosphates dans la solution, réalisé en amenant celle-ci à pH 8 par adjonction de NaOH, a toujours été négatif.

La solution est portée à pH 2 (pH-mètre) par addition d'acide nitrique (1:1). On ajoute 1 ml d'entraîneur d'yttrium (nitrate, 20 mg Y/ml). A 90°, nous précipitons l'hydroxyde d'yttrium par adjonction de NH_4OH jusqu'à pH 8. La solution est séparée du précipité par centrifugation. Ce

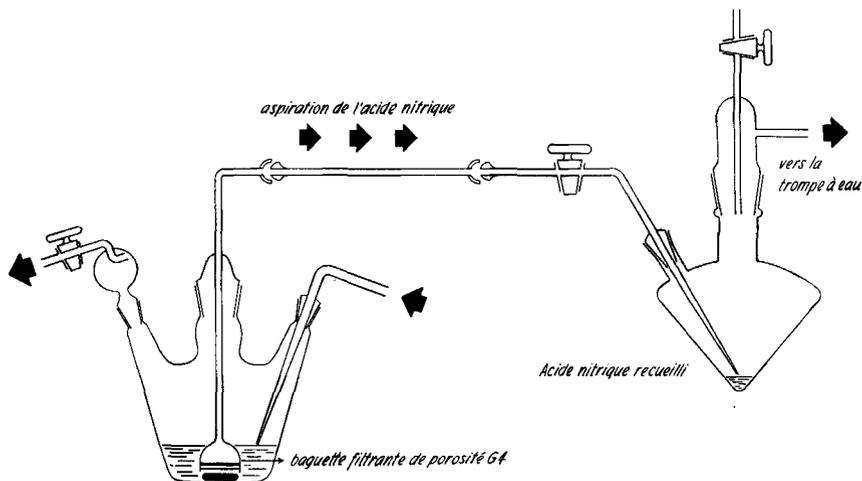


Fig. 3. Filtration et reprécipitation du nitrate de Sr

dernier est repris dans un minimum d'HCl (1:9), et reprécipité par une nouvelle addition d'ammoniaque et séparé par centrifugation. La solution obtenue est jointe à la précédente.

Dans les solutions réunies, nous précipitons le radium et le plomb comme chromates. On ajoute successivement 1 ml d'entraîneur de baryum (nitrate, 20 mg Ba/ml) en milieu tamponné ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$) à pH 5,1 à 20°, puis, à 90°, 1 ml de solution de K_2CrO_4 (48,6 g/l) goutte à goutte et sous agitation mécanique. La séparation des chromates se fait par centrifugation.

Mise en équilibre. De la centrifugation précédente, nous conservons dans un flacon de polyéthylène la solution, qui contient le strontium seul, après avoir ajusté son pH à 2 par HCl (1:1) et ajouté 1 ml d'entraîneur d'yttrium. On prend note de la date.

L'équilibre ^{90}Sr - ^{90}Y constitue un cas d'équilibre séculaire⁵⁾ puisque l'activité du strontium 90 ne décroît pas d'une manière mesurable pendant un grand nombre de périodes de l'yttrium 90. (28 a \gg 64,4 h). D'après les calculs, l'équilibre est atteint après 32 jours. Mais déjà après 15 jours, on peut considérer que les valeurs sont utilisables, car elles représentent plus du 98% des valeurs à l'équilibre.

Extraction de l'yttrium 90 formé. Après 15 jours de repos, nous introduisons la solution dans un tube à centrifuger et nous séparons l'yttrium sous forme d'hydroxyde par une double précipitation, à 90°, par NH_4OH , jusqu'à pH 8 et en présence de 6 gouttes de perhydrol. Pour la deuxième précipitation, l'hydroxyde d'yttrium est repris dans 25 ml d'eau et redissous par adjonction d'HCl (1:1) goutte à goutte. L'hydroxyde est séparé par centrifugation et la liqueur est conservée à nouveau dans un flacon de polyéthylène pour une nouvelle mise en équilibre. Nous pouvons ainsi, par une répétition de l'extraction 15 jours plus tard, vérifier les résultats.

Nous notons la date et l'heure de la séparation de l'hydroxyde d'yttrium 90. Cette heure représente le temps zéro auquel nous rapportons les résultats obtenus au temps de la mesure. L'activité de ^{90}Y , au temps zéro, représente l'activité de ^{90}Sr à ce même moment⁶⁾.

L'hydroxyde d'yttrium est mis en solution à l'aide d'un minimum d'HCl (1:1). On ajoute 25 ml d'eau et précipite l'oxalate d'yttrium par 20 gouttes de solution saturée d'acide oxalique. Le précipité est filtré dans un Gooch (porosité G4). Pour transférer la totalité du précipité, on lave le tube à centrifuger à l'eau saturée d'acide oxalique. Le précipité de $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Y}_2$ est séché sous vide avec quelques gouttes d'acétone anhydre. La dessiccation est terminée dans une étuve à 50°.

Le transfert du précipité à l'aide d'une spatule, du creuset Gooch sur un disque-support PHILIPS P. W. 4134, est presque quantitatif. Le poids d'oxalate transféré est déterminé par gravimétrie. Ce poids, rapporté au poids théorique d'oxalate correspondant aux 20 mg d'yttrium d'entraînement mis en œuvre, permet de déterminer le rendement de l'isolement. – Pour obtenir une préparation homogène, nous humectons le précipité sur le disque par deux à trois gouttes d'alcool absolu, jusqu'à l'obtention d'une suspension épaisse, pâteuse. Celle-ci, soumise à des mouvements vibratoires, se tasse au fond du disque que nous mettons à l'étuve à 50° pour l'évaporation lente de l'alcool. Nous obtenons ainsi une surface lisse, sans fissures d'aucune sorte. – Après refroidissement, nous recouvrons l'échantillon par une feuille de Mylar 12 (DUPONT DE NEMOURS, Mylar type 50 A) et mesurons l'émission β à l'aide d'un compteur à faible mouvement propre (1,2 cpm), compteur anti-coïncidence PHILIPS P. W. 4092.

Étalonnage. A partir de solutions équilibrées de ^{90}Sr - ^{90}Y , d'activité connue, nous avons préparé des échantillons d'oxalate de ^{90}Y afin d'établir le facteur d'efficacité E dû à la géométrie du compteur PHILIPS utilisé. Toutes les mesures ont été faites avec une erreur standard de l'ordre de 1%. Le nombre R_s de coups mesurés par minute, divisé par celui, connu des désintégrations R_d , nous donne $E = R_s/R_d = 0,25$.

Pour effectuer l'étalonnage, nous avons contaminé des urines non radioactives au moyen de différentes activités définies d'une solution étalon de ^{90}Sr - ^{90}Y , provenant de Harwell: STD 1201. L'analyse de ces urines nous a permis de constater qu'il y a des pertes de ^{90}Sr lors des nombreuses opérations chimiques nécessaires à l'obtention de $(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Y}_2$. L'évaluation du facteur d'efficacité comprenant l'effet des pertes inhérentes à la méthode chimique conduit au chiffre de $0,20 \pm 0,01$, lorsque la limite de confiance est de 90%, et pour des activités comprises entre 0,1 $\mu\mu\text{c}$ et 5 $\mu\mu\text{c}$.

Nous avons admis que le facteur d'efficacité de 0,20 est valable pour toutes les activités rencontrées chez les personnes contaminées, même pour les valeurs inférieures à 0,1 $\mu\mu\text{c}$.

⁵⁾ G. B. COOK & J. F. DUNCAN, *Modern Radiochemical Practice*, Oxford 1952.

Résultats

L'Ordonnance fédérale concernant la protection et le contrôle des radiations ionisantes n'étant pas encore promulguée, la prise d'échantillons systématiques ne peut pas être imposée, mais dépend entièrement de la bonne volonté, de la compréhension tant de l'entreprise où travaillent les personnes à examiner que de ces personnes elles-mêmes. Cela introduit une certaine insécurité. En effet, les personnes examinées et dont les résultats d'analyse suivent, pratiquent toujours le métier de peintres sur cadres lumineux. Elles nous ont affirmé ne plus être en contact avec le strontium 90 depuis juin 1959. Mais nous n'avons pas pu nous assurer que les peintures utilisées depuis cette date aient toujours été exemptes de strontium 90.

Pour les calculs de la quantité totale accumulée par ces personnes, nous allons supposer, comme l'ont fait DAVID, MUELLER & REJSKOVA⁶⁾, que les indications des personnes examinées étaient exactes, donc qu'elles ont réellement cessé d'utiliser du strontium 90 depuis juin 1959 et que nous sommes dans la 3^e phase d'excrétion urinaire, caractérisée par une période biologique de 2700 jours.

Résultat des analyses

Sujet	Date de l'émission urinaire	Activité A de ⁹⁰ Sr en μC	Estimation de la quantité A_0 totale accumulée au moment de l'arrêt de l'intoxication	
			$A_0 = \frac{A}{0,23 \cdot 10^{-3}}$	Moyennes
GE 0101	6- 8-1961	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $2,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	9-11-1961	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
	14-12-1961	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
	27-12-1961	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
GE 0102	6- 8-1961	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $2,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	7-11-1961	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
GE 0103	6- 8-1961	$115,3 \cdot 10^{-5}$	$50,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $50,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	20-11-1961	$124,6 \cdot 10^{-5}$	$54,2 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
GE 0104	7- 1-1962	$108,8 \cdot 10^{-5}$	$47,3 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $2,4 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	6- 8-1961	$0,2 \cdot 10^{-5}$ *		
	7-11-1961	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
	14-12-1961	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
GE 0105	26-12-1961	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $28,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	20-11-1961	$66,1 \cdot 10^{-5}$	$28,7 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
BE 0101	7- 1-1962	$63,4 \cdot 10^{-5}$	$27,6 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	} $0,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$
	7- 7-1961	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	
BE 0102	10- 7-1961	$24,0 \cdot 10^{-5}$	$10,4 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$	$10,4 \cdot 10^{-1} \mu\text{C}$

*) Résultat aberrant que nous ne pouvons pas expliquer (faute technique commise par l'intéressé lors du prélèvement de ses urines?).

En utilisant ces données et en admettant que nos analyses ont été effectuées entre le 730^e jour et le 920^e jour après la cessation de la contamination, on peut calculer une élimination quotidienne moyenne de l'ordre de $0,23 \cdot 10^{-3}$ de la quantité totale

⁶⁾ A. DAVID, G. MUELLER & M. KEJSKOVA, communication de la Délégation tchécoslovaque au «Panel on Strontium 90 Chronic Toxicity» A.I.E.A., 3-5 oct. 1960, Vienne.

accumulée au début de la phase lente. Cette valeur nous permet d'estimer la quantité totale accumulée dans chaque cas, au moment de l'arrêt de l'intoxication.

La quantité totale accumulée au début de la phase d'élimination lente sera définie avec plus d'exactitude lorsque, à l'aide d'un grand nombre de déterminations, au cours du temps, nous aurons pu établir l'allure de la courbe d'excrétion avec une plus grande précision.

Pour étudier les effets biologiques des radioéléments déposés dans un organisme humain, nous nous proposons de compléter ultérieurement ces données par des dosages de l'activité radium déterminés, entre autres, par gamma-anthropométrie (whole body counting).

Ce travail a été effectué avec l'aide de l'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE à Vienne et la COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE à Berne, que nous tenons à remercier ici encore de leur appui financier. – Nous remercions aussi M. JACQUES BIERENS DE HAAN et Mlle ANNE-MARIE MIAZZA de leur contribution pratique.

SUMMARY

Examining the urine of some watch-dial painters contaminated by strontium 90, the authors give a first approximation of the total body burden by extrapolating the values obtained during the third phase of elimination. The body burden of highly contaminated persons is found to be of the order of some microcuries, whereas that of less contaminated persons is found to be of some hundredths of microcuries.

Institut du Radium, Genève.

93. Le système $\text{Ca}^{++}\text{-K}^{+}\text{-NH}_4^{+}\text{-NO}_3^{-}\text{-H}_2\text{O}$ à 25°

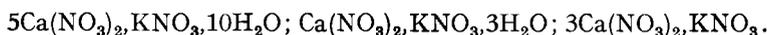
par R. Flatt et H. Ramuz

(9 II 62)

A l'occasion d'une étude se rapportant au système quaternaire $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^{+}\text{-H}^{+}\text{-NO}_3^{-}\text{-H}_2\text{O}$, P. FRITZ¹⁾ a établi le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-NH}_4^{+}\text{-NO}_3^{-}\text{-H}_2\text{O}$ à 25°. A cette température, les composés suivants peuvent apparaître comme corps de fond stables:



Dans une publication récente²⁾, il a été indiqué que le nitrate de calcium forme également des sels doubles avec le nitrate de potassium. Les composés suivants ont été obtenus:



Le diagramme de solubilité du système ternaire $\text{Ca}^{++}\text{-K}^{+}\text{-NO}_3^{-}\text{-H}_2\text{O}$, établi pour 25°, est composé des courbes de saturation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{KNO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ et de KNO_3 . Dans les solutions aqueuses de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de KNO_3 , le sel $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,

¹⁾ P. FRITZ, Thèse, Berne et Lausanne 1946; R. FLATT & P. FRITZ, *Helv.* 33, 2045 (1950).

²⁾ R. FLATT & P. BOCHERENS, *Helv.* 45, 199 (1962).