

Dosage du tritium dans un compteur proportionnel

II. Préparation des échantillons

Par P. A. CICCARONE*, G. THOMAS et W. G. VERLY**

Laboratoire des Isotopes

(Institut Léon Fredericq, Biochimie, Université de Liège et Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire-Bruxelles)

Avec 3 figures

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

Résumé. Le composé organique tritié est brûlé dans un courant d'oxygène et l'eau de combustion est transférée sous vide dans un tube vierge qui contient des tournures de magnésium; le tube est ensuite scellé et chauffé à 550° C pendant 1 heure. Le tritium de l'hydrogène de réduction est mesuré dans un tube proportionnel en présence de méthane.

Ni l'appareil à combustion, ni les tournures de magnésium ne sont la source d'hydrogène ou d'un autre gaz, de sorte que la mesure de l'activité spécifique de l'hydrogène de réduction peut servir pour calculer la concentration du tritium dans le composé organique.

L'effet de mémoire dans l'appareil à combustion est négligeable et l'erreur sur l'ensemble des opérations est de 1,5% environ.

Le produit organique tritié est brûlé dans un courant d'oxygène purifié et l'eau de combustion est réduite en hydrogène; l'hydrogène tritié et du méthane sont introduits dans un compteur proportionnel. La méthode de comptage a été décrite par VERLY, HUNEBELLE et THOMAS [1].

L'appareil à combustion et réduction primitivement décrit par GRAFF et RITTENBERG [2] pour des mesures de deutérium, et utilisé par VERLY, RACHELE, DU VIGNEAUD, EIDINOFF et KNOLL [3] et par VERLY [4] pour des produits tritiés, présente l'inconvénient d'un très grand effet de mémoire. La fig. 1 donne les résultats obtenus pour 7 combustions et réductions successives du même produit tritié; elle montre qu'il faut 3 ou 4 opérations avant que l'appareil ne soit complètement équilibré avec l'hydrogène

* Chercheur du C.N.R.N.; adresse actuelle: C.N.R.N., Div. Biologica, Via Belisario, Rome, Italie.

** Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

de réduction, condition nécessaire pour obtenir une mesure correcte. La réduction se fait sous vide sur du zinc à 410° C ou sur du magnésium à 550° C, et l'expérience a montré que c'est dans le tube à réduction que l'effet de mémoire siège principalement.

Pour obvier à cet inconvénient, on a décidé de faire chaque réduction dans un tube vierge en s'inspirant de la méthode décrite par WILZBACH, KAPLAN et BROWN [5]. On a greffé sur l'appareil à combustion une rampe de tubes contenant du zinc ou du magnésium; ces tubes sont scellés un à un après avoir reçu l'eau d'une combustion. Le produit final est de l'hydrogène pur; il peut être utilisé pour faire la mesure dans un tube proportionnel qui a une sensibilité environ 100 fois plus grande que la chambre à

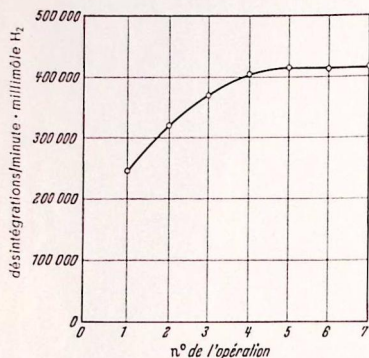


Fig. 1. Après combustion et réduction d'un produit non radioactif, l'appareil est utilisé pour préparer de l'hydrogène à partir de thymidine tritiée. La figure montre que l'activité spécifique de l'hydrogène tritié augmente d'une opération à la suivante avant de se stabiliser à partir de la cinquième; ces opérations sont faites sans interruption

ionisation dont se servent WILZBACH, KAPLAN et BROWN [5] pour le mélange gazeux assez mal défini obtenu en traitant le produit organique simultanément par de l'oxyde de nickel et du zinc en présence d'eau.

La méthode étant basée sur la mesure de l'activité spécifique de l'hydrogène (VERLY, HUNEBELLE et THOMAS [1]), il convenait de s'assurer que le gaz dont on mesurait la pression était exclusivement de l'hydrogène provenant de l'échantillon tritié.

Détails expérimentaux et résultats

Impuretés dans le zinc qui sert à la réduction

On met dans un tube en verre pyrex Corning 1720 muni d'un capillaire recourbé et fermé à une extrémité, et d'un étranglement à l'autre, 3 gr de zinc granulé Baker 40 mesh. Le tube évacué 5 minutes avec une pompe mécanique, est scellé au chalumeau et chauffé 1 heure à 640° C (cf. WILZBACH, KAPLAN et BROWN [5]). On note la formation de 0,4 ml (ramené aux conditions normales) d'un gaz qui est vraisemblablement de l'hydrogène dérivant de 1,7 mg de $Zn(OH)_2$.

Comme cet hydroxyde se décompose à 125° C en H_2O et ZnO , le zinc BAKER est placé pendant une nuit dans une étuve à 135° C sous vide; le lendemain, le zinc refroidi est mis dans une bouteille parfaitement sèche et tenu dans un exsiccateur dont l'atmosphère est séchée par P_2O_5 . Le zinc ainsi traité, chauffé à 640° C en tube scellé, dégage encore des quantités détectables de gaz.

Impuretés du magnésium utilisé comme réducteur

Lorsqu'on chauffe à 550° C, en tube scellé, de la poudre de magnésium Merck 5816, on observe également une libération de gaz que l'on ne parvient pas à éliminer complètement en chauffant la poudre sous vide préalablement à son emploi. Par contre, aucune quantité détectable de gaz n'est formée quand on utilise des tournures de magnésium pour GRIGNARD (C. ERBA).

Le calcul de la radioactivité étant basé sur l'activité spécifique du gaz de réduction, le travail a été poursuivi en se servant de tournures de magnésium.

Etude de la réduction de l'eau par des tournures de magnésium

Pour ne pas contaminer le tube proportionnel, il est essentiel de s'assurer que l'eau tritiée est complètement réduite en hydrogène.

On place dans plusieurs tubes à réduction 100 mg de tournures broyées dans un moulin, puis tamisées (16—30 mesh) pour franchir aisément l'étranglement du tube, et des petits capillaires scellés contenant 3 à 5 mg d'eau; les tubes sont scellés sous vide et chauffés 1 heure à des températures variant entre 500 et 650° C. Après refroidissement, on constate qu'une température de 550° C est nécessaire pour que l'eau disparaisse visiblement. Cette réduction complète est vérifiée par spectrométrie de masse sur un échantillon de 10 mg d'eau chauffé 1 heure à 550° C en présence de 100 mg de tournures de magnésium. Lorsqu'il est ainsi chauffé, le magnésium sublime partiellement et couvre d'un dépôt noir plus ou moins uniforme la paroi du tube refroidi.

Le nouvel appareil à combustion

On a alors construit l'appareil à combustion représenté dans la fig. 2. Il comprend une bonbonne d'oxygène séché (0,8 gr d'eau par m³), un régulateur de pression à mercure (1), un tube de perchlorate de magnésium (2), un four de CuO chauffé à 700° C (3), un piège spirale plongé dans la carboglace (4), un compte-bulles à H_2SO_4 concentré (5), un tube en U rempli de perchlorate de magnésium (6), le tube à combustion en quartz (7), un piège pour retenir l'eau de combustion (8), les tubes à réduction qui contiennent du magnésium (9).

On travaille sous vide de la pompe mécanique à partir du robinet à voie progressive r_2 . Le tube à combustion contient, dans sa partie chauffée à 700° C, une toile de platine enroulée placée entre deux petits bouchons de toile d'argent; l'échantillon est mis dans une micro-nacelle en platine en amont de laquelle se trouve un bouchon en toile de platine.

Voici les détails de la manipulation:

- le robinet r_2 est réglé de manière à avoir 1 bulle par seconde (compte-bulles 5);
- on ferme r_1 , on enlève le bouchon *b*, on place la nacelle qui contient l'échantillon à 7 cm de la partie chauffée et le bouchon de platine 3 cm derrière; on remet *b* et on ouvre r_1 ;
- le piège 8 est mis dans la carboglace;
- on allume un bec MECKER et on l'approche du tube à combustion en amont du bouchon de platine, lentement de manière à ne pas arrêter le débit d'oxygène à travers le compte-bulles. Lorsque l'équilibre

température-pression est bien établi, on fait avancer le MECKER de manière à l'approcher de l'échantillon. La combustion de l'échantillon est faite très lentement pour ne jamais arrêter le débit d'oxygène à travers le compte-bulles; lorsqu'elle est terminée, le MECKER est lentement approché du four. Ce premier passage dure environ 10 minutes. On repasse une deuxième fois le MECKER en commençant 5 cm en amont du bouchon de platine; on attend que le quartz soit

réduction après une manœuvre sans échantillon, indiquent que le composé placé dans la nacelle est la seule source d'hydrogène dans l'appareil à combustion.

Le cylindre délimité par la cathode du tube proportionnel utilisé pour la mesure a un volume de 82 cm³ (VERLY, HUNEBELLE et THOMAS [1]), de telle sorte qu'il contient 4,40 micromoles d'hydrogène quand le tube est rempli sous 1 mm Hg de pression à 25° C. L'activité mesurée pour l'eau tritiée est donc

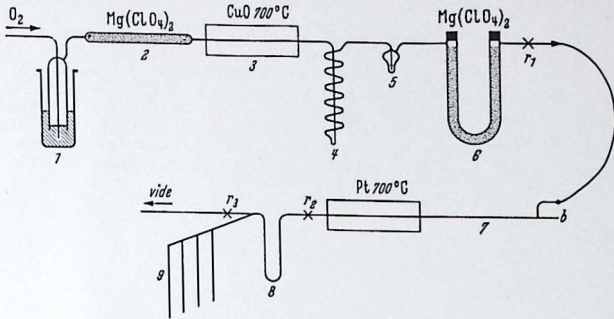


Fig. 2 A. Vue générale de l'appareil à combustion

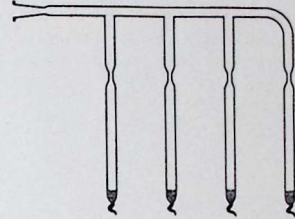


Fig. 2 B. Rampe à 4 tubes contenant des tournures de magnésium

porté au rouge avant de progresser; ce deuxième passage dure 5 minutes. Le MECKER est éteint.

- on laisse passer O₂ pendant 10 minutes;
- r₁ est fermé et r₂ ouvert progressivement pour faire le vide dans le tube à combustion et récupérer toute l'eau qui s'y trouve. Après 2 minutes, on ferme r₂;
- on attend 5 minutes pour obtenir un bon vide dans le piège 8 et les tubes 9, puis on ferme r₃;
- on enlève la carbolgace de 8 et on y plonge un tube de la rampe 9. Quand l'eau a visiblement disparu du piège, on le chauffe légèrement avec un sèche-cheveux; après 10 minutes, on scelle le tube à magnésium avec un chalumeau.

de 23,6 désintégrations par minute par micromole. On voit à nouveau que, aux erreurs expérimentales près, toutes les désintégrations qui se produisent dans le cylindre cathodique sont comptées (cf. [1]).

Expérience avec un produit organique tritié

Après avoir brûlé dans l'appareil à combustion du myleran (di-méthylsulfonate de butanediol-1,4) non marqué, 7 prises d'environ 6 mg de myleran tritié (6)

Essai sans échantillon

La nacelle étant vide, toutes les opérations sont faites suivant les indications données au chapitre précédent. Après 1 heure de chauffage à 550° C, le tube à réduction ne contient aucun gaz.

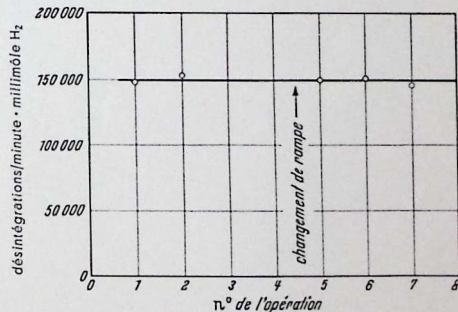
Expérience avec eau tritiée

Une eau tritiée étalon ayant une activité de 23,8 désintégrations par minute par micromole (± 7%) est réduite de deux manières différentes avant que l'on fasse la mesure de sa radioactivité:

- des échantillons de 3 à 5 mg sont scellés dans des capillaires que l'on place directement dans des tubes contenant du magnésium en tournures. On mesure une activité spécifique moyenne de 103,7 ± 1,2 coups par minute par mm Hg d'hydrogène dans le tube compteur à 25° C;
- d'autres échantillons sont placés dans la nacelle de l'appareil à combustion et traités suivant le procédé décrit dans ce travail. L'activité spécifique moyenne mesurée est ici de 103,6 ± 1,0 coups par minute par mm Hg d'hydrogène dans le tube compteur à 25° C.

Les deux résultats ne sont pas significativement différents. Ceci et l'absence de gaz dans le tube à

Fig. 3. Après combustion d'un produit non radioactif, le nouvel appareil à combustion est utilisé pour brûler du myleran tritié; les réductions des eaux de combustion sont faites dans des tubes séparés. La figure montre que l'activité spécifique de l'hydrogène tritié a une valeur correcte dès la première opération



sont brûlées successivement et les eaux de combustion reçues dans deux rampes de quatre tubes; le huitième tube reçoit l'eau de combustion d'un échantillon de myleran non marqué. La réduction et la mesure sont faites suivant les indications données antérieurement; les résultats se trouvent dans le tableau 1 et la fig. 3.

On n'observe plus, comme avec l'appareil à combustion et réduction (fig. 1), une courbe ascendante avant un plateau: dès la première opération, la fluctuation des résultats est statistique. Ceci indique que l'effet de mémoire est pratiquement inexistant dans le nouvel appareil. Le composé non marqué brûlé

Tableau 1

| rampe | tube | composé | d/min. mm | moy. | d | d ² | $\sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ |
|-------|------|--------------------|--------------|-------|-----|----------------|-------------------------------|
| I | 1 | myleran tritié | 147,9 | | 1,0 | 1,00 | 2,1 |
| I | 2 | myleran tritié | 151,7 | | 2,8 | 7,84 | |
| I | 3 | myleran tritié | — | 148,9 | | | |
| I | 4 | myleran tritié | — | | | | |
| II | 5 | myleran tritié | 148,9 | | 0 | 0 | (= 1,4%) |
| II | 6 | myleran tritié | 150,2 | | 1,3 | 1,69 | |
| II | 7 | myleran tritié | 146,1 | | 2,8 | 7,84 | |
| II | 8 | myleran non marqué | 1,4 | | | | |

immédiatement après le septième échantillon de myleran tritié montre que l'effet de mémoire est de l'ordre de 1% seulement; il se confond donc avec l'erreur de mesure si on prend la précaution de ne pas passer

d'un échantillon très radioactif à un autre presque inactif. Cette étude confirme d'ailleurs que l'effet de mémoire dans l'ancien appareil à combustion et réduction était bien localisé dans le tube à réduction.

L'étude statistique des résultats des mesures faites sur le myleran tritié montre que la déviation standard de la mesure est de l'ordre de 1,5% pour l'ensemble des opérations (combustion, réduction, remplissage du tube proportionnel, comptage).

Bibliographie: [1] VERLY, W.G., G. HUNEBELLE et G. THOMAS: Nukleonik 1, 325 (1959). — [2] GRAFF, J., et D. RITTENBERG: Anal. Chem. 24, 878 (1952). — [3] VERLY, W.G., J.R. RACHELE, V. DU VIGNEAUD, M.L. EIDINOFF and J.E. KNOLL: J. Amer. Chem. Soc. 74, 5941 (1952). — [4] VERLY, W.G.: Arch. int. Physiol. Bioch. 64, 402 (1956). — [5] WILZBACH, K.E., L. KAPLAN and W.G. BROWN: Science 118, 522 (1953). — [6] KOCH, G.: Bull. Soc. Chim. Belg. 68, 59 (1959).