

Automatische Kompensation der Fluoreszenzlöschung und sonstiger Störfaktoren, die bei der Szintillationszählung radioaktiver Substanzen in Lösung auftreten

Es wurde kürzlich über eine Methode berichtet, die es gestattet, Präzisionsmessungen von Gaspräparaten in einem Proportionalzählrohr, unabhängig vom Druck und von der Zusammensetzung der Gasfüllung auszuführen¹. Diese Methode wurde auf die Flüssigkeits-Szintillationsmesstechnik übertragen und ermöglicht insbesondere die Präzisionsmessung von H-3 und C-14, ungeachtet der Wirkung von Störfaktoren, die wie z. B. die Unstabilität der Elektronik, die chemische Löschung, die Farblöschung und die Trübung der Szintillatorlösung, die Reproduzierbarkeit der Messungen sonst beeinträchtigen.

Das Verfahren besteht darin, dass man die Strahlung einer äusseren Hilfsquelle auf die Szintillatorlösung einwirken lässt, und sie unter Bedingungen misst, bei welchen die entsprechende Impulsrate durch die Störfaktoren wesentlich stärker beeinflusst wird als die Impulsrate des eigentlichen Präparates.

Für eine Messung wird die Spannung an der Photomultiplerröhre so eingestellt, dass die Impulsrate der Hilfsquelle einen konstanten Standardwert $N_0\gamma$ einnimmt, für welchen man zweckmässig den Wert wählen kann, den die Hilfsquelle unter normalen Bedingungen ohne jegliches Löschmittel bei der üblichen Arbeitsspannung V_0 aufweist. Ist z. B. eine gewisse Löschung vorhanden, soll zur Erreichung des Standardwertes $N_0\gamma$ die Hochspannung auf einen höheren Wert $V = V_0 + \Delta V$ eingestellt werden. Es zeigt sich nun, dass die Spannungsverstellung um den Wert ΔV eine Besserung der durch Löschung erniedrigten Präparatzählrate bewirkt. Die Korrektur ist nicht vollkommen, aber eine ausgedehnte Untersuchung der Verhältnisse, über die demnächst anderswo berichtet werden soll, zeigte, dass zwischen ΔV und der Verschiebung $\Delta V'$, für die im Falle von H-3 bzw. C-14 die Korrektur perfekt wäre, die sehr einfache Beziehung $V' = \Delta V (1 + \epsilon)$ besteht, wobei ϵ eine experimentelle Grösse ist, die von der Natur der Strahlung, der Art der Störung (z. B. Typ der Löschung), der Hilfsquelle und der Messapparatur abhängt.

Die mit Cs-137 und Po ausgeführten Experimente führten zu den folgenden Ergebnissen: Bei γ -Quellen wird am besten an der Compton-Flanke gemessen, wo der Hochspannungskoeffizient der Zählrate 2% pro Volt beträgt. Der absolute Wert von ϵ überschreitet 0,2 nicht und ist der gleiche für viele Löschantien in einem gegebenen Szintillatorsystem, so z. B. für Methanol, Äthanol, Benzaldehyd, Aceton, Essigsäure, Äthanolamin in der üblichen

Toluol/PPO/POPOP-Szintillatorlösung. Im Falle der Farblöschung hängt ϵ von der Lage und der Gestalt der γ -Quelle ab. Man kann zweckmässig z. B. eine Anordnung treffen, bei der ϵ den Wert 0 oder den gleichen Wert wie für die chemische Löschung annimmt. Die Quelle kann innerhalb oder ausserhalb der Präparatflasche benutzt werden. Die H-3 bzw. C-14 Strahlung stört bei deren Messung nicht, da weit über die Maximalenergie dieser Strahlungen (für Cs-137 bei etwa 350 keV) diskriminiert wird. Die Quelle muss aber wegen ihres Compton-Kontinuums, das sich bis zu kleinsten Energien erstreckt, für die Messung der Präparate entfernt werden. Bei α -Quellen liegt der Wert von ϵ wesentlich höher, etwa um 1 herum. Ferner ist der Einsatz solcher Quellen wegen der geringen Reichweite der α -Strahlung nicht so einfach. In unseren Experimenten tauchte die Quelle direkt in die Lösung oder wurde unmittelbar über diese gehalten. Andererseits bieten diese Quellen aber interessante Möglichkeiten: Der Hochspannungskoeffizient der Impulsrate ist sehr gross. Er beträgt etwa 50% pro Volt, was eine ausserordentlich scharfe Einstellung der Hochspannung erlaubt. Ferner erhöhen sie den Untergrund im Energiebereich der H-3 und C-14 Spektren nur wenig, was ihre Entfernung während der Messung der Präparate überflüssig und somit die fortdauernde Kontrolle der Messanlage möglich macht.

Die Resultate zahlreicher Messungen zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Zählungen zwischen wenigen tausendstel und einem Prozent liegt, ungeachtet der Anwesenheit von Störfaktoren, welche die Höhe der Impulse bis zur Hälfte reduzieren. Dabei handelt es sich um direkte Messwerte, denen nachträglich keine rechnerische Korrektur hinzugefügt wurde².

Summary. A procedure is described which is based on the use of an external γ - or α -source and allows the automatic correction, up to a few tenths of a percent, of most perturbing factors impairing the liquid scintillation counting of C-14 and H-3, such as spectrometer instability, chemical and colour quenching, as well as turbidity effects.

P. JORDAN und U. KACZMAR

*Organisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Schweiz),
7. Oktober 1965.*

¹ P. JORDAN, *Nucleonics* 23, 46 (1965).

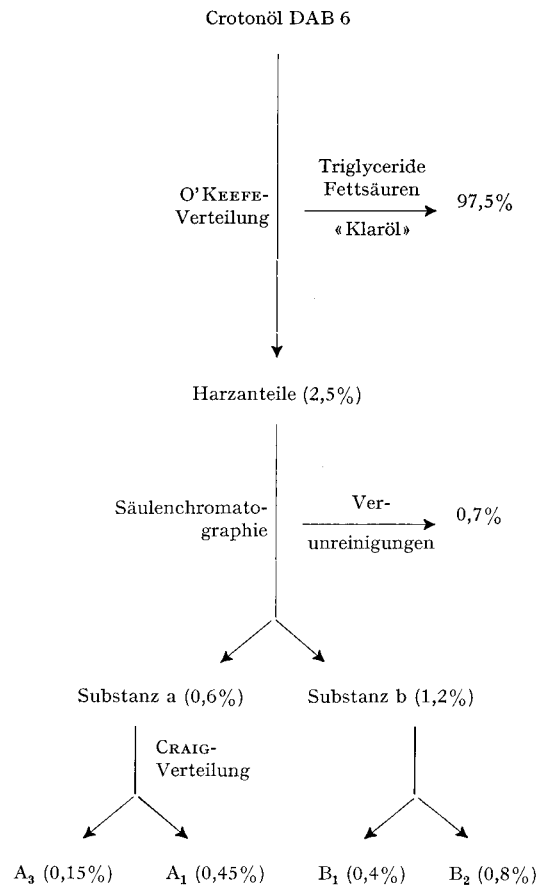
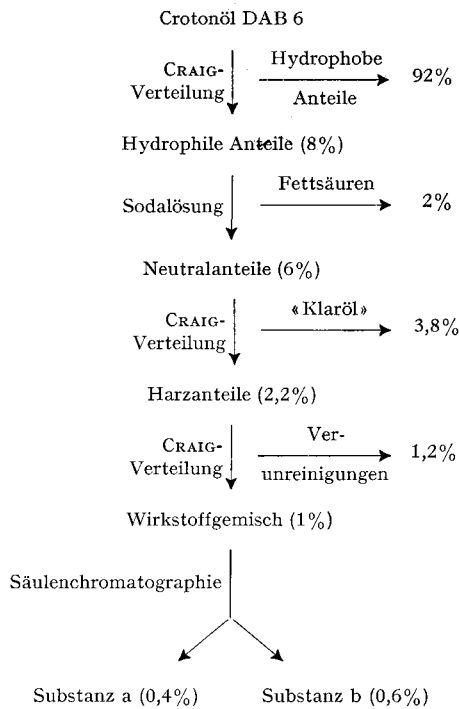
² Diese Untersuchungen wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung finanziert.

Eine verbesserte Methode zur Isolierung von Cocarcinogenen aus Crotonöl und Charakterisierung des neuen Phorbolesters A₃

Die entzündlich, toxisch und cocarcinogen hochaktiven Wirkstoffe des Crotonöls wurden erstmals frei von inaktiven Verunreinigungen als Substanzgruppen a und b erhalten¹, die dünn-schichtchromatographisch einheitlich erscheinen. Auf der Basis des nachstehend noch einmal skizzierten Trennungsganges, in dem die ersten beiden

Aufbereitungsschritte auf Angaben früherer Untersucher²⁻⁴ beruhen, gelang in den folgenden Jahren die Reindarstellung des Wirkstoffs A₁⁵ und von Komponenten der b-Gruppe⁶.

Wie ein Vergleich der ursprünglichen (links) mit der neuen Methodik (rechts) erkennen lässt, werden die Wirkstoffgruppen a und b jetzt bereits nach zwei Arbeitsgängen erhalten und in anschliessenden Craig-Gegenstromverteilungen (1000 Überführungen) in jeweils zwei Reinsubstanzen aufgetrennt. Die auf diesem Wege erhaltenen Wirkstoffe B₁ und B₂⁸ sind identisch mit den von



HECKER⁶ publizierten, A₁ mit der von BRESCH⁵ als Ester des Phorbols, C₂₀H₂₈O₆⁷, erkannten Substanz. Der bisher unbekannte Wirkstoff A₃⁸ konnte als Palmitinsäure- und Essigsäureester des Phorbols identifiziert werden. Er besitzt die Bruttozusammensetzung C₃₈H₆₀O₈, ist entzündlich, toxisch und cocarcinogen ebenso wirksam wie A₁, B₁ und B₂ und lässt sich wie diese mit *p*-Nitroazobenzolcarbonsäure(4)-chlorid zu kristallisierenden Azoderivaten umsetzen.

Summary. 4 cocarcinogenic compounds have been isolated from croton oil by combination of countercurrent distribution and column chromatography without chemical procedures. The hitherto unknown component A₃ is described as an acetic acid and palmitic acid 'Phorbol-diester' with the formula C₃₈H₆₀O₈.

J. G. MEYER⁹

Physiologisch-chemisches Institut der Universität, 87 Würzburg (Deutschland), 8. März 1966.

¹ J. G. MEYER, Dissertation Universität München (1962).

² E. CHERBULIEZ, E. EHNINGER und K. BERNHARD, Helv. chim. Acta 15, 658 (1932).

³ R. BÖHM, Arch. exp. Path. Pharmac. 79, 138 (1915).

⁴ H. JARCZYK und E. HECKER, Unveröffentlichte Versuche (1958/59).

⁵ H. BRESCH, Dissertation Universität München (1964). – E. HECKER, H. BRESCH und CH. V. SZCZEPANSKI, Angew. Chem. 76, 225 (1964).

⁶ E. HECKER, H. KUBINYI, und H. BRESCH, Angew. Chem. 76, 889 (1964).

⁷ B. FLASCHENTRÄGER, Zangger Festschrift (Zürich 1934), p. 857.

⁸ Erstmals mitgeteilt in Berichten an die Deutsche Forschungsgemeinschaft vom 12.5.64 (B₁ und B₂) und 2.12.64 (A₃).

⁹ Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Personal- und Sachbeihilfen, Fräulein G. BINGMANN für ihre Mitarbeit.

Rapid Electron Microscopic Sampling of Single Bacteriophage Plaques

A rapid routine method was developed which permits the visualization by negative staining of bacteriophage particles from single plaques. A tubular piece of glass or metal with at least one well-flattened end, an inner diameter of about 5 mm and a length of about 10 mm is

pushed into the agar over the plaque to be investigated. In the well so created, two drops of an aqueous solution of 1% ammonium acetate, 0.8% sucrose and a trace of bovine serum albumin are deposited with a fine pipette. Alternatively 2–4% ammonium acetate solution with a trace of bovine serum albumin, to assist spreading, has been used. The fluid is aspirated and expelled a few times with the same but previously emptied pipette almost in