

Dosage du tritium dans un compteur proportionnel*

Par **W. G. VERLY****, **G. HUNEBELLE** et **G. THOMAS**

Laboratoire des Isotopes

(Institut Léon Fredericq, Biochimie, Université de Liège et Centre Belge de l'Energie Nucléaire)

Avec 9 figures

(Eingegangen am 12. Oktober 1959)

Resumé: 1. Nous présentons une méthode pour doser le tritium sous la forme d'hydrogène dans un compteur du type Bernstein-Ballentine opéré dans la zone proportionnelle. Le remplissage est complété avec du méthane jusqu'à une pression de 760 mm Hg environ. La pression partielle de l'hydrogène tritié peut atteindre 500 mm.

2. Avec l'un de nos tubes (tube 1), nous utilisons pour la mesure une tension de 4500 volts à condition que la pression d'hydrogène ne dépasse pas 50 mm et que la pression totale ne diffère pas de plus de 10 mm de sa valeur optimale de 760.

3. Le background est de 90 coups par minute. On n'a observé aucune contamination du tube compteur par l'hydrogène tritié.

4. Le rendement du comptage est quantitatif pour les désintégrations qui se produisent dans le cylindre cathodique.

5. L'erreur sur l'ensemble de la mesure (introduction de l'échantillon dans le tube et comptage) est de 2%.

Le tritium est introduit dans le tube compteur sous la forme d'hydrogène et le remplissage est complété avec du méthane jusqu'à pression atmosphérique. Nous avons fait une étude systématique de cette méthode utilisée par BERNSTEIN et BALLENTINE [1] et par VERLY, RACHELE, DU VIGNEAUD, EIDNOFF et KNOLL [2] pour mieux connaître ses possibilités et ses limitations. Nous employons un matériel qui se trouve dans le commerce, ce qui met notre procédé à la portée de tous les laboratoires; son intérêt est donc réel à un moment où les biologistes utilisent de plus en plus le tritium dans leurs recherches. Nous avons placé un discriminateur supérieur après l'amplificateur qui reçoit les impulsions du tube compteur pour réduire le background. Contrairement à BERNSTEIN et BALLENTINE [1], nous n'avons observé aucun effet de mémoire dans le tube compteur ni dans l'appareil de remplissage.

Details expérimentaux

Méthode

Les tubes compteurs du type Bernstein-Ballentine ont été achetés à la firme Tracerlab à Boston, aux Etats-Unis. L'appareil qui sert à y introduire l'hydrogène tritié sous quelques cm de Hg de pression, puis à compléter le remplissage avec du méthane jusqu'à pression atmosphérique a déjà été décrit (VERLY [3]).

Le tube est alors glissé dans un canal de 23 mm de diamètre creusé dans un écran en plomb, parallélépipède de section carrée ayant 125 mm de côté. La cathode et l'écran de plomb sont mis à la terre. L'anode reçoit, à travers une résistance de 1 mégohm, la haute tension qui vient d'un Superscaler Tracerlab SC-18 et qui peut aller jusque 5000 volts; les signaux qui viennent de l'anode traversent un condensateur de 0,01 microfarad, puis un câble de

* Un rapport préliminaire a été publié par le Centre d'Etude de l'énergie Nucléaire, C.E.N. — Bruxelles, sous le n° R. 1468.

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

28 cm de long avant d'entrer dans l'amplificateur. L'amplificateur linéaire Tracerlab RLI-4 comprend deux étages d'amplification et est pourvu de deux discriminateurs variables, un supérieur et un inférieur, normalement placés après le deuxième étage. Le gain a une valeur maximum de 8000 d'après le constructeur; on peut le faire varier d'une manière discontinue suivant les rapports 2, 4, 8, 16, 32, 64, à l'aide d'un réglage grossier placé dans le deuxième étage d'amplification, et de 1 à 2, par bonds de 0,1, à l'aide d'un réglage fin placé dans le premier étage.

Variables qui influencent le comptage

1. Le discriminateur supérieur

Dans cette série d'expériences, l'amplification est maximum (positions 64 et 2,0) et le discriminateur inférieur placé à 0. Le tube 1 contient de l'hydrogène tritié sous une pression de 23,9 mm Hg (25°C) et du méthane jusqu'à une pression totale de 758 mm Hg.

Lorsque le discriminateur supérieur, qui est placé, comme l'inférieur, après l'amplificateur, est à son maximum, c'est-à-dire 100 volts (position 1000), et qu'on inscrit dans un graphique le nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique, on obtient une courbe qui passe par un maximum mais qui ne montre aucun plateau (fig. 1, courbe *aa*).

Si on enlève complètement le discriminateur supérieur (en enlevant la lampe V 801), la partie initiale de la courbe reste la même, mais la chute est remplacée par un plateau de 600 volts ayant une pente de 1% par 100 volts (fig. 1, courbe *bb*; fig. 2, courbe *aa*). Le discriminateur supérieur placé à son maximum empêche l'apparition du plateau; en d'autres termes, la fenêtre délimitée par les deux discriminateurs, complètement ouverte, n'est pas assez grande pour contenir la totalité du spectre du tritium.

Pour élargir cette fenêtre, le discriminateur supérieur a été déplacé et mis entre les deux étages d'amplification du RLI-4, ce qui permettait à des signaux

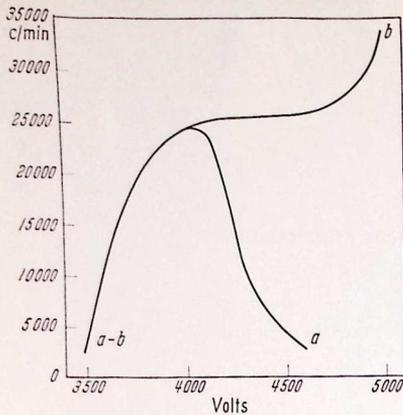


Fig. 1. Action du discriminateur supérieur. Tube 1; 23,9 mm Hg hydrogène tritié et méthane jusqu'à 758 mm (25° C). Câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 0. Nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique. Courbe aa: discriminateur supérieur après le deuxième étage d'amplification, position 1000. Courbe bb: discriminateur supérieur enlevé

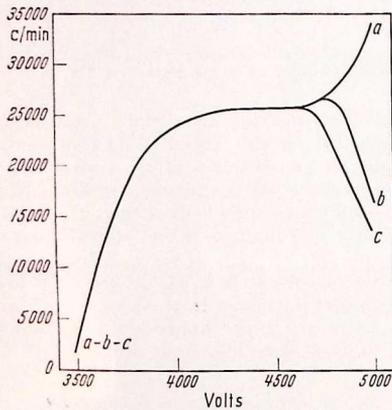


Fig. 2. Action du discriminateur supérieur. Tube 1; 23,9 mm Hg hydrogène tritié et méthane jusqu'à 758 mm (25° C). Câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 0. Nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique. Courbe aa: discriminateur supérieur enlevé. Courbe bb: discriminateur supérieur repiqué entre les deux étages d'amplification, position 300. Courbe cc: discriminateur supérieur déplacé, position 200

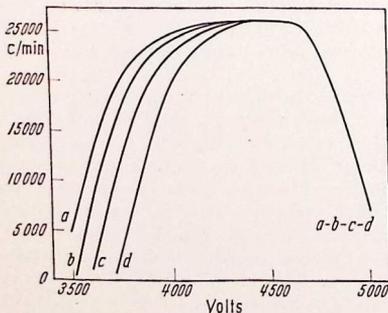


Fig. 3. Action du discriminateur inférieur. Tube 1; 23,9 mm Hg hydrogène tritié et méthane jusqu'à 758 mm (25° C). Câble court, gain maximum, discriminateur supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique. Courbe aa: discriminateur inférieur à 0. Courbe bb: discriminateur inférieur à 25. Courbe cc: discriminateur inférieur à 50. Courbe dd: discriminateur inférieur à 100

d'entrée 100 fois plus grands de franchir le discriminateur supérieur¹. Le discriminateur supérieur ainsi

¹ Nous remercions MM. BOULENGER et GOURSKY du Centre Nucléaire de Mol qui ont fait pour nous cette transformation.

déplacé a été abaissé jusqu'au moment où il a fait tomber la courbe représentant le nombre de coups par minute en fonction de la tension, immédiatement après le plateau qui était apparu après l'enlèvement du discriminateur supérieur. Ce résultat a été obtenu en donnant au discriminateur déplacé la position 200 (fig. 2, courbe cc).

2. Le discriminateur inférieur

Dans ces expériences, le tube 1 contient le même remplissage que précédemment, l'amplification est maximum et le discriminateur supérieur, placé entre les deux étages d'amplification, se trouve sur la position 200.

Lorsqu'on fait passer le discriminateur inférieur, qui est placé après le second étage d'amplification,

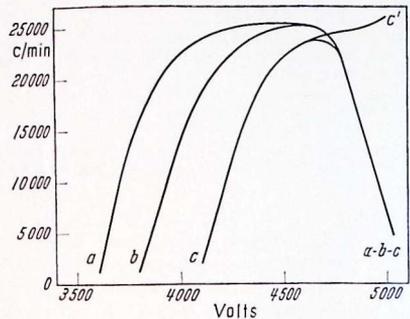


Fig. 4. Influence du gain de l'amplificateur. Tube 1; 23,9 mm Hg hydrogène tritié et méthane jusqu'à 758 mm (25° C). Câble court, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique. Courbe aa: gain maximum ($64 \times 2,0$). Courbe bb: gain réduit au $1/4$ ($16 \times 2,0$). Courbe cc: gain réduit au $1/16$ ($4 \times 2,0$). Courbe cc': gain réduit au $1/16$ ($4 \times 2,0$); discriminateur supérieur enlevé

de la position 0 à la position 25, puis 50, puis 100, on observe un raccourcissement progressif du plateau (fig. 3).

Mais lorsque le discriminateur est à 0, on observe très souvent des irrégularités en fin de plateau qui diminuent la longueur utile de celui-ci. Par contre, ces irrégularités n'apparaissent jamais lorsque le discriminateur inférieur est placé à 50; il en résulte un accroissement de la longueur utile du plateau.

3. Le gain l'amplificateur

Le tube 1 contient toujours le même remplissage, le discriminateur inférieur est placé à 50, le discriminateur supérieur, inséré entre les deux étages d'amplification, est à 200. La fig. 4 montre l'influence du gain de l'amplificateur sur la position de la courbe représentant le nombre de coups par minute en fonction de la tension.

Le réglage grossier du gain de l'amplificateur, utilisé dans cette expérience, agit sur le second étage d'amplification de sorte qu'il affecte le rôle du discriminateur inférieur sans toucher à celui du discriminateur supérieur qui a été déplacé. Aussi voit-on la partie ascendante des courbes se déplacer vers les tensions plus élevées au fur et à mesure que le gain diminue, tandis que les parties descendantes restent confondues (fig. 4; courbes aa, bb et cc).

On peut déduire de cette famille de courbes qu'il faut augmenter la tension anodique de 125 volts

environ pour doubler la hauteur des signaux qui entrent dans l'amplificateur. Afin d'utiliser les tensions anodiques les plus basses possible, le gain maximum a toujours été utilisé.

4. La longueur du câble entre le tube et l'amplificateur

Le tube 1 contient toujours le même remplissage, le discriminateur inférieur est à 50, le supérieur déplacé à 200, le gain a sa valeur maximum ($64 \times 2,0$). La fig. 5 montre les plateaux obtenus avec des câbles respectivement de 120 cm et de 28 cm de longueur. On voit que le câble long déplace la courbe d'environ 70 volts vers la droite. Le câble court a toujours été utilisé dans ce travail.

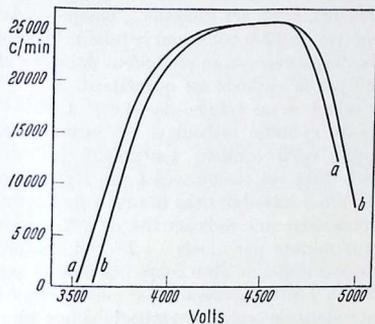


Fig. 5. Influence de la longueur du câble entre le tube et l'amplificateur. Tube 1; 23,9 mm Hg hydrogène tritié et méthane jusqu'à 758 mm (25° C). Gain maximum, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par minute en fonction de la tension anodique. Courbe aa: câble de 28 cm. Courbe bb: câble de 120 cm

5. Le background

Le tube 1 a été rempli de méthane jusqu'à la pression de 760 mm Hg (25° C). Le gain de l'amplificateur est à son maximum. Lorsque le discriminateur supérieur est repiqué entre les deux étages d'amplification et ramené à 200, le background à 4500 volts est de 90 coups par minute.

Lorsque le discriminateur inférieur est relevé de 0 à 50 ou même 100, on n'observe pas de diminution appréciable du background.

6. La pression totale dans le tube compteur

Le tube 1 a été rempli plusieurs fois avec à peu près la même quantité d'hydrogène tritié (environ 22 mm à 25° C), puis le remplissage a été complété avec du méthane de manière à obtenir une pression totale variant d'une fois à l'autre. Les mesures ont été faites avec le discriminateur inférieur à 50, le supérieur déplacé à 200 et le gain de l'amplificateur au maximum.

De manière à faciliter la comparaison des résultats obtenus pour les différents remplissages, les ordonnées de la fig. 6 représentent le nombre de coups par minute par mm d'hydrogène tritié à 25° C; les abscisses donnent la tension de l'anode.

On voit que les plateaux se déplacent vers les tensions plus élevées au fur et à mesure que la pression s'accroît. Cependant, si la pression totale ne s'écarte pas de plus de 10 mm de la pression de 760 mm, la tension de 4500 volts correspond toujours au plateau

et il est possible de l'utiliser pour le comptage sans qu'il soit nécessaire d'établir un plateau pour chaque remplissage.

7. La pression partielle de l'hydrogène tritié

Le tube 1 a été rempli avec de l'hydrogène tritié provenant d'un même stock sous des pressions qui variaient de 6 à 519 mm suivant les remplissages

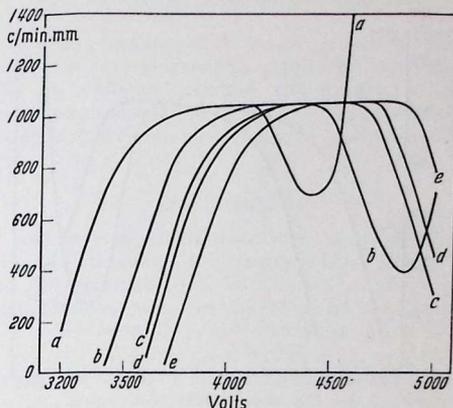


Fig. 6. Pression totale dans le tube compteur. Tube 1, câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par mm Hg (à 25° C) d'hydrogène tritié en fonction de la tension anodique. P = pression totale en mm Hg à 25° C. p = pression hydrogène tritié en mm Hg à 25° C. Courbe aa: P = 600 mm (p = 22,4 mm). Courbe bb: P = 701 mm (p = 21,8 mm). Courbe cc: P = 753 mm (p = 23,0 mm). Courbe dd: P = 772 mm (p = 23,2 mm). Courbe ee: P = 806 mm (p = 22,4 mm)

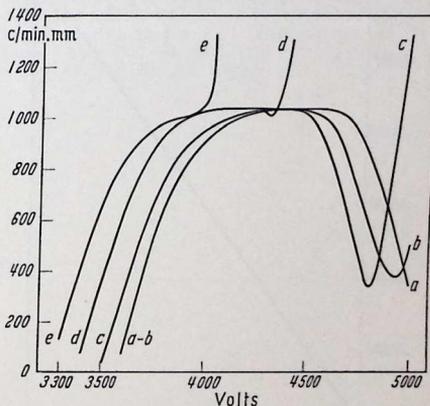


Fig. 7. Pression partielle de l'hydrogène tritié. Tube 1, câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par minute par mm Hg (à 25° C) d'hydrogène tritié en fonction de la tension anodique. P = pression totale en mm Hg à 25° C. (environ 760 mm). p = pression hydrogène tritié en mm Hg à 25° C. Courbe aa: p = 6,25 mm (P = 757 mm). Courbe bb: p = 52,0 mm (P = 764 mm). Courbe cc: p = 92,3 mm (P = 757 mm). Courbe dd: p = 271 mm (P = 764 mm). Courbe ee: p = 519 mm (P = 766 mm)

qui ont alors été complétés avec du méthane jusqu'aux environs de 760 mm Hg. La famille de courbes présentée dans la fig. 7 montre qu'une augmentation de la pression partielle d'hydrogène a deux conséquences: raccourcissement du plateau, déplacement du plateau vers les tensions plus basses. On voit que la tension de 4500 volts ne peut être utilisée que lorsque la pression d'hydrogène est inférieure à 50 mm. Pour faciliter la comparaison, les ordonnées de la fig. 7 indiquent l'activité spécifique de l'hydrogène tritié

c'est-à-dire le nombre de coups par minute par mm Hg à 25° C.

Alors que l'hydrogène pur ne donne plus aucun plateau, il en existe encore un de 200 volts environ lorsque les deux tiers du gaz de remplissage sont de l'hydrogène. On peut donc, dans ces conditions, mesurer avec une précision suffisante des activités spécifiques très faibles (de l'ordre de quelques désintégrations par minute par millimole).

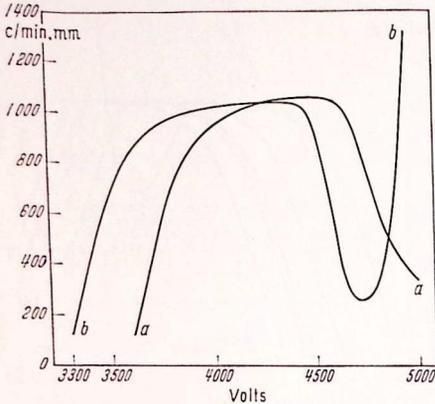


Fig. 8. Plateaux obtenus pour deux tubes Bernstein-Ballentine. Câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200. Nombre de coups par minute par mm Hg à 25° C d'hydrogène tritié en fonction de la tension anodique. P = pression totale en mm Hg à 25° C. p = pression hydrogène tritié en mm Hg à 25° C. Courbe aa: tube 1, $p = 34,4$ mm, $P = 758$ mm. Courbe bb: tube 2, $p = 27,4$ mm, $P = 766$ mm

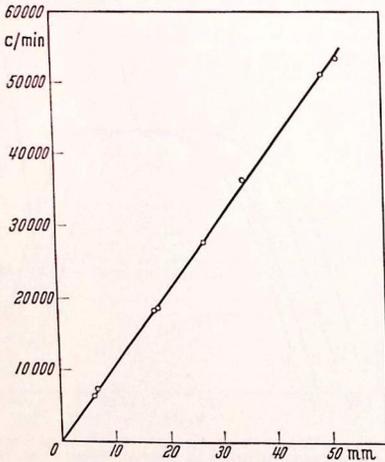


Fig. 9. Activité mesurée et pression partielle de l'hydrogène tritié. En abscisses, la pression de l'hydrogène tritié en mm Hg à 25° C; en ordonnées, l'activité en coups par minute, corrigée pour le background

8. Le tube

La fig. 8 montre que les plateaux obtenus avec des tubes du type Bernstein-Ballentine peuvent être déplacés de quelques centaines de volts l'un par rapport à l'autre.

Discussion

Background

Le tritium émet un rayonnement β très peu énergétique. Il semble logique de s'attendre à ce qu'une partie du background soit formée par des

radiations beaucoup plus ionisantes que les rayons β du tritium. Comme on travaille dans la zone proportionnelle, l'usage d'un discriminateur supérieur placé de manière à rejeter les signaux plus grands que ceux produits par les désintégrations du tritium se justifie donc.

Le relèvement du discriminateur inférieur de la position 0 à la position 50 ou 100, n'a que peu d'influence sur le background.

Rendement du comptage

Pour laisser passer la totalité du spectre du tritium et lui donner un jeu suffisant pour qu'un plateau de plusieurs centaines de volts apparaisse, il est nécessaire de laisser passer les signaux d'entrée qui ont une grandeur comprise entre 0,6 et 250 mV. On a vérifié que, dans ces conditions, lorsque la tension anodique est de 4500 volts pour le tube 1, le comptage des désintégrations qui se produisent dans le cylindre délimité par la cathode est quantitatif.

Le tube 1 a un volume de 94 cm³ à 25° C et le volume du cylindre cathodique est estimé à 82 cm³ c'est-à-dire qu'il contient 4,40 μ moles d'hydrogène lorsque le tube est rempli sous 1 mm Hg de pression à 25° C. On a introduit dans ce tube 1 de l'hydrogène tritié possédant une radioactivité de 227 désintégrations par minute par μ mole ($\pm 7\%$) et mesuré une activité spécifique de 1040 coups par minute par mm Hg à 25° C. L'activité mesurée par μ mole d'hydrogène présente dans le cylindre cathodique est donc de 236 coups par minute ce qui représente un rendement de 104 ($\pm 10\%$).

Precision des mesures

a) Si on compte plusieurs fois le même remplissage du tube 1 dans les mêmes conditions, on constate que la variabilité des résultats n'excède pas la valeur calculée à partir du nombre de coups enregistrés (tableau 1).

Tableau 1

	c/3 min	Δ	Δ^2	
	76330	35	1225	
	75578	717	514089	
	76511	216	46656	
	76427	132	17424	
	76243	52	2704	
	76596	301	90601	
	76025	270	72900	
	76176	119	14161	
	76586	291	84681	
	76482	187	34969	
total	762954		879410	$\Sigma \Delta^2$
moyenne	76295		97712	$\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}$
$\sqrt{\text{moyenne}}$	276		313	$\sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}}$

Le tube 1 est rempli d'hydrogène tritié sous une pression de 23,9 mm Hg et de méthane jusqu'à 759 mm Hg à 25° C. 10 mesures successives. Avant chaque mesure, la tension est baissée puis ramenée à 4500 volts. Câble court, gain maximum, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200.

b) Si le tube 1 est rempli avec des pressions croissantes d'hydrogène tritié, la courbe représentant le nombre de coups par minute enregistré et corrigé

pour le background, en fonction de la pression d'hydrogène, est une droite (fig. 9). Le tableau 2 qui présente les mêmes résultats, montre que la déviation standard sur la mesure de l'activité spécifique de l'hydrogène tritié est de 2%.

Tableau 2

p	c/min	c/min corr. backg	c/min mm H ₂	A	A^2
6,25	6435	6345	1014	29	841
6,82	7368	7278	1067	24	576
17,49	18457	18367	1070	27	729
18,22	18776	18686	1025	18	324
26,85	28000	27910	1039	4	16
34,36	36486	36396	1061	18	324
49,10	51268	51178	1042	1	1
52,03	53611	53521	1028	15	225
total			8346		3036
moyenne			1043		434
					$\frac{\Sigma A^2}{n-1}$
				21	$\sqrt{\frac{\Sigma A^2}{n-1}}$

Le tube 1 est rempli d'hydrogène sous des pressions p variables (exprimées en mm Hg à 25° C); la pression totale est maintenue à 760 mm Hg (± 4). Câble court, gain maximum, 4500 volts, discriminateur inférieur à 50, supérieur déplacé à 200.

Calcul de l'activité d'un produit tritié

Représentons par $2n$ le nombre d'atomes d'hydrogène dans les molécules du produit. Celui-ci est brûlé dans un courant d'oxygène et l'eau de combustion est réduite en hydrogène.

Le tube 1 est rempli avec cet hydrogène sous une pression de p mm Hg à 25° C. Le compteur enregistre une activité de A c/min et le background est de B c/min.

L'activité spécifique de l'hydrogène tritié est de:

$$\text{par mm: } \frac{A-B}{p} \text{ c/min}$$

$$\text{par millimole: } \frac{A-B}{p} \times \frac{1000}{4,40} \text{ c/min.}$$

L'activité du produit tritié est de:

$$n \times \frac{A-B}{p} \times \frac{1000}{4,40} \text{ c/min par millimole.}$$

Comme le rendement de comptage dans le cylindre cathodique est pratiquement quantitatif, cette mesure n'est pas seulement relative, elle a aussi la valeur d'une mesure absolue et on peut, dans l'expression de la radioactivité, remplacer «coup» par «désintégration».

Effet de mémoire

Aucune contamination du tube compteur n'a jamais été observée. L'hydrogène tritié utilisé est toujours rigoureusement sec et l'activité des échantillons dépasse rarement 50000 coups par minute. Après avoir mesuré un tel échantillon, le tube est replacé sur l'appareil de remplissage, évacué, rincé deux ou trois fois avec de méthane, évacué 5 minutes avec la pompe mécanique, puis rempli de méthane jusqu'à 760 mm Hg; on mesure un background normal (90 c/min pour le tube 1). Il n'y a donc aucune contamination du tube compteur, ni de l'appareil de remplissage.

Bibliographie: [1] BERNSTEIN, W., et R. BALLENTINE: Rev. Sci. Instr. 21, 158 (1950). — [2] VERLY, W. G., J. R. RACHELE, V. DU VIGNEAUD, M. L. EIDINOFF et J. E. KNOLL: J. Amer. Chem. Soc. 74, 5941 (1952). — [3] VERLY, W. G.: Arch. Int. Physiol. 64, 402 (1956).