

## 52. Über ein Proportional-Gaszählrohr für $^{14}\text{CO}_2$

von J. Rutschmann.

(25. I. 57.)

Das Interesse verschiedener Fachkollegen an einem in unserem Laboratorium im Betrieb befindlichen Zählrohr für radioaktives Kohlendioxyd veranlasst uns, darüber an dieser Stelle näheres zu berichten.

Die Analyse von  $^{14}\text{C}$ -Verbindungen und  $^{14}\text{C}$ -haltigem biologischem Material aus Tierversuchen nach *Anderson et al.*<sup>1)</sup>, modifiziert für nasse Verbrennung<sup>2)</sup>, hat sich bei uns in Verbindung mit Gaszählrohren als schnelle, genaue und empfindliche Methode bewährt. Als Zählrohre kamen prinzipiell *Geiger*- oder Proportional-Rohre in Frage. Wir entschlossen uns für die letztere Möglichkeit, wegen des grossen Zählbereiches, der Einfachheit der Fülltechnik und der relativ niedrigen Arbeitsspannung bei Verwendung von Argon-Methan-Gemisch 9:1 als Füllgas<sup>3)</sup> bei Atmosphärendruck. Anfänglich arbeiteten wir mit einem Zählrohr nach *Bernstein & Ballentine*<sup>4)</sup> mit Silberspiegel-Kathode, angeschlossen an den „Pulse amplifier und Superscaler“ von *Tracerlab*<sup>5)</sup>. Die schnelle Zerstörung des Silberbelages durch Quecksilberdämpfe aus dem Manometer der Verbrennungsapparatur veranlasste uns, selber Rohre zu bauen, wobei wir vor allem die Silberkathode durch eine solche aus poliertem, vernickeltem Messingrohr ersetzten. Die konstruktiven Einzelheiten dieser Rohre, die sich in nunmehr zweijährigem, ständigem Gebrauch gut bewährt haben, sind aus Fig. 1 zu ersehen.

Die Rohre zeigen, was Länge und Neigung des Plateaus, Arbeitsspannung und das vollständige Fehlen von Memory-Effekten betrifft, ähnlich günstige Eigenschaften wie der *Bernstein-Ballentine*-Zähler. Darüberhinaus aber sind sie von grosser Robustheit und Unempfindlichkeit gegen Quecksilberdampf, können über praktisch unbeschränkte Zeit ohne Änderung ihrer Eigenschaften gebraucht werden und sind von radioaktiven und anderen Verunreinigungen (Fett, Quecksilberbeschläge) leicht durch Auskochen mit Lösungsmitteln (z.B. Methanol-Eisessig 9:1) zu reinigen. In Fig. 2 sind Plateau-Kurven dargestellt, die mit verschiedenen  $^{14}\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Füllgas aufgenommen

<sup>1)</sup> R. C. Anderson, Y. Delabarre & A. A. Bothner-By, *Anal. Chem.* **24**, 1298 (1952).

<sup>2)</sup> J. Rutschmann & W. Schöninger, *Helv.* **40**, 428 (1957).

<sup>3)</sup> F. M. Sinez, J. Plazin, D. Clareus, W. Bernstein, D. D. Van Slyke & R. Chase, *J. biol. Chemistry* **213**, 673 (1955); vgl. *Tracerlog* Nr. **55**, 5 (1953).

<sup>4)</sup> W. Bernstein & R. Ballentine, *Rev. sci. Instr.*, **18**, 496 (1947).

<sup>5)</sup> *Tracerlab Inc.*, Boston Mass.

men wurden. Es ist ersichtlich, dass das Zählrohr mit Kohlenstoffmengen von 0–5 mg ohne Änderung der Arbeitsspannung von 2050 V betrieben werden kann.

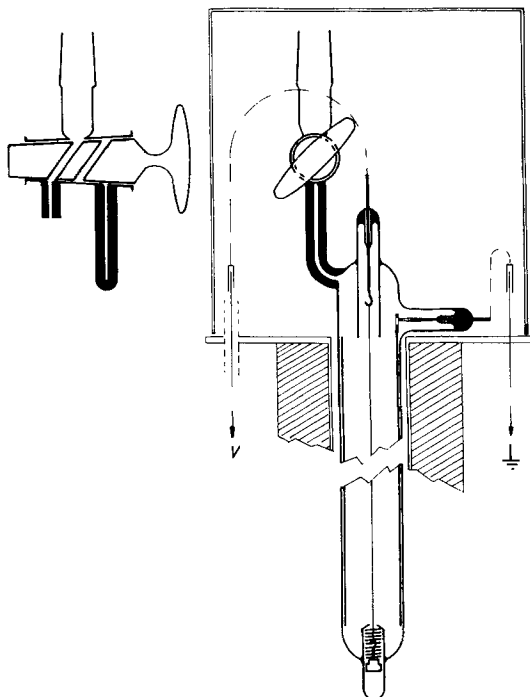


Fig. 1.

Proportional-Gaszählrohr mit Bleiturm und Kupferabschirmung.

Glasmantel: Pyrexrohr, i. D. 22,5 mm. – Kathode: Messingrohr, Länge 300 mm, i. D. 20 mm, Wandstärke 0,5 mm, vernickelt und poliert. – Anode: Wolframdraht 0,05 mm. – Durchführungen: Wolframdraht 1 mm, aussen zum bequemen Anlöten der Zuführungslitzen vernickelt.

Die Kathode trägt am oberen Ende einen kleinen Lappen mit Gewinde (hart angelötet und vernickelt), in das der horizontale Einschmelzdraht mittels eines hart angelöteten Schraubchens vor dem Einschmelzen eingedreht werden kann.

Nach der Füllung der Zählrohre, die mit dem Doppelhahn sehr rasch und einfach durchführbar ist, muss mit der Zählung ca. 30 Min. zugewartet werden, bis eine vollkommene Durchmischung der Gase im Lumen des Rohres und in dem sehr engen Raum zwischen Kathode und Glasmantel eingetreten ist. Ohne diese Wartezeit, die beim routinemässigen Analysenbetrieb mit 3–4 Zählrohren keine Rolle spielt, werden etwas zu niedrige Werte erhalten.

Für jedes Rohr wird durch Eichung mit einer Testsubstanz (z. B.  $^{14}\text{C}$ -Benzoessäure mit einer Aktivität von 1–10  $\text{m}\mu\text{c}/\text{mg}$ ) ein Korrekturfaktor bestimmt, mit dem alle Zählwerte multipliziert und so auf eine gemeinsame Basis bezogen werden. Wenn die absolute spezifische

Aktivität der Testsubstanz bekannt ist, wird der Faktor am besten auf diese bezogen und ist dann reziprok der Zählausbeute in %, dividiert durch 100. Die Rohrfaktoren unserer Rohre liegen zwischen 1,200 und 1,250, was Zählausbeuten von 80–83 % entspricht, und haben sich als zeitlich konstant erwiesen.

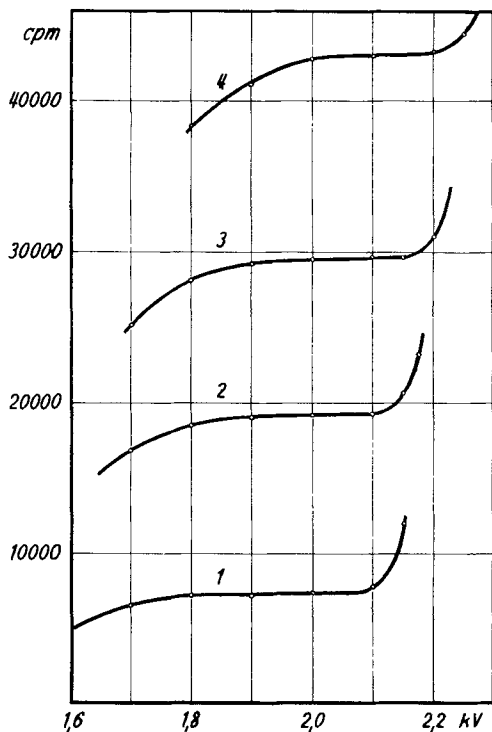


Fig. 2.

Plateau-Kurven.

1. Ohne  $\text{CO}_2$  (Background X 100).
2.  $\text{CO}_2$  entspr. 2,127 mg C (aus  $^{14}\text{C}$ -Benzoessäure, 3,46  $\text{m}\mu\text{c}/\text{mg}$ )
3.  $\text{CO}_2$  entspr. 3,290 mg C (aus  $^{14}\text{C}$ -Benzoessäure, 3,46  $\text{m}\mu\text{c}/\text{mg}$ )
4.  $\text{CO}_2$  entspr. 4,791 mg C (aus  $^{14}\text{C}$ -Benzoessäure, 3,46  $\text{m}\mu\text{c}/\text{mg}$ )

Unter den von uns angewandten Bedingungen (senkrechte Stellung in einem Bleimantel von 2 cm Dicke, Kopf des Rohres mit den Zuleitungen gegen äussere elektrische Einflüsse durch eine Kupferhaube geschützt, vgl. Fig. 1) beträgt der Background unserer Rohre 75 cpm und ist von befriedigender Konstanz. Die Genauigkeit der Aktivitätsbestimmungen mit der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Verbrennungstechnik und unseren Zählrohren ist besser als  $\pm 1\%$ , wenn eine statistisch genügende Zahl von Stössen (mehr als 20 000) gezählt werden kann.

## Zusammenfassung.

Es wird ein Zählrohr für die Bestimmung der Radioaktivität von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Kohlendioxyd beschrieben. Das Gerät zeichnet sich durch lange Lebensdauer und günstige physikalische Eigenschaften aus.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium  
Sandoz, Basel.

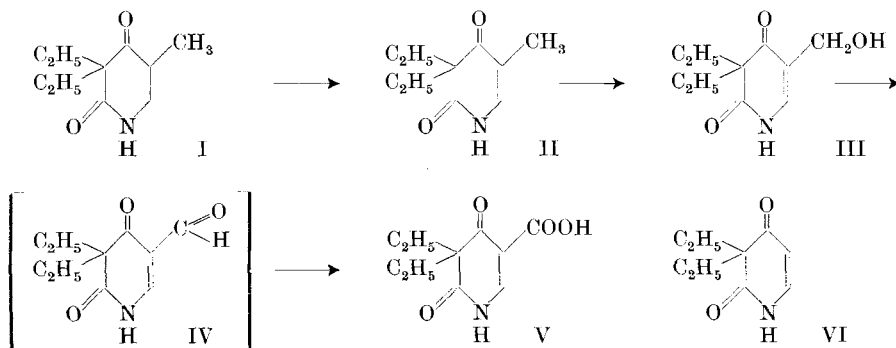
### 53. Über das Verhalten in 5-Stellung methylierter Dioxo-diäthyl-hydropyridine im Stoffwechsel

von Karl Bernhard, M. Just, A. H. Lutz und J. P. Vuilleumier.

(25. I. 57.)

Unter Heranziehung der Isotopentechnik hatten wir über Verteilung und Ausscheidung einiger Dioxo-diäthyl-hydropyridine bei der Ratte berichtet und nach etwa 48 Std. rund 90% der applizierten Aktivität nach nur geringfügigen chemischen Veränderungen im Harn wieder aufgefunden<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf die Identifizierung möglicher Abbauprodukte setzten wir unsere Versuche vornehmlich an Hunden fort.

Nach wiederholten Gaben von 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin (Noludar<sup>2)</sup>) (I) führte die Harnaufarbeitung unter anderem zur Isolierung und Identifizierung von 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-tetrahydro-pyridin (II), 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-hydroxymethyl-tetrahydro-pyridin (III)<sup>3)</sup> und 4,6-Dioxo-5,5-diäthyl-tetrahydro-nicotinsäure (V).



<sup>1)</sup> K. Bernhard, G. Brubacher & A. H. Lutz, *Helv.* **37**, 1839 (1954).

<sup>2)</sup> Fabrikmarke.

<sup>3)</sup> O. Schnider, H. Frick & A. H. Lutz, *Experientia* **10**, 135 (1954).