

which contains only protective groups derived from *t*-butanol. These may be removed quantitatively, without formation of side-products.  $\beta^{1-24}$ -Corticotropin (I) is thus obtained directly in an analytically pure state;  $[\alpha]_D^{25} = -88,6 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,5$  in 1 per cent acetic acid). The biological activity of the product was found to be  $106 \pm 14$  USP-U/mg (ACTH). It is equally active on intravenous application in human beings.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung

## 171. Analyse radiochimique par activation aux neutrons thermiques Dosage direct du vanadium dans un acier 18/8, par mesure de l'activité du vanadium 52 (période 3,76 minutes)<sup>1)</sup>

par W. Haerdi, Ed. Martin et D. Monnier

(30 IV 63)

**I. Introduction.** – Dans deux publications précédentes<sup>1)</sup>, nous avons décrit des applications intéressant l'analyse par activation aux neutrons thermiques, basée sur la formation d'isotopes à courte période (dosage du cobalt par activation du cobalt 60m). Nous proposons ici un dosage, sans séparation, de traces de vanadium dans l'acier 18/8. Cette méthode est plus précise et plus rapide que les méthodes chimiques et physico-chimiques ordinaires.

Le dosage radiochimique du vanadium par activation en <sup>52</sup>V a été utilisé par divers auteurs: BROOKSBANK et coll.<sup>2)</sup> déterminent ainsi le vanadium dans le titane; THOMSON et coll.<sup>3)</sup>, dans le silicium (la méthode est peu précise); KEMP et coll.<sup>4)</sup>, dans les roches et météorites; DEYRIS & ALBERT<sup>5)</sup>, dans l'aluminium, et enfin, dans les aciers, LELIAERT et coll.<sup>6)</sup>, par discrimination (entre 1,3 et 1,55 MeV), méthode basée sur la décroissance du <sup>52</sup>V et du <sup>56</sup>Mn (principal radio-isotope gênant).

La courte période du <sup>52</sup>V ( $T = 3,76$  min) exige un dosage radiochimique très rapide, si possible sans séparations chimiques.

Le dosage que nous proposons diffère de celui de LELIAERT par la méthode d'irradiation, d'étalonnage et de mesure. Il se fait directement sur l'échantillon solide («non destructif» N.D., sans séparation chimique).

**II. Mesure de l'activité.** – Dans le cas de courte période il faut connaître de façon précise, non seulement le temps qui s'écoule entre la fin de l'irradiation et le début de la mesure de l'activité ( $t'$ ), mais aussi la décroissance de l'isotope au cours du

<sup>1)</sup> D. MONNIER, W. HAERDI & J. VOGEL, *Helv.* 44, 897, 1565 (1961).

<sup>2)</sup> W. A. BROOKSBANK, G. W. LEDDICOTTE & S. A. REYNALDS, *Analyt. Chemistry* 28, 1033 (1956).

<sup>3)</sup> B. A. THOMSON, B. M. SHAUSE & M. B. LEBOEUF, *Analyt. Chemistry* 30, 1023 (1958).

<sup>4)</sup> D. M. KEMP & A. A. SMALES, *Analyt. chim. Acta* 23, 397 (1960).

<sup>5)</sup> M. DEYRIS & PH. ALBERT, *Rev. Métallurg., Mémoires scient.* 59, 14 (1962).

<sup>6)</sup> G. LELIAERT, J. HOSTE & J. EECKHAUT, *Analyt. chim. Acta* 19, 100 (1958).

comptage (temps d'accumulation  $t_a' = t_1' - t'$ ,  $t_1' =$  fin de la mesure de l'activité), voir figure 1. La formule habituelle (1):

$$N_{t'} = N_t e^{-0,693 t'/T}, \tag{1}$$

dans laquelle  $N_t$  est l'activité à la fin de l'activation,  $N_{t'}$  l'activité au moment de la mesure,  $T$  la période de l'isotope et  $t'$  le temps qui s'écoule entre la fin de l'irradiation et le début de la mesure, n'est donc applicable que si la diminution de l'activité de l'isotope pendant le temps de comptage ( $t_a'$ ) est négligeable, c.-à-d. si  $T \gg t_a'$ .

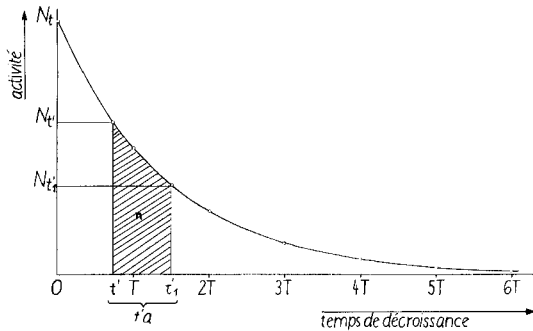


Fig. 1. Décroissance de l'activité au cours du temps et son influence sur le temps de comptage

Nous proposons une formule qui tient compte de cette diminution d'activité. Soit  $n$  l'activité enregistrée pendant  $t_a'$  secondes à partir du temps  $t'$ :

$$n = \int_{t'}^{t' + t_a'} N_{t'} dt';$$

en remplaçant  $N_{t'}$  par sa valeur tirée de (1), on a:

$$n = \int_{t'}^{t' + t_a'} N_t e^{-0,693 t'/T} dt',$$

$$n = \frac{N_t \cdot T}{0,693} [e^{-0,693 t'/T} - e^{-0,693 (t' + t_a')/T}],$$

d'où:

$$N_t = \frac{0,693 n e^{0,693 t'/T}}{T [1 - e^{-0,693 t_a'/T}]}. \tag{2}$$

Deux cas particuliers se présentent:

1)  $t_a' \leq \frac{T}{5}$ , donc  $[1 - e^{-0,693 t_a'/T}] \cong 0,693 t_a'/T$ ,

d'où:

$$\log \frac{N_t \cdot t_a'}{n} = 0,30103 \frac{t'}{T}; \tag{3}$$

2)  $t_a' \geq 7 T$ , donc  $[1 - e^{-0,693 t_a'/T}] = 1$ ,

d'où:

$$\log \frac{N_t T}{n 0,693} = 0,30103 \frac{t'}{T} \quad (4)$$

C'est le cas d'accumulation jusqu'à disparition totale de l'isotope.

Dans notre étude,  $t_a' \leq T/5$ ; les valeurs  $N_t$  nécessaires à la détermination de la concentration seront donc calculées au moyen de la formule (3).

**III. Etude analytique.** – Il s'agit de doser le vanadium dans un acier 18/8 (composition: Fe 72%, Cr 18,5%, Ni 8,15%, Mn 0,98%, Cu 0,125%, V 0,073%, Mo 0,055%, Ti 0,047%, Co 0,045%, As 0,024%, Nb 0,002%, Si 0,5%, C 0,31%).

On a constaté que lors de l'irradiation de 0,049 g de cet acier, pendant 5 minutes ( $t$ ) dans un flux de  $10^9$  n cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, les isotopes radioactifs avec leurs caractéristiques et activités énumérés dans le tableau I prennent naissance.

Tableau I. Principaux radio-isotopes formés par irradiation de 0,049 g d'acier 18/8 dans un flux ( $f$ ) de  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>s pendant 5 min ( $t$ ) – Valeurs calculées

Eléments (M)	μg dans 0,049 g d'acier 18/8 (p)	isotope de formation	section efficace en barns ( $\epsilon$ )	réact. nucl.	radio-isotopes formés	énergie gamma (MeV)	période	activ. totale en μc ( $N_t$ )
Fe (55, 85)	0,03528 · 10 <sup>6</sup>	<sup>58</sup> Fe	0,0022	n, γ	<sup>59</sup> Fe	1,10–1,29	45 j	1,2 · 10 <sup>-6</sup>
		<sup>54</sup> Fe	0,128	n, γ	<sup>55</sup> Fe	(β)	2,94 a	négligeable
Cr (52,01)	8,82 · 10 <sup>3</sup>	<sup>50</sup> Cr	0,69	n, γ	<sup>51</sup> Cr	0,323	27,8 j	1,6 · 10 <sup>-4</sup>
		<sup>52</sup> Cr	non déterm.	n, p	<sup>52</sup> V	1,43	3,76 min	négligeable
Ni (58,69)	3,29 · 10 <sup>3</sup>	<sup>64</sup> Ni	0,0292	n, γ	<sup>65</sup> Ni	0,37-1,12-1,49	2,56 h	7,2 · 10 <sup>-4</sup>
		<sup>62</sup> Ni	0,0549	n, γ	<sup>63</sup> Ni	(β)	125 a	négligeable
		<sup>58</sup> Ni	0,0061	n, p	<sup>58</sup> Co	0,81–1,62	71 j	2,2 · 10 <sup>-7</sup>
Mn (54,93)	980	<sup>56</sup> Mn	13,4	n, γ	<sup>56</sup> Mn	0,85-1,81-2,12	2,58 h	< 8,7 · 10 <sup>-2</sup>
		<sup>55</sup> Mn	non déterm.	n, α	<sup>52</sup> V	1,43	3,76 min	négligeable
V (50,95)	36	<sup>51</sup> V	4,489	n, γ	<sup>52</sup> V	1,43	3,76 min	4,7 · 10 <sup>-2</sup>
Mo (95,95)	980	<sup>98</sup> Mo	0,031	n, γ	<sup>99</sup> Mo	0,04–0,78	6,7 h	< 4,4 · 10 <sup>-5</sup>
		<sup>100</sup> Mo	0,019	n, γ	<sup>101</sup> Mo	0,19–0,96	15 min	< 7,3 · 10 <sup>-4</sup>
Si (28,08)	245	<sup>30</sup> Si	0,0034	n, γ	<sup>31</sup> Si	1,26	2,62 h	1,1 · 10 <sup>-5</sup>
Co (58,94)	22,5	<sup>60</sup> Co	37	n, γ	<sup>60</sup> Co	1,17–1,33	5,27 a	2,9 · 10 <sup>-7</sup>
		<sup>59</sup> Co	17	n, γ	<sup>60m</sup> Co	0,059	10,5 min	3,5 · 10 <sup>-2</sup>

L'examen du tableau I montre que seuls le <sup>56</sup>Mn et le <sup>60m</sup>Co ont une forte activité. Mais si la mesure de celle-ci se fait au spectromètre γ, le <sup>60m</sup>Co ne gêne pas, car son photopic est à 0,059 MeV alors que celui du <sup>52</sup>V a une énergie de 1,43 MeV. Par contre le <sup>56</sup>Mn formé gêne, car ses photopics sont à 0,85, 1,81 et 2,12 MeV.

Nous avons cherché à éliminer cet effet perturbant sans séparations exigeant une mise en solution. Pour une étude systématique, les échantillons suivants ont été soumis à l'irradiation.

L'irradiation 1 nous a fourni les spectres γ des produits d'activation des principaux éléments renfermés dans l'acier 18/8, l'irradiation 2 permet d'établir la courbe d'étalonnage approximative du vanadium et l'irradiation 3 a pour objet l'étude de l'interférence du Mn et le dosage du vanadium dans l'acier 18/8.

Tableau II. *Echantillons irradiés* ( $f \approx 10^9$  n/cm<sup>2</sup>s)

B. F. = bruit de fond p. f. = papier filtre

<i>Irradiation 1</i> 30 minutes	<i>Irradiation 2</i> 15 minutes	<i>Irradiation 3</i> 5 minutes
1 a) p. f. + 50 $\mu$ g Co	2 a) p. f. + 1 $\mu$ g V	3 a) rondelle acier 18/8: 0,049157 g
1 b) p. f. + 1000 $\mu$ g Mn	2 b) p. f. + 10 $\mu$ g V	3 b) <i>idem</i> : 0,15216 g
1 c) Ni <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (8000 $\mu$ g Ni)	2 c) p. f. + 100 $\mu$ g V	3 c) p. f. + 69,8 $\mu$ g V
1 d) Cr mét. solide (18000 $\mu$ g Cr)	2 d) p. f. seul (B. F.)	3 d) p. f. + 1000 $\mu$ g Mn
1 e) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (72000 $\mu$ g Fe)		3 e) p. f. seul (B. F.)

1. *Préparation des échantillons.* – *Mode opératoire:* une rondelle de papier filtre (diamètre 14 mm) est imbibée de 10  $\mu$ l de solution renfermant par exemple 50  $\mu$ g de cobalt (échantillon 1 a), séchée et placée dans le porte-échantillon (nous procédons de la même manière pour les échantillons 1 b, 2 a, 2 b, 2 c et 3 d). Pour le vanadium de l'échantillon 3 c, une rondelle de papier filtre est imbibée de 10  $\mu$ l de solution renfermant 9,97  $\mu$ g de vanadium, et séchée; l'opération est répétée 7 fois de sorte que le papier filtre renferme 69,8  $\mu$ g de vanadium. L'oxyde de fer, le carbonate de nickel, le chrome, sont introduits dans de petits sachets en polyéthylène (2,5/2,5 cm) qui sont fixés dans le porte-échantillon. Les deux rondelles d'acier (diamètre 14 mm) sont placées directement dans le porte-échantillon. Celui-ci est constitué d'un cylindre creux en polyéthylène (125 mm long, 20 mm diamètre extérieur, 14 mm diamètre intérieur), fermé aux deux extrémités et coupé dans le sens de sa longueur. Les rondelles de papier filtre sont placées dans un des demi-cylindres, perpendiculairement à l'axe et séparées les unes des autres par des anneaux de polyéthylène de 9 mm de diamètre intérieur, de 14 mm de diamètre extérieur et de 5 mm d'épaisseur. Le tout est recouvert par le deuxième demi-cylindre, et maintenu fermé par une bande adhésive.

2. *Conditions d'irradiation.* Les irradiations ont été effectuées à Genève, au réacteur homogène A.G.N. 201 P, de l'Institut de Physique de l'Université. Les échantillons ont été soumis respectivement pendant 30, 15 et 5 minutes à un flux de neutrons de  $10^9$  n/cm<sup>2</sup>s environ; le porte-échantillon est introduit dans le cœur de la pile au moyen d'une canne à laquelle il est fixé par un ruban adhésif. Deux repères portés sur cette canne permettent de maintenir l'échantillon dans les limites de la zone (50 cm) où le flux de neutrons est constant.

3. *Appareillage.* Toutes les mesures d'activité ont été effectuées au moyen du spectromètre gamma SAIP modèle «SAM 60» à 60 canaux, muni d'un cristal plat de NaI (Tl), diamètre 7,5 cm, hauteur 7,5 cm. Nous ne mentionnerons pas ici les conditions d'enregistrement des spectres (gain, sensibilité, bande, etc.), car elles varient d'un appareil à l'autre et selon le but à atteindre.

4. *Mesure du temps.* Le chronomètre est enclenché au moment où la canne est en place dans la pile. On admet, en première approximation, que le temps mort pendant lequel l'échantillon passe du flux 0 au flux maximum est d'environ 1 seconde. En fin d'irradiation, la canne est retirée et on compte un nouveau temps mort de 1 seconde environ. Dans nos conditions de travail, l'erreur qui en résulte est peu importante, car tous les échantillons y compris l'étalon sont irradiés simultanément. Dans le calcul de l'activité au temps  $t' = 0$ , on commet une erreur provenant de la mesure du temps de fin d'irradiation ( $\pm 1$  seconde). Dans la mesure du temps d'accumulation on commet une première erreur dans la mesure du temps de début d'accumulation ( $\pm 0,5$  s) et une deuxième dans la mesure du temps de fin d'accumulation ( $\pm 0,5$  s). On fait donc, dans la mesure du temps d'accumulation ( $t'_a$ ), une erreur de  $\pm 1$  s environ.

5. *Mesure des activités.* L'échantillon irradié est introduit dans une capsule cylindrique en verre (20 mm de haut et 25 mm de diamètre) et cette dernière est placée sur le cristal de 7,5/7,5 cm surmontant le photomultiplicateur.

Le temps d'accumulation ( $t'_a$ ) des échantillons irradiés 2 a, 2 b, 2 c, 2 d, 3 a, 3 b, 3 c, 3 d, 3 e est de 0,5 min, celui des échantillons 1 a, 1 b, 1 c, 1 d, 1 e, de 1 min. Ainsi, pour tous les échantillons contenant du vanadium,  $t' = 0,5$  min. La formule (3) peut donc être appliquée pour le calcul de l'activité  $N_t$  du radio-isotope à la fin de l'irradiation. Pour le <sup>52</sup>V on aura:

$$\log \frac{N_t 0,5}{n} = 0,08 t' \quad (5)$$

Pour la détermination de l'activité sur le pic du  $^{52}\text{V}$  (1,43 MeV), nous avons considéré la somme des coups accumulés dans 3 canaux donnant les énergies comprises entre 1,385 et 1,475 MeV (canaux 27–28–29).

6. *Détermination de la période du photopic obtenu, de la courbe d'étalonnage du  $^{52}\text{V}$  et de la sensibilité du dosage.* Pour identifier de façon certaine le  $^{52}\text{V}$ , la période  $T$  du photopic de 1,43 MeV est déterminée sur le spectre  $\gamma$  des échantillons 2c et 3c.

Tableau III. *Détermination de la décroissance du pic de 1,43 MeV ( $^{52}\text{V}$ )*

$t'$	$A'$	cpm au temps $t'$	cpm au temps $t' = 0$	période min	moyenne	échantillons
4,50	—	7710	17 674	—		
11,10	6,60	2002	15 469	3,39		
13,45	8,95	1324	15 773	3,52	3,52	2c
16,60	12,10	772	16 430	3,65	$\pm 3,7\%$	(100 $\mu\text{g V}$ )
42,53	38,03	(16) B. F.	—	—		
3,03	—	4396	7 682	—		
8,05	5,02	1664	7 331	3,58		
13,42	10,39	644	7 629	3,75	3,66	3c
19,28	16,25	202	7 043	3,66	$\pm 2,5\%$	(69,8 $\mu\text{g V}$ )
23,60	20,57	122	(9 427)	(2,42)		
33,00	29,97	(12) B. F.	—	—		

Les valeurs inscrites dans la colonne 4 sont déterminées par la formule (5) (v. aussi III. 5). De tous les cpm, le bruit de fond a été déduit (16 cpm pour l'échantillon 2c et 12 cpm pour l'échantillon 3c).

La période  $T$  est calculée au moyen de la formule classique de décroissance (v. formule 1), en utilisant les cpm de la première et sixième ligne du tableau (7710 et 4396 cpm) comme activité de référence. La période trouvée est d'environ 3,6 min. Périodes données dans la littérature: 3,77<sup>7)</sup>, 3,76<sup>8)</sup> et 3,75 à 3,79 min<sup>9)</sup>.

La courbe d'étalonnage a été établie au moyen de quantités connues de vanadium déposées sur des rondelles de papier filtre (échantillons 2a, 2b et 2c). Un papier filtre, sans adjonction de V (échantillon 2d) ne présente aucune activité gênant la détermination des cpm à 1,43 MeV; il a été utilisé pour la détermination du bruit de fond (B. F.) à soustraire des divers spectres gamma (il est le même que celui obtenu pour l'échantillon 2c après un temps de refroidissement  $t' = 50$  min).

Tableau IV. *Courbe d'étalonnage du vanadium*

Echantillons	V $\mu\text{g}$	$t'$	cpm $t'$	cpm $t' = 0$
2a	1	1,36	143	184
2b	10	3,03	1004	1755
2c	100	4,50	7710	17674

Dans nos conditions d'irradiation et d'enregistrement des spectres, il est possible de mesurer avec une précision suffisante l'activité d'un photopic correspondant au tiers de la valeur du bruit de fond à l'endroit de la mesure, soit 5 cpm (B. F. = 16), avec une erreur d'environ 20%. La courbe d'étalonnage montre qu'il est possible de déterminer encore 0,05  $\mu\text{g}$  de V environ, le transport

<sup>7)</sup> C. E. CROUTHAMEL, Applied Gamma Spectrometry, Pergamon Press, Londres 1960.

<sup>8)</sup> W. SCHULZE, Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, Enke Verlag, Stuttgart 1962.

<sup>9)</sup> W. KUNZ & J. SCHINTLMUSTER, Tabellen der Atomkerne, Akademie Verlag, Berlin 1959.

de l'échantillon irradié de la pile au local de mesure nécessitant 1 min au maximum dans nos conditions de travail.

7. *Les interférences.* Les échantillons 1 a, 1 b, 1 c, 1 d et 1 e nous permettent d'établir les spectres des produits d'activation des principaux constituants de l'acier 18/8 dans nos conditions de travail, et ainsi de connaître les éléments susceptibles de gêner le dosage du vanadium. Comme prévu, le manganèse 56 est le seul élément perturbateur. Le spectre de l'acier 18/8 irradié, effectué après 34,25 min de décroissance (v. fig. 4) en est une preuve. Nous pouvons admettre comme nous l'avons fait ci-dessus pour le bruit de fond, qu'il est encore possible de doser le  $^{52}\text{V}$  au photopic de 1,43 MeV si, pour cette énergie, l'activité due aux effets secondaires du  $^{56}\text{Mn}$  ne dépasse pas le triple de celle du vanadium activé. En partant des données du tableau V, nous pouvons établir un graphique (fig. 2) donnant le rapport  $\mu\text{g V}/\mu\text{g Mn}$ , en fonction du temps de refroidissement  $t'$ , pour lequel le dosage direct du vanadium en présence de manganèse est encore possible dans nos conditions d'irradiation et de mesure. Nous avons admis que c'était le cas pour  $\text{cpm } ^{52}\text{V}/\text{cpm } ^{56}\text{Mn} \geq 1/3$ .

Exemple: lorsque le rapport  $\mu\text{g V}/\mu\text{g Mn}$  d'un acier est égal à 1 (valeur inscrite en ordonnée sur le graphique 2), il est nécessaire, après irradiation, d'effectuer l'enregistrement du spectre

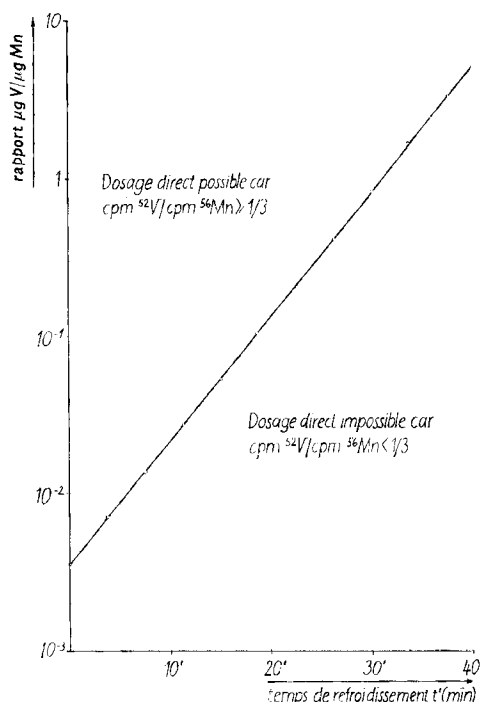


Fig. 2. Valeurs du rapport  $\mu\text{g V}/\mu\text{g Mn}$  en fonction du temps de refroidissement  $t'$  pour lequel le dosage direct du vanadium en présence de manganèse est encore possible

Tableau V. Activité (cpm) mesuré sur le spectre du  $^{52}\text{V}$  (éch. 3c) et du  $^{56}\text{Mn}$  (éch. 3d) à l'emplacement du photopic de 1,43 MeV du  $^{52}\text{V}$

Radio-isotope	$\mu\text{g}$ irradiés	$t'$	cpm $t'$	cpm $t' = 0$	cpm ( $t' = 0$ ) pour 100 $\mu\text{g}$ irradiés
$^{52}\text{V}$	69,8	3,03	4396	7682	11 006
$^{56}\text{Mn}$	1000	17,20	1096	1183	118

gamma après un temps de refroidissement  $t' \leq 31$  min (valeur inscrite sur l'axe des abscisses du graphique 2). En effet, la période du  $^{52}\text{V}$  étant inférieure à celle du  $^{56}\text{Mn}$ , c'est après 31 min de refroidissement que le rapport  $\text{cpm } ^{52}\text{V}/\text{cpm } ^{56}\text{Mn}$  devient égal à  $1/3$ , condition limite pour un dosage direct.

**IV. Dosage direct du vanadium dans l'acier 18/8.** – Un acier de cette composition renferme 0,5–1% de Mn et environ 0,1% de V. La figure 2 montre que la mesure de l'activité doit donc se faire pour un temps  $t'$  aussi court que possible et en tout cas inférieur ou égal à 18,5 min. Les figures 3 et 4 représentent l'une, le spectre de l'échantillon 3a au temps  $t' = 0,65$  min, et l'autre, le même échantillon après un temps  $t' = 34,25$  min. Dans ce dernier cas, le photopic de 1,43 MeV du  $^{52}\text{V}$  a complètement disparu.

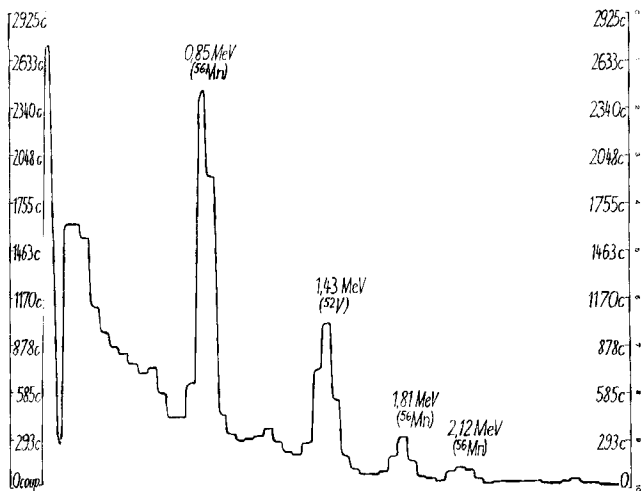


Fig. 3. Spectre de 0,049 g d'acier 18/8 irradié ( $t' = 0,65$  min) accumulation: 30 s

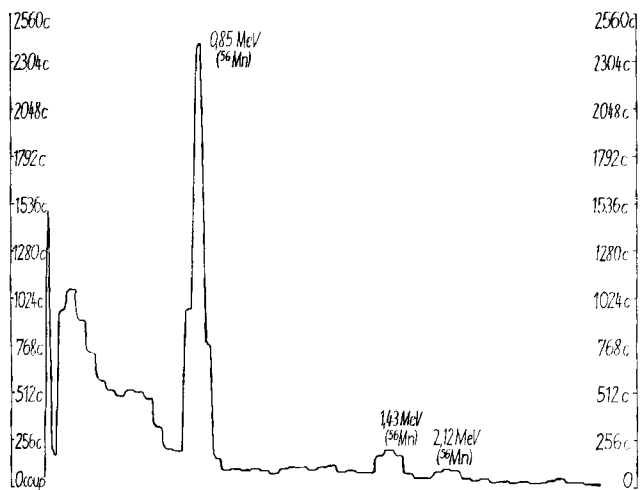


Fig. 4. Spectre de 0,049 g d'acier 18/8 irradié ( $t' = 34,25$  min) accumulation: 30 s

Dans le tableau VI, nous donnons les résultats de 2 séries de mesures 3a et 3b - temps d'accumulation  $t_a' = 30$  s).

Tableau VI. Détermination directe de la teneur en vanadium de l'acier 18/8 activé (cristal 7,5/7,5 cm)

Echantillons	$t'$ min	cpm ( $t'$ ) $^{52}\text{V} + ^{56}\text{Mn}$	cpm ( $t'$ ) $^{56}\text{Mn}$	cpm ( $t'$ ) $^{52}\text{V}$	cpm $^{52}\text{V}$ $t' = 0$	ppm V dans 18/8
3a (0,049 g)	0,65	4543	666	3877	4 363	838
	6,32	2032	650	1382	4 428	850
	11,55	1140	637	503	4 219	810
	34,25	581	581	—	—	—
moyenne						832 ± 2,6%
3b (0,152 g)	4,68	7624	2233	5391	12 778	791
	9,78	4406	2188	2218	13 542	838
	15,11	2954	2142	812	13 123	812
	37,15	1965	1965	—	—	—
moyenne						814 ± 3%
3c (69,8 µg V)	moyenne tirée de la colonne 4 tabl. III (éch. 3c): 7421 cpm					
3d (1000 µg Mn)	17,20	1096	1096	—	—	—

La colonne 3 comprend les cpm accumulés dans les canaux correspondants au photopic du  $^{52}\text{V}$  après un temps de refroidissement  $t'$  (colonne 2) B. F. soustrait (ce dernier déterminé au moyen de l'échantillon 3c après un temps de refroidissement  $t' = 33$  min, v. tabl. III).

La colonne 5 renferme les cpm au photopic du  $^{52}\text{V}$  après soustraction des cpm dus au  $^{56}\text{Mn}$  (ceux-ci étant déterminés après disparition du photopic du  $^{52}\text{V}$ , soit 34,25 min pour éch<sup>t</sup>. 3a et 37,15 min pour éch<sup>t</sup>. 3b).

Dans la colonne 6 sont inscrits les cpm du  $^{52}\text{V}$  au temps  $t' = 0$ , déterminés au moyen de la formule (5), page 1575.

La dernière colonne renferme les ppm du vanadium contenus dans l'acier 18/8 étudié, en se référant à l'étalon du vanadium pur irradié dans les mêmes conditions (éch<sup>t</sup>. 3c); valeurs données dans la dernière colonne du tableau VI.

Les résultats de l'analyse sont: 832 et 814 ppm. L'analyse par spectrométrie de fluorescence X<sup>10)</sup> donne un chiffre plus faible (730 ppm).

La durée de l'analyse simultanée de 6 échantillons d'acier 18/8 est d'environ 40 min; soit préparation de l'étalon: 3 min; irradiation: 5 min; transfert: 1 min; enregistrement de huit spectres (1 étalon, 1 B.F. et 6 échantillons d'acier): 16 min; interprétation: 15 min.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail, ainsi que les responsables de la pile atomique de l'Université de Genève, M. le Prof. E. HEER et ses collaborateurs: M. le D<sup>r</sup> R. BEELER et M. J.-F. RENEVEY, de leur amabilité.

<sup>10)</sup> Analyse effectuée par ANALIX S.A., Genève, sur un échantillon de 18/8.



## RÉSUMÉ

Les valeurs (832 et 814 ppm) obtenues par dosage direct du vanadium dans le 18/8 activé, sont plus élevées que celles déterminées par spectrométrie de fluorescence X (730 ppm). La méthode proposée a l'avantage d'être rapide, simple et sensible. Il est possible, dans nos conditions d'activation et de mesure, d'effectuer le dosage direct (N.D) sur 0,1 à 0,05 mg d'acier environ, la limite de dosage étant de 0,05  $\mu\text{g}$  de vanadium.

Laboratoire de chimie analytique  
de l'Université de Genève

## 172. Etude du mécanisme de la réaction des dérivés phosphométhyléniques et des phosphobétaïnes avec le benzaldéhyde

par S. Fliszár, R. F. Hudson et G. Salvadori

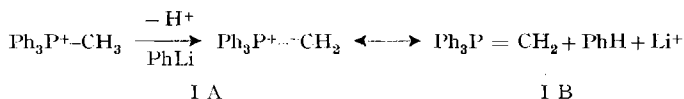
Dédié à M. le Professeur Th. POSTERNAK à l'occasion de son 60me anniversaire

(13 V 63)

Les dérivés phosphorés dont la réactivité a été étudiée dans le présent travail peuvent être désignés de deux façons: «Phosphoranes» (de  $\text{PH}_5$ ) ou «Phosphométhylènes» (de  $\text{R}_3\text{P}=\text{CHR}' \leftrightarrow \text{R}_3\text{P}^+-\text{CHR}'$ ).

Pour clarifier la discussion, nous employons le terme «Phosphobétaïnes» exclusivement pour les phosphométhylènes dont la charge négative est stabilisée du fait que  $\text{R}'$  est un groupe carbonyle.

Les composés du type  $\text{R}_3\text{P}^+-\text{CHR}'$  (phosphométhylènes) réagissent facilement avec les groupes carbonyle (réaction de WITTIG) pour donner un oxyde de phosphine,  $\text{R}_3\text{PO}$ , et une oléfine<sup>1</sup>). Le mécanisme de cette réaction a été discuté récemment par WITTIG, WEIGMANN & SCHLOSSER<sup>2</sup>). Quant aux dérivés phosphométhyléniques, ils se forment par traitement d'un sel de phosphonium avec une base forte, par exemple les phényl- et butyl-lithium ou l'hydrure de sodium, qui extrait le proton d'un atome de carbone placé en  $\alpha$  par rapport au phosphore, sans provoquer de réaction secondaire.



On admet que le dérivé phosphométhylénique est stabilisé par une conjugaison du type  $d\pi-p\pi$ , hypothèse corroborée par les études cinétiques de DOERING & HOFFMANN<sup>3</sup>) qui ont montré que, dans ce cas, les dérivés quaternaires du phosphore réagissent beaucoup plus facilement que les composés quaternaires correspondants de l'azote. Le phosphométhylène I ne peut être isolé comme tel mais seulement sous forme d'un complexe englobant le solvant et le sel de lithium produit dans la ré-

<sup>1</sup>) U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chemie* 71, 260 (1959).

<sup>2</sup>) G. WITTIG, H. D. WEIGMANN & M. SCHLOSSER, *Chem. Ber.* 94, 676 (1961).

<sup>3</sup>) W. E. VON DOERING & A. K. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 521 (1955).