

## 194. Macro- et microdosage de traces de cobalt

VIII<sup>1)</sup>). Dosage direct du cobalt dans l'inconel, par activation aux neutrons thermiques; limites de dosage et interférences

par W. Haerdi, J. Vogel et D. Monnier

(9. VII. 60)

**Introduction.** – Parmi les alliages utilisés dans la construction des réacteurs, citons l'AG 3, l'acier 18/8, l'inconel, le zircalloy 2 et la fonte. Nous avons mis au point des méthodes de dosage du cobalt dans l'acier 18/8 et dans la fonte, par activation aux neutrons thermiques<sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Le cobalt dans la fonte<sup>3)</sup> a aussi été dosé par spectrophotométrie et par polarographie. Ces deux dernières méthodes s'appliquent, sans modification importante, à la détermination du cobalt dans l'acier 18/8 et l'inconel.

Dans cet article, nous décrirons brièvement le dosage du cobalt dans l'inconel par spectrophotométrie, dont les résultats serviront de contrôle. Nous nous étendrons plus longuement sur la méthode d'activation. Elle diffère sensiblement de celle proposée pour la fonte et l'acier 18/8, car il est possible d'effectuer le dosage directement sur l'échantillon après activation, sans avoir recours à une séparation préalable, la mise en solution n'étant même pas nécessaire.

Récemment, une méthode de dosage directe de cobalt dans les aciers basée sur la formation du cobalt 60 m ( $T = 10,5$  min) a été mise au point par WESTERMARK & FINEMAN<sup>4)</sup>. Elle présente beaucoup d'avantages, elle est entre autres très rapide. Par contre, la période du radioélément étant courte, il est nécessaire d'effectuer l'analyse dans le voisinage immédiat du réacteur. De plus, elle n'est pas applicable au cas d'aciers renfermant trop de manganèse (le rapport Mn/Co doit être  $< 40$ ). Pour un rapport Mn/Co = 20, l'erreur est de 20% lorsqu'on utilise un cristal de NaI (Tl) de 2 mm d'épaisseur.

**I. Etude préliminaire, en vue du dosage du cobalt par activation.** – Nous avons effectué la détermination du cobalt d'un inconel de composition suivante: Ni 77%, Cr 13%, Fe 6,9%, C 0,08%, Cu 0,2%, Mn 0,25% et Si 0,33%. Le Ni, le Fe et le Si ont été dosés dans nos laboratoires, les autres valeurs nous ont été données avec l'échantillon.

Dans le tableau I, nous donnons les conditions d'irradiation de l'inconel ainsi que des diverses substances servant d'étalons. Dans le tableau II, nous indiquons les radio-isotopes émetteurs de rayon  $\gamma$ , formés lors de l'irradiation de l'inconel et dont la période est supérieure à 24 h.

Le  $^{59}\text{Fe}$  émet des rayons  $\gamma$  (1,10 et 1,29 MeV) d'énergie très voisine de celle du rayonnement du  $^{60}\text{Co}$  (1,17 et 1,33 MeV), si bien que le pouvoir de résolution de

<sup>1)</sup> I, II, III: voir *Helv.* 42, 1672, 1846, 2334 (1959); IV, V, VI, VII: *ibid.* 43, 217, 675, 869, 1254 (1960).

<sup>2)</sup> D. MONNIER, W. HAERDI & J. VOGEL, *Helv.* 43, 675 (1960).

<sup>3)</sup> J. VOGEL, D. MONNIER & W. HAERDI, *Helv.* 43, 1254 (1960).

<sup>4)</sup> T. WESTERMARK & I. FINEMAN, 2e Conf. Int. de Genève, Séance C-11 P/140 (1958).

Tableau I. *Conditions d'irradiation des divers matériaux.*

matériaux	dates d'irradiation	flux n/cm <sup>2</sup> /s	temps d'irradiation
a) 2,5 g de fil d'inconel (diamètre, 0,6 mm)			
b) Etalon de <sup>60</sup> Co: CoCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O, 10 µg NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O, 400 µg support MgO, 0,36 g	4. 2. 60	1,9 · 10 <sup>13</sup> ± 15%	669 min
c) Support seul, 0,36 g MgO			
d) Fe <i>pro anal.</i> , 0,295 g			
e) Ni <i>red. puriss.</i> , 2,125 g	10. 3. 60	1,33 · 10 <sup>13</sup> ± 10%	699 min

Tableau II. *Radio-isotopes les plus importants formés lors de l'irradiation de l'inconel*

éléments initiaux	P. At.	réaction d'activation	énergie des $\gamma$ MeV	période $T$	section efficace
Nickel	58,69	<sup>58</sup> Ni (n, p) <sup>58</sup> Co*	{ 0,51 0,81 1,35 1,62 0,19	71 j	0,0061
Fer	55,85	<sup>58</sup> Fe (n, $\gamma$ ) <sup>59</sup> Fe*	{ 1,10 1,29	45 j	0,0030
Chrome	52,01	<sup>54</sup> Fe (n, p) <sup>54</sup> Mn* <sup>59</sup> Cr (n, $\gamma$ ) <sup>59</sup> Cr*	{ 0,84 0,32	291 j 27,8 j	?
Cobalt	58,94	<sup>59</sup> Co (n, $\gamma$ ) <sup>60</sup> Co*	{ 1,17 1,33	1924 j	36

l'appareil ne permet pas de les séparer. D'autre part, le <sup>54</sup>Mn, formé par irradiation du <sup>54</sup>Fe, émet des rayons  $\gamma$  (0,84 MeV) d'énergie voisine de celle du <sup>58</sup>Co (0,81 MeV), phénomène dont on doit tenir compte lorsqu'on utilise le <sup>58</sup>Co comme étalon interne pour le dosage du <sup>60</sup>Co en présence de fer.

Avant de mettre au point une méthode de dosage du cobalt dans l'inconel il était donc indispensable d'étudier les interférences du fer et du nickel et de déterminer les limites de détection et de dosage de ces éléments, afin de pouvoir fixer les conditions dans lesquelles les interférences sont négligeables et les corrections à apporter dans le cas d'une radiation gênante.

*Limites de détection du <sup>59</sup>Fe, du <sup>58</sup>Co et du <sup>60</sup>Co.* — Le spectromètre gamma S. A. I. P. à 1 canal, modèle SPI 3, à enregistrement automatique, que nous utilisons, est muni d'un photomultiplicateur DUMONT, surmonté d'un cristal plat de NaI (Tl) de 5/5 cm, assurant une résolution de 7 à 9% pour les rayons  $\gamma$  de 0,661 MeV. Il est encore possible de détecter, par enregistrement des spectres, une activité de 0,1 cps. L'étude détaillée des caractéristiques de l'appareil, en particulier la sensibilité et la précision, sera présentée dans un prochain article. Ici nous nous contenterons d'indiquer les valeurs trouvées, en considérant les photopics des radio-isotopes suivants: cobalt 60 (1,33 MeV), fer 59 (1,29 MeV) et cobalt 58 (1,35 et 0,81 MeV).

Les enregistrements des spectres ont été effectués dans les conditions suivantes: largeur de la bande exploratrice, 0,5 volt. Vitesse de déroulement du papier, 5,08 cm en 5 min (5 volts représentent 7,25 cm). Gain, 160. Volume de la solution, 4 ml contenus dans un récipient cylindrique de 25 cm de diamètre et 20 cm de hauteur. Cristal de NaI (Tl) de 5/5 cm.

Dans le tableau III, nous indiquons la limite de détection en cps (colonne 3) ainsi qu'en  $\mu\text{c}$  (colonne 4), compte tenu du rendement du compteur, pour les énergies (colonne 2) des rayons  $\gamma$  des radioéléments.

Tableau III. *Limite de détection, déterminée avec notre appareillage et dans nos conditions de travail*

Radio-isotopes	Energie du rayon considéré MeV	Limite de détection cps	Limite de sensibilité $\mu\text{c}$
$^{59}\text{Fe}$	1,29	0,1	$9,1 \cdot 10^{-4}$
$^{60}\text{Co}$	1,33	0,1	$4,2 \cdot 10^{-4}$
$^{58}\text{Co}$	{ 1,35 0,81 }	{ 0,1 0,1 }	{ $3,7 \cdot 10^{-3}$ $7,6 \cdot 10^{-5}$ }

Comme on le voit, la sensibilité dépend de la probabilité avec laquelle le rayon  $\gamma$  est émis, et du rendement du compteur qui est entre autres, fonction de l'énergie du rayon  $\gamma$  considéré.

*Concentration limite pour le dosage du  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Co}$ .* — L'expérience nous a montré qu'il est encore possible, avec une erreur relative de 7% environ, de déterminer quantitativement, sur le spectre  $\gamma$ , une activité correspondant à 1 cps, et ceci pour les trois radio-isotopes considérés. Si nous envisageons une irradiation de 15 h, à un flux de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s (facteur de pile 100), nous pouvons calculer la quantité minimum dosable pour chacun de ces éléments. Elle est donnée en  $\mu\text{c}$  dans la colonne 4 du tableau IV. Le poids correspondant, qui se calcule au moyen de la formule (1) tirée de la formule générale donnée dans un article précédent<sup>2)</sup>, est indiqué dans la colonne 5.

$$p = \frac{A_0 \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot M \cdot T}{0,602 \cdot \epsilon \cdot \varphi \cdot 0,693 \cdot t} \quad (1)$$

où:

$p$  est le poids de l'élément à irradier ( $\mu\text{g}$ )

$A_0$  l'activité ( $\mu\text{c}$ )

$M$  la masse atomique de l'élément à irradier

$T$  la période du radio-isotope formé

$t$  le temps d'activation (15 h) exprimé dans la même unité que  $T$

$\epsilon$  le produit de la section efficace par la fraction isotopique

$\varphi$  le flux de neutrons par cm<sup>2</sup> et par s ( $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s)

Tableau IV. *Limite de dosage du fer, du cobalt et du nickel pour une irradiation à un flux de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>/s, pour  $t = 15$  h*

radio-isotope	photopics MeV	limite en cps	limite en $\mu\text{c}$	limite en $\mu\text{g}$	élément naturel
$^{59}\text{Fe}$	1,29	1	0,0091	108	Fe
$^{60}\text{Co}$	1,33	1	0,0042	0,18	Co
$^{58}\text{Co}$	{ 1,35 0,81 }	{ 1 1 }	{ 0,0370 0,00076 }	{ 360 7,5 }	{ Ni }

Il est bien entendu que ces valeurs ne sont valables que pour les conditions d'appareillage décrites et pour un cristal bien déterminé. Nous avons en effet remarqué que deux cristaux de mêmes dimensions pouvaient présenter de petites variations de sensibilité, mais les valeurs

trouvées sont du même ordre de grandeur et les chiffres du tableau 4 représentent bien les limites de dosage de ces éléments dans les conditions de la méthode. Par contre, pour un cristal de 2,5/2,5 cm par exemple, la sensibilité est diminuée d'environ 10 fois par rapport à un cristal de 5/5 cm.

*Etude de mélanges de solutions pures. Interférences dues au Fe et au Ni lors du dosage du cobalt par activation.* Cette étude est entreprise pour déterminer l'influence, sur le dosage du cobalt, des radio-isotopes formés par activation du fer et du nickel, éléments entrant dans la composition de l'inconel.

*Influence du  $^{59}\text{Fe}$  (photopic de 1,27 MeV) sur le dosage du  $^{60}\text{Co}$  (photopic de 1,33 MeV).* Nous avons tout d'abord déterminé la concentration à partir de laquelle le  $^{59}\text{Fe}$  n'a plus d'effet appréciable sur la mesure du pic du  $^{60}\text{Co}$ . Pour cela, nous avons effectué une série de mesures avec des mélanges renfermant des quantités variables de  $^{60}\text{Co}$  et de  $^{59}\text{Fe}$ .

Ces mélanges ont été préparés à partir d'une solution titrant 0,2094  $\mu\text{c}$   $^{60}\text{Co}/\text{ml}$ , provenant de l'AERE, Harwell, et de l'échantillon d) du tableau I, avec lequel nous avons préparé une solution de  $^{59}\text{Fe}$ , titrant 0,4961  $\mu\text{c}$   $^{59}\text{Fe}/\text{ml}$ , au moment des mesures.

Dans chaque série de déterminations, nous avons pris le spectre  $\gamma$  d'une solution pure de chacun des radio-isotopes utilisés puis le spectre du mélange. Les spectres ont été déterminés dans les conditions décrites à la page 1586, et le tableau V rend compte des résultats obtenus.

Nous constatons que les écarts (colonne 11) diminuent quand le rapport des activités augmente (colonne 3). Ce phénomène n'est pas dû uniquement au fait que l'on compare des sauts de hauteurs différentes, il vient aussi de ce que les pics ne sont pas exactement superposés (1,33 et 1,29 MeV). Il est alors évident que plus le rapport des cps (colonne 6) est voisin de 1, plus l'écart entre la somme des cps des photopics des solutions pures et celle des cps du photopic du mélange sera grand (colonne 9).

D'autre part, pour un rapport de cps égal ou supérieur à 10, il est encore possible de doser le cobalt dans un mélange, sans séparation, en soustrayant les cps dus au fer (que l'on peut déterminer en irradiant, en même temps que l'alliage, une quantité de fer identique à celle contenue dans l'alliage à analyser), de ceux mesurés sur le spectre du mélange. Il est évident que pour cette méthode de détermination, il faut faire une correction, car comme nous l'avons vu, les deux rayons  $\gamma$  n'ont pas la même énergie (1,33 MeV et 1,29 MeV) et ne sont donc pas exactement superposables. Cette correction est fonction des écarts donnés dans la colonne 11.

Lorsque le rapport des cps (colonne 6) devient plus petit que 0,5, ou que l'on veut obtenir un résultat plus précis, il est indispensable de séparer ces deux éléments.

Nous avons déterminé les rapports  $^{60}\text{Co}/^{59}\text{Fe}$ , à partir desquels un dosage direct du cobalt avec une erreur  $\leq 10\%$  est possible. Rapport en cps: 0,1. Rapport en  $\mu\text{c}$ : 4,6. Rapport Co/Fe en  $\mu\text{g}$  (pour un flux de  $10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$  et un temps d'irradiation de 15h) : 0,0167.

*Nous constatons donc que 60 fois plus de fer que de cobalt ne gênent pas le dosage direct du cobalt.* Si, par contre, le fer est présent en plus grande proportion, l'erreur dépasse 10% et il est nécessaire de tenir compte de cet élément, soit par l'interprétation judicieuse des spectres, comme nous venons de le voir plus haut, soit en procédant à une séparation.

Tableau V. Influence du phototpic du  $^{58}Fe$  (1,29 MeV) sur celui du  $^{60}Co$  (1,33 MeV)

1 $^{60}Co$ $\mu C$	2 $^{58}Fe$ $\mu C$	3 rapport $^{60}Co/^{58}Fe$ ( $\mu C$ )	4 $^{60}Co$ cps mesurés	5 $^{58}Fe$ cps mesurés	6 rapport $^{60}Co/^{58}Fe$ (cps)	7 $^{60}Co + ^{58}Fe$ cps (4+5)	8 $^{60}Co + ^{58}Fe$ cps mélange	9 écart % (7 et 8)	10 $^{60}Co$ cps calculé (8-5)	11 écart % (8-5)	12 rapport $Co/Fe$ ( $\mu g$ )
0,0209	0,9824	0,021	5,5	112,5	0,049	118	114	- 3,4	1,5	- 72,7	8,0 · 10 <sup>-5</sup>
0,0209	0,9824	0,021	5	112	0,045	117	114	- 2,6	2	- 60	8,0 · 10 <sup>-5</sup>
0,1047	0,9824	0,107	26	109	0,24	135	132	- 2,2	23	- 11,5	4,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	0,9824	0,107	24	107	0,22	131	127	- 3,1	20	- 16,7	4,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	0,9824	0,107	25	110,5	0,23	135,5	128,5	- 5,2	18	- 28	4,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	0,9824	0,107	26	112	0,23	138	131	- 5,1	19	- 26,9	4,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,2094	1,4736	0,142	48	140	0,34	188	176	- 6,4	36	- 25	5,4 · 10 <sup>-4</sup>
0,2094	0,9824	0,213	49	110,5	0,44	159,5	141,5	- 11,3	31	- 36,7	8,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,2094	0,9824	0,213	51,5	105,5	0,49	157	138	- 12,1	32,5	- 36,9	8,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,2094	0,4912	0,426	51,5	55	0,94	106,5	97	- 8,9	42	- 18,4	1,6 · 10 <sup>-3</sup>
0,2094	0,2456	0,853	47	25,5	1,84	72,5	65	- 10,3	39,5	- 16	3,2 · 10 <sup>-3</sup>
0,2094	0,0491	4,265	50	6	8,33	56	54	- 3,6	48	- 4	1,6 · 10 <sup>-2</sup>
0,2094	0,0246	8,512	49,5	2,5	19,8	52	51	- 1,9	48,5	- 2	3,2 · 10 <sup>-2</sup>

Tableau VI. Influence du phototpic du  $^{58}Co$  (1,35 MeV) sur celui du  $^{60}Co$  (1,33 MeV)

1 $^{60}Co$ $\mu C$	2 $^{58}Co$ $\mu C$	3 rapport $^{60}Co/^{58}Fe$ ( $\mu C$ )	4 $^{60}Co$ cps mesurés	5 $^{58}Co$ cps mesurés	6 rapport $^{60}Co/^{58}Co$ (cps)	7 $^{60}Co + ^{58}Co$ cps (4+5)	8 $^{60}Co + ^{58}Co$ cps mélange	9 écart % (7 et 8)	10 $^{60}Co$ cps calculé (8-5)	11 écart % (8-5)	12 rapport $Co/Ni$ ( $\mu g$ )
0,1057	2,4084	0,045	24	68,5	0,35	92,5	87,5	- 5,4	19	- 20,8	2,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	1,6056	0,067	24,5	44	0,56	68,5	66,5	- 2,9	22,5	- 8,2	3,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	0,8028	0,135	25	21,5	1,16	46,5	47	+ 0,9	25,5	+ 2	6,0 · 10 <sup>-4</sup>
0,1047	0,4014	0,268	24,5	11,5	2,13	36	36	0	24,5	0	1,2 · 10 <sup>-3</sup>
0,1047	0,1606	0,669	25,5	4,5	5,65	30	31	+ 3,3	26,5	+ 3,9	3,0 · 10 <sup>-3</sup>
0,1047	0,0803	1,337	24	2	12	26	26,5	+ 1,9	24,5	+ 2,1	6,0 · 10 <sup>-3</sup>
0,1047	0,0401	2,678	24	1	24	25	25,5	+ 2,0	24,5	+ 2,1	1,2 · 10 <sup>-2</sup>

## Explication du tableau V:

- colonne 1: activité en  $\mu\text{c}$  de la solution pure de  $^{60}\text{Co}$   
 colonne 2: activité en  $\mu\text{c}$  de la solution pure de  $^{59}\text{Fe}$   
 colonne 3: rapport des activités du  $^{60}\text{Co}$  (colonne 1) et du  $^{59}\text{Fe}$  (colonne 2)  
 colonne 4: cps déterminés par la mesure de la hauteur du photopic (1,33 MeV) du  $^{60}\text{Co}$  dont l'activité est indiquée dans la colonne 1  
 colonne 5: cps déterminés par la mesure de la hauteur du photopic (1,29 MeV) du  $^{59}\text{Fe}$  dont l'activité est indiquée dans la colonne 2  
 colonne 6: rapport des cps du  $^{60}\text{Co}$  (colonne 4) et des cps du  $^{59}\text{Fe}$  (colonne 5)  
 colonne 7: somme des cps du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{59}\text{Fe}$ , obtenue par addition des valeurs des colonnes 4 et 5  
 colonne 8: cps déterminés sur le spectre du mélange, au photopic du  $^{60}\text{Co}$  (1,33 MeV) et du  $^{59}\text{Fe}$  (1,29 MeV) confondus. Mélange de  $^{60}\text{Co}$  et de  $^{59}\text{Fe}$  dont les activités respectives sont indiquées dans les colonnes 1 et 2  
 colonne 9: écart entre la somme des cps du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{59}\text{Fe}$  (colonne 7) et les cps déterminés sur le mélange (colonne 8)  
 colonne 10: en supposant l'activité du  $^{59}\text{Fe}$  connue, nous avons calculé les cps obtenus pour le  $^{60}\text{Co}$ , en soustrayant des cps du mélange (colonne 8) les cps du  $^{59}\text{Fe}$  (colonne 5)  
 colonne 11: écart entre les valeurs de la colonne 10 (cps obtenus pour le  $^{60}\text{Co}$  par calcul) et les valeurs de la colonne 4 (cps obtenus par interprétation du spectre de la solution de  $^{60}\text{Co}$  pure)  
 colonne 12: rapport des poids de cobalt et de fer qu'il faut irradier pendant 15 h à un flux de  $10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$  pour obtenir un rapport d'activité correspondant à celui indiqué dans la colonne 3

*Influence du  $^{58}\text{Co}$  (photopic de 1,35 MeV) sur le dosage du  $^{60}\text{Co}$  (photopic de 1,33 MeV).* Nous avons procédé exactement comme pour l'étude de l'interférence due au  $^{59}\text{Fe}$ .

Les mélanges ont été préparés à partir d'une solution titrant  $0,2094 \mu\text{c}$   $^{60}\text{Co}/\text{ml}$ , et de l'échantillon e) du tableau I, avec lequel nous avons préparé une solution de  $^{58}\text{Co}$ , titrant  $0,8028 \mu\text{c}$   $^{58}\text{Co}/\text{ml}$ . Dans chaque série de déterminations nous avons pris un spectre  $\gamma$  d'une solution pure de chacun des radio-isotopes, puis le spectre du mélange. Les spectres ont été déterminés dans les conditions décrites à la page 1587, et le tableau VI rend compte des résultats obtenus.

Pour l'explication du tableau, il suffit de remplacer  $^{59}\text{Fe}$  par  $^{58}\text{Co}$  (1,35 MeV) dans l'explication du tableau V.

Nous constatons que la présence simultanée des deux photopics d'énergie très voisine (1,33 et 1,35 MeV), dans le mélange des deux isotopes, semble avoir moins d'influence sur la détermination du  $^{60}\text{Co}$  que dans le cas précédent. Si nous considérons un rapport des cps  $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$  de 0,1, nous faisons donc une erreur de 10%, lors de la détermination du cobalt. Ce rapport correspond en  $\mu\text{c}$  à 0,11; celui  $\text{Co}/\text{Ni}$  en  $\mu\text{g}$  (pour une irradiation de 15 h à un flux de  $10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ ) est de 0,005. *200 fois plus de nickel ne gênent donc pas le dosage du cobalt.* Si par contre, le nickel est présent en plus forte proportion, l'erreur sur la détermination devient supérieure à 10%; il faudra alors tenir compte du nickel, et comme il est impossible de séparer par une méthode chimique le  $^{58}\text{Co}$  formé, du  $^{60}\text{Co}$ , nous devons déterminer un facteur de correction.

*Détermination d'un facteur de correction pour le dosage du cobalt en présence de nickel.* Nous savons que le  $^{58}\text{Co}$  (v. tableau II) émet deux rayonnements  $\gamma$  de 0,81 et 1,35 MeV respectivement. En établissant le rapport existant entre ces deux photopics sur le spectre  $\gamma$  d'une solution pure de  $^{58}\text{Co}$ , nous pouvons, par une mesure de la hauteur du photopic à 0,81 MeV (ce qui est facile car dans cette région il est

seul), déterminer la hauteur du photopic à 1,35 MeV; or c'est précisément la hauteur qu'il faudra déduire de celle du photopic du mélange ( $^{58}\text{Co}$  1,35 MeV et  $^{60}\text{Co}$  1,33 MeV) pour obtenir la hauteur du photopic (1,33 MeV) du  $^{60}\text{Co}$ . Les valeurs trouvées pour ce rapport sont données dans le tableau VII.

*Détermination de la hauteur du photopic à 0,81 MeV ( $^{58}\text{Co}$ ) en présence du  $^{60}\text{Co}$  et du  $^{54}\text{Fe}$ .* Nous devons tenir compte de deux facteurs, d'une part des effets secondaires dus au  $^{60}\text{Co}$  et d'autre part de la présence du photopic de l'isotope  $^{54}\text{Mn}$  à 0,84 MeV qui se forme par irradiation du fer (v. tabl. II).

Tableau VII. *Détermination du rapport des photopics 1,35 MeV/0,81 MeV du  $^{58}\text{Co}$*

$^{58}\text{Co}$ $\mu\text{c}$	photopic (p <sub>1</sub> ) 1,35 MeV cps	photopic (p <sub>2</sub> ) 0,81 MeV cps	rapport p <sub>1</sub> /p <sub>2</sub>
0,040	1,2	64,4	0,0186
0,080	2,2	129,6	0,0206
0,161	4,5	254,4	0,0177
0,401	11,6	588	0,0197
0,803	21,6	1024	0,0211
1,606	44	1956	0,0225
2,408	68,4	2628	0,0260
moyenne:			0,0209

Nous avons donc déterminé sur les spectres de solutions pures de  $^{60}\text{Co}$  à diverses concentrations, le rapport des activités en cps à 0,81 MeV (qui correspond au photopic du  $^{58}\text{Co}$ ) et à 1,33 MeV. *Ce rapport est de 0,7*, c'est-à-dire qu'il faut multiplier les cps du photopic à 1,33 MeV par 0,7 pour obtenir les cps dus aux effets secondaires à 0,81 MeV.

Il est évident que ce facteur varie avec le cristal utilisé, et pour un même cristal, lorsque celui-ci est enlevé puis remplacé sur le photomultiplicateur. Il est vrai que dans ce dernier cas, cette variation est très faible; il est néanmoins nécessaire de vérifier de temps à autre la valeur de ce rapport.

Lorsqu'on connaît la quantité de fer contenue dans la solution ou dans l'alliage à analyser, il est possible de déterminer les cps au photopic 0,84 MeV du  $^{54}\text{Mn}$ , en fonction des cps du photopic 1,29 MeV du  $^{59}\text{Fe}$ . Les valeurs expérimentales obtenues (juste après irradiation, soit  $t' = 0$ ), lors de l'activation de 1 mg de fer à un flux de  $10^{13}\text{n/cm}^2/\text{s}$  pendant 15 h, sont les suivantes: cps  $^{54}\text{Mn}$ : 1,5, et cps  $^{59}\text{Fe}$ : 9,5, soit un *rapport  $^{54}\text{Mn}/^{59}\text{Fe}$  de 0,16*. Il est en effet nécessaire de ramener les cps au temps  $t' = 0$  (soit à l'activité à la fin de l'irradiation), puisqu'il ne s'agit plus de déterminer un rapport entre les pics d'un même radio-isotope, mais bien entre des pics de radio-isotopes de périodes différentes. Il est donc possible de déterminer les cps du photopic du  $^{54}\text{Mn}$  (0,84 MeV) en multipliant les cps ( $t' = 0$ ) du photopic du  $^{59}\text{Fe}$  (1,29 MeV) par 0,16, et d'apporter ainsi la correction nécessaire à la détermination exacte des cps du photopic du  $^{58}\text{Co}$  (0,81 MeV).

*En résumé*, lors du dosage direct (sans séparation ni mise en solution) du cobalt par activation, en présence de fer et de nickel, nous devons tenir compte des points suivants: 1) du  $^{59}\text{Fe}$  formé, négligeable si  $\text{Fe}/\text{Co} \ll 60$ ; 2) du  $^{58}\text{Co}$  formé, négligeable si  $\text{Ni}/\text{Co} \ll 200$  (facteur de correction: 0,0209 si  $\text{Ni}/\text{Co} > 200$ ). Si nous utilisons le

$^{58}\text{Fe}$  comme étalon interne pour le dosage du  $^{60}\text{Co}$ , nous devons tenir compte: 1) des effets secondaires du  $^{60}\text{Co}$  (facteur de correction 0,7); 2) du  $^{54}\text{Mn}$  formé par activation du fer (facteur de correction 0,16).

**II. Dosage spectrophotométrique du cobalt dans l'inconel.** — Nous résumerons comme suit les étapes de la séparation et du dosage spectrophotométrique du cobalt dans l'inconel<sup>3)</sup>: 1) Mise en solution de l'inconel dans l'eau régale; 2) marquage au moyen de  $^{60}\text{Co}$ ; 3) destruction du  $\text{NO}_3\text{H}$  en excès; 4) fixation du cobalt sur résine échangeur d'ions Dowex 1-X8 en milieu  $\text{HCl}$  9M; 5) élution du cobalt au moyen de  $\text{HCl}$  4M, 6) détermination des pertes par comptage du  $^{60}\text{Co}$ ; 7) dosage du cobalt par spectrophotométrie au moyen du nitroso-sel R.

Nous avons effectué 6 analyses sur des prises différentes. Résultats v. tabl. VIII.

Tableau VIII. Dosage spectrophotométrique du cobalt dans l'inconel au moyen du nitroso-sel R.  
Volume final, 5 ml. Longueur d'onde, 520 m $\mu$

prise d'inconel mg	Co trouvé $\mu\text{g}$	%
1,011	4,74	0,470
1,011	4,85	0,480
0,115	0,52	0,453
0,115	0,54	0,471
1,010	4,72	0,467
0,505	2,32	0,460
valeur moyenne		<b>0,467</b>
erreur relative		$\pm 3\%$

Ces valeurs seront comparées à celles obtenues par activation.

**III. Dosage du cobalt dans l'inconel par activation aux neutrons.** — *Calcul des activités des divers radio-isotopes formés lors de l'activation de l'inconel.* Afin de nous rendre compte de l'activité de 1 mg d'inconel (échantillon a) du tabl. I), nous avons calculé par la formule (1) page 1587 et pour les conditions d'irradiations données dans le tableau I, l'activité due aux principaux émetteurs  $\gamma$  formés lors de l'irradiation.

Tableau IX. Activité calculée des principaux émetteurs  $\gamma$  pour une irradiation de 1 mg d'inconel  
(flux de  $1,9 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ ,  $t = 669 \text{ min}$ )

éléments initiaux	P. At	%	$\mu\text{g}/\text{mg}$	Isotopes initiaux	radio-isotopes formés	activité $\mu\text{c}$
Ni	68,65	77	770	$^{58}_{28}\text{Ni}$	$^{58}_{27}\text{Co}^*$	0,1120
Fe	55,85	6,9	69	$^{56}_{26}\text{Fe}$	$^{56}_{26}\text{Fe}^*$	0,0082
Cr	52,01	13	130	$^{50}_{24}\text{Cr}$	$^{51}_{24}\text{Cr}^*$	5,2100

*Dosage du cobalt par spectrométrie  $\gamma$  après séparation.* Nous avons procédé à un dosage du cobalt après séparation, c'est-à-dire en suivant en principe la méthode utilisée pour l'acier 18/8<sup>2)</sup> et pour la fonte<sup>3)</sup> et rappelée au chapitre précédent. Voici comment on procède aux diverses étapes: 1), 3), 4), 5) comme mentionné pour le dosage spectrophotométrique; 2) et 6) sont supprimés; 7) dosage du cobalt contenu

dans l'éluat HCl 4M, après concentration à un volume de 4 ml, par enregistrement du spectre  $\gamma$ .

Le  $^{60}\text{Co}$  formé par irradiation de l'échantillon b) du tableau I nous sert, après mise en solution (4 ml), d'étaillon externe et en même temps de standard pour la détermination du coefficient  $R$  pour le dosage du cobalt par la méthode de l'étaillon interne. Ces deux méthodes de détermination du cobalt ont déjà été décrites<sup>2)3)</sup>. *Par la méthode de l'étaillon interne ( $R = 0,031$ ) nous avons obtenu une teneur en cobalt de 0,477% et par la méthode de l'étaillon externe, 0,455%.*

*Dosage direct du cobalt dans l'inconel par spectrométrie  $\gamma$  (sans mise en solution, ni séparation).* Dans un alliage de cette composition, le nickel utilisé pour sa fabrication est en général le «Nickel A» dont la teneur en cobalt est comprise entre 0,3 et 0,5%<sup>5)</sup>. La teneur en fer varie entre 1 et 7%<sup>5)</sup>. Nous n'atteignons pas la limite à partir de laquelle le fer commence à gêner le dosage direct du cobalt, soit 60 fois plus de fer (v. p. 1588). Nous n'avons donc pas à tenir compte de cet élément ni, à plus forte raison, du  $^{54}\text{Mn}$  formé lors de l'activation. La seule interférence à prendre éventuellement en considération, est celle due au  $^{58}\text{Co}$  formé par activation du nickel. Mais, connaissant le facteur de correction (v. tabl. VII), nous pourrons en tenir compte. Comme nous travaillons sur un échantillon solide de très faibles dimensions (source pour ainsi dire ponctuelle), et non plus sur une solution, la sensibilité des mesures est changée; elle diminue de 30% environ sur le nombre de cps que l'on enregistre pour 1,3 mg d'échantillon mis en solution (4 ml).

*Mode opératoire.* – Le principe est simple. Dans un récipient cylindrique de 2,5 cm de diamètre et de 2 cm de haut (récipient standard que nous utilisons pour les mesures au spectromètre  $\gamma$ ), placé sur un cristal de NaI (Tl), nous introduisons 0,1 à 3 mg d'alliage de façon à ce qu'il en occupe le centre (la position de l'échantillon sur le cristal ne joue d'ailleurs aucun rôle, nous avons en effet constaté que placé au centre ou dans un bord, les cps enregistrés ainsi que le spectre  $\gamma$  sont exactement identiques).

L'enregistrement des spectres a été fait selon les données de la page 1586.

*Choix de la méthode de détermination du cobalt.* Nous avons examiné dans un article précédent<sup>2)</sup> 3 méthodes de déterminations soit: 1) par étalonnage externe, 2) par étalonnage interne, et 3) par étalonnage indépendant. Les avantages et les inconvénients de chacune d'elles ont été discutés. Nous devons cependant signaler que dans le cas présent, la méthode par étalonnage externe ne s'applique plus avec la même facilité. En effet, quand on travaille sur une solution, on utilise comme étaillon externe un mélange connu de cobalt et de nickel fixé sur un support inerte, mélange qui était, après irradiation, dissous et amené à un certain volume. Nous ne pouvons plus procéder de cette façon puisque nous travaillons maintenant sur un fragment métallique de très faibles dimensions. Il est donc indispensable de faire irradier, en même temps que l'alliage à analyser, un alliage standard de teneur en cobalt exactement connue. L'irradiation d'un fragment de cobalt pur, dans les mêmes conditions que l'alliage à analyser, donnerait naissance à une activité trop forte.

Par contre, la méthode par étalonnage interne n'est pas changée, la détermination du coefficient  $R$  se fait de la même manière, c'est-à-dire par irradiation simultanée de l'alliage à analyser et d'un mélange exactement connu de cobalt et de nickel,

<sup>5)</sup> Metals Handbook, The American Society for Metals, Cleveland, Ed. 1958, p. 1025.

fixé sur un support inerte. Nous avons obtenu pour le *coefficient R*, déterminé de cette manière ou au moyen d'un alliage contenant ces deux éléments, exactement la même valeur, soit dans nos conditions d'irradiation et de mesure, **0,031**. Signalons toutefois que *R* peut varier d'une irradiation à l'autre. Cette variation provient du fait que la formation du <sup>58</sup>Co ne suit pas la même loi que celle du <sup>60</sup>Co. Il est donc nécessaire, lorsqu'on ne dispose pas d'un flux constant (variations trop grandes au cours de l'irradiation), de déterminer pour chaque irradiation la valeur de ce coefficient.

C'est cette dernière méthode que nous avons choisie pour le dosage du cobalt de l'inconel.

*Résultats.* Du fait qu'il n'est pas nécessaire de connaître le poids exact de l'échantillon à analyser, lorsqu'on applique la méthode de l'étalon interne, nous avons travaillé avec des prises d'environ 0,1 à 3 mg. Dans le tableau X, nous donnons le résultat de 2 séries de mesures (*A* = 0,22 mg et *B* = 2,4 mg).

Tableau X. *Détermination directe de la teneur en cobalt de l'inconel activé* (cristal 5/5 cm)

série A			série B		
cps <sup>60</sup> Co ( <i>H</i> )	cps <sup>58</sup> Co ( <i>H'</i> )	% Co ( <i>x</i> )	cps <sup>60</sup> Co ( <i>H</i> )	cps <sup>58</sup> Co ( <i>H'</i> )	% Co ( <i>x</i> )
11	55,4	0,474	121	597,6	0,483
10,7	55,4	0,461	124,6	612	0,486
11,7	59	0,473	123	614,8	0,478
11,1	56,2	0,471	123	586	0,501
11,1	56,2	0,471	124	608	0,487
moyenne		<b>0,470</b>	moyenne		<b>0,487</b>
erreur relative		± 2%	erreur relative		± 3%

Dans les colonnes 1, nous donnons les cps mesurés sur le photopic (1,33 MeV) du cobalt 60, corrigés par rapport au photopic (1,35 MeV) du cobalt 58 (v. page 1590). Dans les colonnes 2, sont inscrits les cps du photopic (0,81 MeV) du cobalt 58, corrigés par rapport aux effets secondaires du cobalt 60 (v. page 1591). Dans les colonnes 3, nous donnons les % de cobalt contenu dans l'inconel, calculés au moyen de la formule donnée et discutée dans un précédent article<sup>2)</sup>, et que nous ne ferons que mentionner ici:

$$x = R \cdot a \cdot H/H'$$

*x* = % de cobalt dans l'inconel

*R* = coefficient à utiliser lors de l'application de la méthode de dosage par étalonnage interne  
(= 0,031)

*a* = % de nickel dans l'inconel (= 77%)

*H* = cps correspondant au photopic (1,33 MeV) du <sup>60</sup>Co au temps *t'* = 0

*H'* = cps correspondant au photopic (0,81 MeV) du <sup>58</sup>Co au temps *t'* = 0

*Conclusion.* Les valeurs (0,470 et 0,487%) que nous avons obtenues par dosage direct du cobalt dans l'inconel activé, sont tout à fait conformes à celles que nous avons obtenues par dosage indirect, c'est-à-dire après séparation (0,455 et 0,477%) et par dosage spectrophotométrique au moyen du nitroso-sel R (0,467%). Un tel dosage est donc parfaitement réalisable et a l'avantage d'être rapide, simple et sensible. Il est possible, dans nos conditions de travail et d'activation, d'effectuer ce dosage direct sur 0,1 mg d'inconel. Le poids de l'échantillon (0,1 à 3 mg) n'intervient pas, pas plus que ses dimensions.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE, COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE, grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

## SUMMARY

The assay of traces of cobalt 60 by the method of recording spectra, using a one canal gamma spectrometer, has been completely investigated. The interferences due to iron 59 and cobalt 58 have been studied in detail. A method is described for the direct assay (without dissolution or separation) of cobalt in inconel by activation by thermal neutrons. This determination can still be effected readily on only 0,1 mg of this alloy. The method is rapid, simple and sensitive.

Laboratoire de Chimie Minérale,  
de Chimie Analytique et de Microchimie de  
l'Université de Genève

**195. Zur Kenntnis der Chenodesoxycholsäure  
( $3\alpha, 7\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholansäure)**

von **Emil Hauser, Elisabeth Baumgartner und Kuno Meyer**

(16. VII. 60)

Vor mehreren Jahren haben FIESER & Mitarb.<sup>1)</sup> die Bereitung der Chenodesoxycholsäure (VI) ausgehend von  $3\alpha, 7\alpha$ -Diacetoxy-12-keto- $5\beta$ -cholansäure-methyl-ester (II) beschrieben. Sie benützten dabei die von HUANG-MINLON<sup>2)</sup> angegebene Modifikation der WOLFF-KISHNER-Reduktion, die von PLATTNER & HÉUSSER in der klassischen Form bereits früher schon<sup>3)</sup> zur Reduktion von II angewandt worden war. Bei einer Nacharbeitung der von FIESER & Mitarb. gemachten Angaben konnten wir weder die freie Chenodesoxycholsäure noch deren Diacetylmethylester III in Kristallen erhalten. Erst nach Chromatographie des rohen Esters III an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liessen sich 2 kristallisierte Produkte fassen, deren Schmelzpunkte aber sehr stark vom Smp. abwichen, den FIESER & Mitarb.<sup>1)</sup> für den Ester III angegeben hatten. Es war uns zunächst unverständlich, wieso wir nach Methylierung, Acetylierung und Chromatographie der durch WOLFF-KISHNER-Reduktion gewonnenen rohen Chenodesoxycholsäure *zwei* Verbindungen erhielten, die weder Ausgangsmaterial II darstellten noch dem von FIESER & Mitarb. beschriebenen Ester III entsprachen. Wir haben deshalb diese Diskrepanz zu klären versucht und berichten im folgenden über unsere dabei gemachten Befunde.

Für die Gewinnung von III haben wir uns zunächst genau an die Angaben von FIESER & Mitarb.<sup>1)</sup> gehalten. Die Ausbeuten an kristallisierten Produkten lassen sich aber wesentlich verbessern, wenn die WOLFF-KISHNER-Reduktion von II nach dem von SAREL & YANUKA<sup>4)</sup> modifizierten HUANG-MINLON-Verfahren durchgeführt wird. Die dabei erhaltene rohe Säure gab nach Methylierung, anschliessender Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid (15 Std. bei 35°) und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls

<sup>1)</sup> L. F. FIESER & S. RAJAGOPALAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 5530 (1950).

<sup>2)</sup> HUANG-MINLON, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946); 71, 3301 (1949).

<sup>3)</sup> PL. A. PLATTNER & H. HEUSSER, Helv. 27, 748 (1944).

<sup>4)</sup> S. SAREL & Y. YANUKA, J. org. Chemistry 24, 2018 (1959).