

Dosage de l'hydrogène radioactif

par

W. G. VERLY, S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, G. KOCH
et G. ESPREUX (Liège)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 64, 1955

LOUVAIN
IMPRIMERIE CEUTERICK

1955

Dosage de l'hydrogène radioactif

par

W. G. VERLY (*), S. BRICTEUX-GRÉGOIRE, G. KOCH
et G. ESPREUX (Liège)

SUMMARY :

Tritiated hydrogen generated from tritium labelled compounds is introduced into a 100 cm³ ionisation chamber and the filling is completed to atmospheric pressure with ordinary hydrogen; a 300 volts potential difference is established between the electrodes and the ionisation current is determined with a vibrating reed electrometer by the rate of drift method.

This set up is able to detect 1 desintegration per second and reduces the background to a value equivalent to the current generated by 2 desintegrations per second. When the activity is above 15 desintegrations per second, the standard deviation on its measurement does not exceed 2 %.

La radioactivité du tritium n'est pas détectée par un tube de Geiger à fenêtre mince (1.5 mg/cm²). Lorsqu'un composé tritié solide déposé en une couche d'une épaisseur de 0.8 mg/cm² est placé dans un tube de Geiger sans fenêtre à courant gazeux ayant une géométrie voisine de 50 %, seulement 2.6 % des négatrons émis sont comptés (¹). L'épaisseur infinie, pour les radiations du tritium, est égale à 0.82 mg/cm² (¹).

Pour doser le tritium, il vaut mieux préparer un composé gazeux que l'on introduit dans un tube de Geiger; presque toutes les désintégrations qui se produisent à l'intérieur du volume sensible sont comptées (^{1, 2, 3, 4}). On peut aussi dissoudre le

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

(¹) EIDINOFF, M. L. et KNOLL, J. E., *Science* (1950), **112**, 250.

(²) EIDINOFF, M. L. cité dans VERLY, W. G., RACHELE, J. R., DU VIGNEAUD, V., EIDINOFF, M. L. et KNOLL, J. E., *Journ. Am. Chem. Soc.* (1952), **74**, 5941.

(³) PAYNE, P. R., CAMPBELL, I. G. et WHITE, D. F., *Biochem. Journ.* (1952), **50**, 500.

(⁴) GLASCOCK, R. F., *Nuclconics* (1951), **9**, 5, 28.

produit tritié dans un scintillateur liquide et compter les scintillations avec un photomultiplicateur et une échelle électronique (5, 6).

La chambre à ionisation et l'électromètre à lame vibrante ont été utilisés pour doser le ^{14}C sous la forme de CO_2 (7). Nous avons appliqué la même méthode à la mesure du tritium. Notre travail était terminé lorsque Wilzbach, Van Dyken et Kaplan (8) publièrent la description d'un dosage du tritium dans une chambre à ionisation remplie de méthane, de propane ou d'hydrogène. Dans notre exposé, nous insisterons spécialement sur la manière de réduire le background pour augmenter la précision de la mesure.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Méthode

L'hydrogène tritié préparé à partir du produit marqué avec du tritium dans un appareil semblable à celui décrit par Graff et Rittenberg (9), est introduit dans une chambre à ionisation de 100 cm^3 environ (modèle 3095 A de Applied Physics Corporation, Pasadena, USA) sous une *pression partielle* p mesurée à 0.04 mm près. De l'hydrogène ordinaire est alors admis dans la chambre jusqu'à une *pression totale* P . Le remplissage de la chambre se fait dans un local à 25°C . où se trouvent également l'électromètre à lame vibrante, modèle 30 de Applied Physics Corporation, et l'enregistreur de Brown modèle 153X12V-X-30 auquel il est raccordé. La chambre à ionisation est fixée sur la tête de l'électromètre et l'électrode extérieure est portée à un potentiel de $+300\text{ volts}$. 30 minutes plus tard, on mesure le courant d'ionisation : on isole l'électrode centrale de la chambre à ionisation et on suit l'augmentation de son potentiel en fonction du temps ; la vitesse d'augmentation du potentiel I/c , exprimée en volts par seconde (v/s), est proportionnelle à l'intensité I du courant d'ionisation (**).

(5) FARMER, E. C. et BERNSTEIN, I. A., *Science* (1953), **117**, 279.

(6) HAYES, F. N. et GOULD, R. G., *Science* (1953), **117**, 480.

(7) BROWNELL, G. L. et LOCKHART, H. S., *Nucleonics* (1952), **10**, 2, 26.

(8) WILZBACH, K. E., VAN DYKEN, A. R. et KAPLAN, L., *Anal. Chem.* (1954), **26**, 880.

(9) GRAFF, J. et RITTENBERG, D., *Anal. Chem.* (1952), **24**, 878.

(**) Le potentiel lu ou enregistré est en réalité un potentiel fed back qui est égal, en valeur absolue, au potentiel de l'électrode centrale multipliée par un facteur d'amplification. Le potentiel E de l'électrode centrale est appliqué à l'une des plaques d'un condensateur c , tandis que le potentiel fed back Ef , qui est de signe contraire, est appliqué sur l'autre plaque. A cause de ce dispositif, presque toute l'électricité Q récoltée par l'électrode

Etude des variables qui influencent le courant d'ionisation

1) *Tension de polarisation appliquée sur l'électrode extérieure de la chambre à ionisation* : on a rempli la chambre à ionisation d'hydrogène tritié jusqu'à une pression $P = 757$ mm Hg; on a fait varier le potentiel de l'électrode extérieure de + 30 à + 420 volts et on a mesuré le courant d'ionisation. Celui-ci est indépendant de la tension de polarisation entre les limites de + 30 à + 360 volts (figure 1). Une tension de polarisation de + 300 volts a été utilisée pour toutes les mesures.

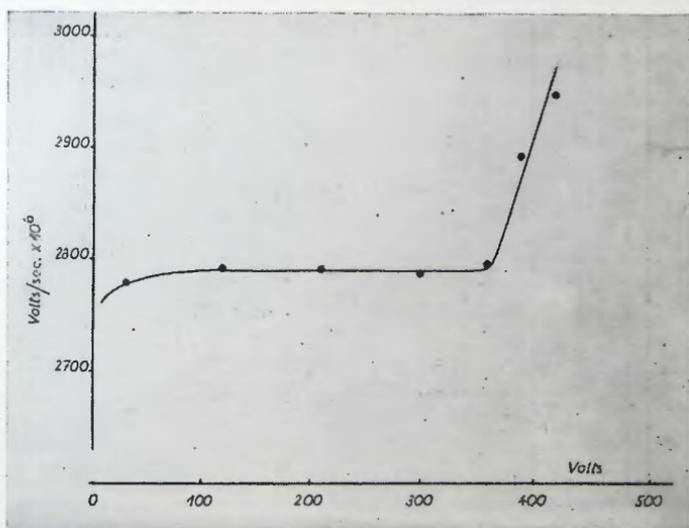


Figure 1. Influence du potentiel de l'électrode extérieure de la chambre à ionisation (abscisses) sur I/c (ordonnées).

2) *Background* : lorsque la chambre à ionisation est remplie d'hydrogène ordinaire à une pression $P = 760$ mm Hg à 25° C. et que l'électrode extérieure est à un potentiel de + 300 volts, le courant résiduel ou « background » B est égal à $3 (\pm 0.5) \times 10^{-6}$ v/s. Le background ne change pas d'une manière significative lorsque la pression totale d'hydrogène varie de 400 à 800 mm Hg. On ne compte pas dans le background l'ionisation due à des

centrale va dans le condensateur de capacité c ; on a :

$$Q = c (E + Ef)$$

et comme E est très petit par rapport à Ef :

$$Q = c Ef.$$

rayons alpha émis par des atomes radioactifs qui se trouvent dans les matériaux qui forment les parois de la chambre et dans le gaz qui la remplit; chaque particule alpha produit une variation brusque de potentiel de 0.5 millivolt environ repérable sur l'enregistrement; c'est la pente de l'enregistrement entre ces variations brusques qui mesure le background.

3) *La pression partielle p de l'hydrogène tritié* : un stock d'hydrogène tritié a servi à remplir plusieurs fois la chambre à ionisation à des pressions p différentes; dans chaque cas, la pression totale d'hydrogène P a été amenée à une valeur voisine de 760 mm Hg. Dans la figure 2, on trouve en abscisses

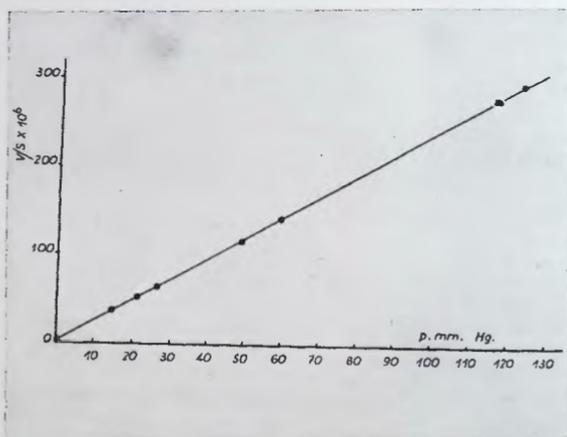


Figure 2. I/c (ordonnées) en fonction de la pression partielle d'hydrogène tritié (abscisses).

p (en mm Hg) et en ordonnées les vitesses d'augmentation du potentiel de l'électrode centrale I/c (en v/s); la ligne qui joint les points déterminés expérimentalement est une droite qui coupe l'axe des ordonnées à une valeur B qui est le background. On a :

$$I/c = bp + B \quad \text{et} \quad b = \frac{I/c - B}{p}$$

b représente l'activité spécifique de l'hydrogène tritié.

4) *La pression totale P de l'hydrogène dans la chambre à ionisation* : un stock d'hydrogène tritié a servi à remplir plusieurs fois la chambre à ionisation à des pressions p voisines; de l'hydrogène ordinaire a ensuite été admis pour obtenir une pression P différente d'un remplissage à l'autre. La figure 3 montre les valeurs de b (utilisé au lieu de I/c pour tenir compte

des petites variations de p) en fonction de P . b n'augmente que légèrement quand P passe de 600 à 800 mm Hg. Une pression P voisine de 760 mm Hg a été utilisée dans toutes les expériences.

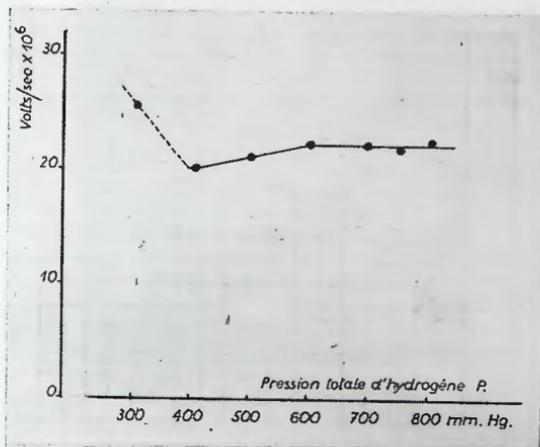


Figure 3. Activité spécifique (ordonnées) en fonction de la pression totale d'hydrogène dans la chambre à ionisation.

Vérification du fonctionnement de l'ensemble des appareils utilisés pour le dosage

On a préparé gravimétriquement et par dilution une série d'échantillons d'eau tritiée; les concentrations relatives du tritium dans ces échantillons allaient de 1.04 à 100. Deux fractions de chaque échantillon ont été réduites successivement en commençant par les solutions les moins radioactives. On a comparé les mesures faites sur l'hydrogène de seconde réduction dans le tableau I et la figure 4. La courbe log. (concentration du tritium dans l'eau tritiée) en fonction de log. (activité spécifique b) est une droite inclinée à 45°; ceci montre que les deux variables sont directement proportionnelles.

Du tableau I on peut déduire que l'erreur standard sur la mesure est environ 2 %.

Etalonnage

Quelques mg de méthionine marquée avec du tritium dans le groupe méthyle, ayant une activité de 16'300 désintégrations/sec/mg ($\pm 5\%$) (***) ,

(***) Nous remercions le Dr. Maxwell L. EIDINOFF qui a fait cette mesure.

TABLEAU I

| eau | concentration du tritium C | n° de la réduction | p (mm Hg) | I/c—B (v/s) × 10 ⁶ | b (v/s) × 10 ⁷ | $\frac{b}{C}$ × 10 ⁹ | Δ (*) |
|-----------|----------------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------|
| ordinaire | 0 | 1 | 62.13 | 0 | 0 | | |
| tritiée | 1.04 | 1 | 49.88 | 23.0 | 4.7 | | |
| | | 2 | 48.14 | 23.7 | 4.9 | 471 | - 3.2 |
| | 2.54 | 1 | 58.80 | 72.3 | 12.3 | | |
| | | 2 | 57.11 | 70.6 | 12.4 | 488 | + 0.3 |
| | 4.76 | 1 | 51.48 | 118.4 | 23.0 | | |
| | | 2 | 39.70 | 90.3 | 22.8 | 479 | - 1.5 |
| | 9.57 | 1 | perdu | | | | |
| | | 2 | 52.00 | 248.1 | 47.7 | 498 | + 2.4 |
| | 24.95 | 1 | 38.59 | 464.8 | 120.4 | | |
| | | 2 | 40.43 | 487.1 | 120.5 | 483 | - 0.7 |
| | 50.13 | 1 | 34.98 | 830.5 | 237 | | |
| | | 2 | 48.71 | 1216 | 249 | 497 | + 2.2 |
| | 100.00 | 1 | 38.80 | 1835 | 473 | | |
| | | 2 | 46.02 | 2251 | 489 | 489 | + 0.5 |
| ordinaire | 0 | 1 | 53.87 | 42.7 | 7.9 | | |
| | | 2 | 55.64 | 8.4 | 1.5 | | |

(*) Déviation en pour cent par rapport à la moyenne 486.4 des valeurs $\frac{b}{C} \times 10^9$

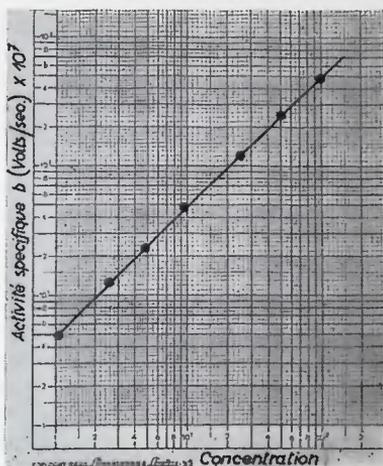


Figure 4. Log.(concentration du tritium dans l'eau tritiée) en fonction de log.(activité spécifique).

ont été brûlés et l'eau tritiée de combustion a été réduite en hydrogène tritié; on a mesuré $b = 4040 \times 10^{-6}$ v/s.

Le volume, à 25° C, de la chambre à ionisation — jusque et y compris la voie du robinet (figure 5) — a été mesuré; il est égal à 102.2 cm³. Pour remplir 102.2 cm³ à une pression de 1 mm Hg à 25° C, il faut 5.50 micromoles d'hydrogène.

Si tout l'hydrogène (= 36.9 micromoles) provenant de 1 mg de la méthionine tritiée se trouvait dans les 102.2 cm³ de la chambre à ionisation, le courant d'ionisation serait égal à

$$4040 \times 10^{-6} \times \frac{36.9}{5.50} = 27.100 \times 10^{-6} \text{ v/s.}$$

$$1 \text{ désintégration/seconde} = \frac{27.100 \times 10^{-6}}{16.800} = 1.66 \times 10^{-6} \text{ v/s } (\pm 5 \%).$$

DISCUSSION

On mesure l'activité spécifique de l'hydrogène tritié provenant du produit soumis à l'analyse; comme ce produit tritié est chimiquement pur et que l'on connaît le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans la molécule, on peut calculer son activité par millimole ou par mg.

Il n'est pas nécessaire d'introduire dans la chambre à

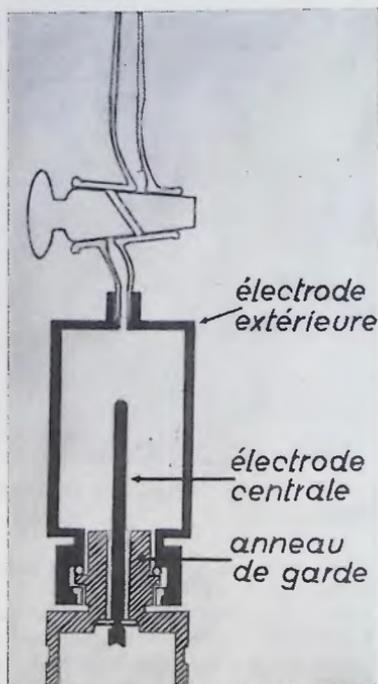


Figure 5. Chambre à ionisation.

ionisation tout l'hydrogène tritié provenant de la réduction : une partie de cet hydrogène est perdu dans l'appareil combustion-réduction et dans l'appareil pour remplir la chambre à ionisation.

Pour que l'hydrogène tritié représente bien l'activité du produit qui a été soumis à l'analyse, il faut que l'échantillon soit complètement oxydé et que l'eau de combustion soit complètement réduite en hydrogène⁽¹⁰⁾. Il faut également que cet hydrogène ne soit pas dilué par de l'hydrogène provenant d'une autre source que l'échantillon analysé, ou par de l'air.

⁽¹⁰⁾ HENDERSON, W. G. et BERNSTEIN, R. B., *Journ. Am. Chem. Soc.* (1954), 76, 5344.

EFFET DE MÉMOIRE

Avant de remplir la chambre à ionisation, on la maintient sous vide pendant 5 minutes. Immédiatement après la mesure du courant d'ionisation, on retire l'hydrogène tritié de la chambre et on la remplit d'hydrogène ordinaire. On n'a pas observé que du tritium restait fixé dans la chambre à ionisation, ni dans l'appareil de remplissage.

Par contre un effet de mémoire très sérieux a été observé dans l'appareil de combustion-réduction (9). Le tableau I donne les courants d'ionisation mesurés lorsque de l'eau ordinaire a été réduite avant et après des produits tritiés. L'hydrogène provenant d'eau ordinaire réduite avant les produits tritiés ne contient pas de tritium : on observe un courant d'ionisation égal au background; par contre l'hydrogène qui provient d'eau ordinaire réduite après les produits tritiés contient du tritium.

Pour remédier à cet inconvénient, on a suivi les règles suivantes :

- a) ne jamais introduire dans l'appareil des produits trop actifs;
- b) ne pas traiter un échantillon peu actif immédiatement après un échantillon très actif;
- c) faire deux combustions-réductions pour le même produit et retenir la mesure faite sur l'hydrogène provenant de la seconde réduction.

LE VOLUME DE LA CHAMBRE A IONISATION ET L'HYDROGÈNE QUI LA REMPLIT

L'hydrogène qui remplit la chambre à ionisation à une pression de 760 mm Hg à 25° C absorbe-t-il la plus grande partie de l'énergie des négatrons du tritium ou bien une fraction notable de cette énergie est-elle perdue dans les parois de la chambre ?

La chambre a un diamètre intérieur de 40 mm et une longueur de 70 mm environ.

L'énergie moyenne des négatrons émis par le tritium est 5690 ev; le parcours maximum dans l'hydrogène (760 mm Hg, 25° C) d'un négatron ayant cette énergie est environ 7 mm. L'énergie maximum des négatrons émis par le tritium est

18·000 ev, ce qui correspond à une pénétration maximum de 45 mm environ dans l'hydrogène (760 mm Hg, 25° C). La longueur maximum de la trajectoire d'un négatron de tritium est du même ordre de grandeur que les dimensions de la chambre à ionisation; une partie de l'énergie du rayonnement doit donc être absorbée dans les parois; cette partie est-elle importante ?

Un stock d'hydrogène tritié a servi à remplir deux fois la chambre à ionisation ($p = 35$ mm Hg environ); dans un cas le remplissage a été complété avec de l'hydrogène, dans l'autre avec de l'air et chaque fois la pression totale P a été portée à 760 mm Hg environ. On a mesuré b_{H} = 2.12 et b_{air} = 2.57.

L'air a, pour les électrons, un pouvoir d'arrêt 7 fois plus grand que l'hydrogène. Lorsque la chambre à ionisation est remplie d'air (725 mm Hg + 35 mm Hg d'hydrogène; 25° C), le parcours maximum des négatrons du tritium est d'un ordre de grandeur plus petit que les dimensions de la chambre et la totalité de l'énergie du rayonnement est dissipée dans le gaz.

La production d'une paire d'ions dans l'air prend 35 ev, dans l'hydrogène 38 ev ⁽¹¹⁾. Si on corrige b_{air} pour tenir compte de cette différence, on obtient b_{air} (corr.) = 2.36.

En comparant b_{H} et b_{air} (corr.), on arrive à la conclusion que, lorsque la chambre est remplie d'hydrogène (760 mm Hg, 25° C), environ 90 % de l'énergie des négatrons du tritium sont dépensés dans l'atmosphère gazeuse. On comprend que le courant d'ionisation varie peu lorsque la pression totale P augmente de 600 à 800 mm Hg.

L'hydrogène convient mieux que l'air pour compléter le remplissage de la chambre à ionisation : quand la chambre à ionisation est remplie d'air, le background passe à 15×10^{-6} v/s (5 fois le background observé avec l'hydrogène) et, comme le produit radioactif est de l'hydrogène, on a dans la chambre un mélange d'air et d'hydrogène dont les proportions ne sont pas constantes et dont l'énergie d'ionisation moyenne ne peut pas être connue avec précision.

Une chambre à ionisation de 100 cm³ et un remplissage à l'hydrogène jusqu'à $P = 760$ mm Hg à 25° C est une excellente solution qui permet de réduire le background au minimum tout en absorbant très efficacement l'énergie des négatrons

⁽¹¹⁾ VALENTINE, J. M., *Proc. Roy. Soc. A* (1952), 211, 75.

émis par le tritium. Cette solution tire avantage de la faiblesse des radiations du tritium.

MESURE ABSOLUE DU COURANT D'IONISATION

On a mesuré la capacité c chargée par l'électricité apportée par les ions positifs qui se déchargent à l'électrode centrale de la chambre à ionisation; elle est 1.03×10^{-11} farad. Pour obtenir la valeur de l'intensité du courant d'ionisation en ampères, il suffit de multiplier les volts/seconde par cette capacité exprimée en farads.

RENDEMENT DE LA CHAMBRE A IONISATION

1 désintégration/seconde = 1.71×10^{-17} ampère ($\pm 5\%$).

Un négatron émis par du tritium produit en moyenne, dans l'hydrogène, 150 paires d'ions, soit 2.39×10^{-17} coulomb d'électricité positive. Si tous les ions positifs étaient recueillis par une électrode, 1 désintégration/seconde devrait donner un courant d'ionisation de 2.39×10^{-17} ampère.

Le rendement de la chambre à ionisation est $0.72 (\pm 0.04)$.

Ce rendement est le produit de deux facteurs.

Les désintégrations qui se produisent dans le tube de verre et la voie du robinet de la chambre à ionisation, de même que celles qui se produisent près de l'anneau de garde qui est mis à la terre (figure 5), n'apportent pas d'ions sur l'électrode centrale. A côté du « volume arbitraire » de 102.2 cm^3 , il faut considérer un « volume utile ». Le premier facteur est le rapport : volume utile/volume arbitraire; il est à peu près égal à 0.80.

Le second facteur est déjà connu : il s'agit de la fraction de l'énergie totale des désintégrations qui se produisent dans le volume utile, qui est dépensée dans le volume utile. Ce deuxième facteur est égal à 0.90 environ.

Un don de la Fondation Rockefeller a permis d'acheter les appareils utilisés dans ce travail.

*Laboratoires de Pathologie générale
et de Biochimie.*

UNIVERSITÉ DE LIÈGE.

*Communiqué à la Société Chimique
de Belgique le 28 mars 1955.*

