

POSSIBILITES ET LIMITES DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE MULTIELEMENTAIRE D'ECHANTILLONS BIOLOGIQUES AVEC OU SANS SEPARATION DE LA MATRICE ACTIVABLE.

B. MAZIERE, A. GAUDRY, W. STANILEWICZ et D. COMAR,

Commissariat à l'Energie Atomique - Département de Biologie
Service Hospitalier Frédéric Joliot, Laboratoire Pierre Süe,
(Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. 2, 91-GIF/YVETTE).

**Conférence internationale sur les tendances nouvelles
de l'analyse par activation, Saclay, 2-6 octobre 1972**

INTRODUCTION.

La spectrométrie gamma conduite à l'aide d'un détecteur au germanium-lithium apporte souvent une solution simple et élégante à la détection et à la mesure de radioéléments produits lors de la radioactivation neutronique.

Au cours de ces dernières années, les détecteurs semi-conducteurs ont trouvé une application sans cesse grandissante grâce à l'analyse multiélémentaire sans séparation chimique d'échantillons d'origine très variée.

Le présent travail a été entrepris afin d'évaluer les possibilités et les limites de cette méthode spectrométrique et plus particulièrement dans le cas de deux échantillons biologiques caractéristiques : le sérum sanguin et le tissu hépatique.

Pour améliorer ces possibilités et repousser ces limites, nous avons cherché à diminuer l'influence de la matrice activable en éliminant, dès la fin de l'irradiation les éléments majoritaires comme le sodium et le phosphore.

LIMITE DE SENSIBILITE ET SEUIL LIMITE :

On évalue habituellement les possibilités d'une méthode d'analyse en déterminant les critères de limites de détection et de sensibilité.

En matière de mesure de radioactivité, la limite de détection l_D est définie comme étant le plus petit nombre d'impulsions émergeant du bruit de fond Compton (BF) qui puisse être reconnu comme un pic, avec une forte probabilité (95 %) ; la limite de sensibilité l_Q est le plus petit nombre d'impulsions nécessaire pour que le pic soit déterminé avec une certaine précision statistique. Parallèlement à la limite de détection, on peut définir une limite critique l_C qui est le nombre d'impulsions émergeant du bruit de fond en dessous duquel un pic à une forte probabilité (95 %) de ne pas exister.

Dans un travail remarquable, CURRIE (1) démontre que dans le cas où l'on enregistre simultanément le pic et le bruit de fond, $l_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{BF}$ et $l_C = 2,33 \sqrt{BF}$.

En ce qui concerne la limite de sensibilité, BALLOT (2) et CURRIE (1), à l'issue de raisonnements différents, définissent une même formule que l'on peut écrire sous la forme :

$$l_Q = \frac{k_Q^2}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{8BF}{k_Q^2} \right)^{1/2} \right] \quad (I)$$

Dans cette formule, l_Q est le nombre d'impulsions (émergeant du bruit de fond) nécessaire pour que le pic ainsi formé soit mesurable avec une précision statistique égale à $\frac{1}{k_Q}$ pour une probabilité de 68 %.

Nous avons, quant à nous, choisi de déterminer deux limites de sensibilité :

- Une limite de sensibilité l_{Q10} , correspondant à une précision de comptage de 10 % ($k_Q = 10$ et l_{Q10} est égale à la limite l_Q de Currie).
- Une limite de sensibilité l_{Q100} , ou seuil limite, correspondant à une précision de comptage de 100 % ($k_Q = 1$). Cette limite correspond à un nombre d'impulsions tel que la surface du pic qu'il détermine est comprise entre 0 et $2 l_{Q100}$. Elle est voisine de la limite critique l_C de Currie.

La figure 1 montre l'évolution de ces différentes "limites" en fonction du bruit de fond.

On remarquera que $l_{Q10} = 3,29 l_D$ pour des valeurs du bruit de fond supérieures à 1000 impulsions, et que $l_{Q10} = 10 l_{Q100} = 6,07 l_C$ pour des valeurs du bruit de fond supérieures à 50 impulsions.

La largeur du bruit de fond à prendre en compte dans ces différentes formules dépend essentiellement de la résolution de l'appareil de mesure et de l'énergie mesurée.

Compte tenu de la résolution du détecteur au germanium-lithium employé (2,7 keV pour la raie à 1,33 MeV du cobalt 60), on peut calculer que 99,986 % de la surface du pic (assimilé à une courbe de Gauss) s'inscrira dans un intervalle allant de 6 à 9 keV pour des énergies allant de 100 à 1500 keV.

Aussi, pour déterminer les valeurs du bruit de fond Compton lors du calcul de l_{Q10} et l_{Q100} , nous avons choisi la largeur maximale, soit 9 keV.

Les nombres d'impulsions " l_Q " sont donc calculés selon la formule I dans laquelle BF représente le bruit de fond Compton du spectre de l'échantillon étudié intégré sur 9 canaux au niveau de l'énergie considérée, rapporté à 1 g d'échantillon.

Ces nombres d'impulsions "L_Q" sont transformés en masse d'éléments "L_Q" en appliquant la formule suivante :

$$L_Q = \frac{L_Q \times MA \times e^{\lambda t_D} \times \lambda}{f \times [1 - e^{-\lambda t_C}] [1 - e^{-\lambda t_i}] \times \mathcal{N} \times 10^{-6} \times \phi \times \sigma \times E \times Rdt}$$

dans laquelle :

L_Q = masse limite de l'élément, exprimée en µg par gramme d'échantillon,

MA = masse atomique de l'élément stable donnant naissance au radioélément étudié,

f = abondance isotopique de cet élément,

\mathcal{N} = nombre d'Avogadro,

ϕ = débit de flux de neutrons,

σ = section efficace de cet élément en barns,

λ = constante radioactive du radioélément émetteur gamma,

E = pourcentage d'émission de la raie gamma considérée,

Rdt = rendement du détecteur pour l'énergie de ce pic gamma pour une géométrie de comptage donnée,

t_i = temps d'irradiation,

t_C = temps de comptage,

t_D = temps de décroissance.

Pour de mêmes conditions d'irradiation et de mesure, les limites de sensibilité, pour chaque élément, ne dépendent, en définitive, que de la valeur du bruit de fond au niveau de l'énergie étudiée. Or le bruit de fond étant la résultante de la totalité des éléments présents dans un échantillon, il est théoriquement nécessaire de déterminer de nouvelles limites pour chaque nouvel échantillon.

En conséquence, nous avons mis au point un programme de calcul permettant d'obtenir automatiquement les limites de sensibilité pour n'importe quel élément dans n'importe quel échantillon. Les résultats ainsi obtenus, qui correspondent à la réalité, sont plus élevés que ceux que l'on calcule à partir des spectres purs de radioéléments (3).

Heureusement, en biologie animale, la composition des échantillons en éléments majoritaires (responsables de la plus grande partie du bruit de fond Compton) est relativement constante pour un même type de matrice. Ce n'est que lorsque sa nature change qu'il devient nécessaire d'évaluer de nouvelles limites.

Ainsi, les limites de sensibilité L_{Q10} et L_{Q100} que nous avons calculées pour plus de trente éléments dans deux matrices biologiques, le sérum et le foie, peuvent, en première approximation, s'appliquer à tous les échantillons de foie ou de sérum.

ANALYSE SPECTROMETRIQUE MULTIELEMENTAIRE SANS SEPARATION CHIMIQUE. -

I - Partie expérimentale. -

A - Irradiations. -

Nous avons pratiqué deux types d'irradiation selon la période des radioéléments :

- Eléments de périodes inférieures à 15 h :

Des échantillons d'environ 100 mg de sérum humain ou de poudre de foie de veau lyophilisé, conditionnés dans des ampoules de polyéthylène, sont irradiés pendant une minute dans un débit de flux de neutrons thermiques de $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (réacteur EL3 de Saclay), en même temps qu'une solution complexe d'étalons.

- Eléments de périodes supérieures à 15 h :

Les échantillons de sérum humain (300 μl avant lyophilisation) et de poudre de foie de veau (50 à 100 mg) lyophilisés et des étalons complexes, adsorbés sur du glucose, sont conditionnés dans des ampoules de quartz scellées et irradiés pendant 3 j dans un débit de flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (réacteur Osiris de Saclay).

B - Mesures de la radioactivité. -

La radioactivité des divers échantillons est mesurée à l'aide d'un détecteur Ge(Li) de 40 cm^3 (pour la raie à 1,33 MeV du ^{60}Co , la résolution du détecteur est de 2,7 keV et son efficacité est égale à 10 % de celle d'un scintillateur NaI (Tl) $3'' \times 3''$ lorsque la source est placée à 25 cm des détecteurs). Les spectres sont enregistrés sur 2000 canaux dans un domaine d'énergie allant de 0 à 2 MeV.

- Eléments de périodes courtes :

La totalité de l'échantillon après transfert dans un tube propre est placée devant le détecteur et sa radioactivité est enregistrée pendant 10 min dès la fin de l'irradiation.

- Eléments de périodes longues :

Après avoir laissé décroître la radioactivité due aux éléments de périodes courtes pendant 14 jours, les échantillons et les étalons sont solubilisés à l'aide d'un mélange oxydant sulfo-nitrique à ébullition à reflux, leur radioactivité, mesurée sur une fraction aliquote du liquide de minéralisation, est enregistrée pendant une heure (Fig. 2).

... / ...

C - Calculs. -

Les spectres gamma ainsi obtenus sont transcrits en cartes perforées et traités, à l'aide d'un ordinateur IBM 360/75, selon un programme original développé par J. LIEUTAUD (4).

Avec le spectre, l'opérateur fournit la liste des éléments auxquels il s'intéresse ainsi que les abscisses approximatives de leurs pics caractéristiques. A partir d'une de ces abscisses, le programme détermine automatiquement les bornes du pic correspondant. La surface de ce pic est ensuite calculée et comparée à l'aire du pic de même énergie d'un spectre du radioélément stocké dans la mémoire de l'ordinateur (spectre bibliothèque). La valeur du rapport entre ces deux surfaces (K) est appliquée au spectre bibliothèque ; le nouveau spectre ainsi obtenu représentant l'influence du radioélément dans le spectre complexe est soustrait de celui-ci. Le programme s'intéresse alors à un autre radioélément selon une séquence identique.

La valeur de K ainsi trouvée pour un pic caractéristique est corrigée à l'aide des divers coefficients de décroissance, automatiquement déterminés et des pertes dues au temps mort évaluées, grâce à un générateur d'impulsions, selon le principe décrit par ANDERS (5). La valeur du rapport K ainsi corrigée pour l'échantillon est comparée à celle de l'étalon pour déterminer la concentration de l'élément en ppm ainsi que la précision statistique sur le résultat.

(nucléaires)

D'autre part, grâce à une bibliothèque contenant les données des radioéléments ainsi que les caractéristiques de l'installation de comptage, le flux de neutrons est calculé à partir des concentrations en éléments de l'étalon. La connaissance de ce flux ainsi que des valeurs intégrées du bruit de fond, sur neuf canaux, permet de calculer la limite de sensibilité L_{010} et le seuil limite L_{0100} pour n'importe quel élément existant ou pouvant exister dans cet échantillon.

II - Résultats. -

Les résultats correspondants aux deux types d'irradiation sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Les concentrations, accompagnées de la précision statistique de comptage, correspondent aux éléments qui ont été réellement mesurés ; les chiffres entre parenthèses se rapportent aux concentrations citées par BOWEN (6).

III - Remarques. -

Au vu de ces résultats, il apparaît que le facteur limitant les possibilités de l'analyse spectrométrique réside dans la différence des niveaux de radioactivités engendrées par les éléments présents dans une matrice biologique.

Pour tenter de repousser les limites de cette méthode, nous avons, dans la seconde partie de ce travail, mis au point une technique permettant d'éliminer rapidement les éléments générateurs des radioactivités les plus importantes.

ANALYSE SPECTROMETRIQUE MULTIELEMENTAIRE AVEC SEPARATION RAPIDE
DES ELEMENTS MAJORITYAIRES DE LA MATRIE ACTIVE. -

Quand on cherche à mesurer simultanément le maximum d'éléments (éléments dont les périodes sont très différentes), la nécessité de laisser décroître la radioactivité de l'échantillon, pendant plusieurs jours après une longue irradiation, restreint considérablement le cadre des investigations possibles.

La seule façon d'éviter ce stade de refroidissement est d'éliminer les éléments qui produisent la majorité de la radioactivité, c'est-à-dire, dans le cas des échantillons biologiques, le sodium et le phosphore.

Cette séparation peut se faire avant l'irradiation avec tous les risques que cela comporte, ou dès après la fin de l'irradiation, à condition de disposer d'une protection biologique suffisante. Dans ce cas la séparation chimique doit s'effectuer à distance ce qui implique la mise en oeuvre d'une méthode simple. L'emploi d'une colonne constituée de lits séparés de pentoxyde d'antimoine et d'alumine acide, tel qu'il a été préconisé par GIRARDI et coll. (7), répond à ces deux impératifs de rapidité et de simplicité.

I - Partie expérimentale. -

A - Irradiation et traitement chimique. -

La figure 3 illustre la séquence des différentes opérations effectuées dans la cellule blindée : 15 minutes après la fin d'une irradiation de 3 jours dans un débit de flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, les ampoules de quartz renfermant les échantillons biologiques lyophilisés et l'étalon parviennent en cellule. Ces ampoules sont alors lavées dans de l'acide nitrique concentré (15 min de contact), rincées deux fois dans de l'eau puis séchées sur du papier filtre.

Chaque ampoule, identifiée par sa longueur, est ensuite refroidie à la température de l'azote liquide et introduite dans une enveloppe de cellophane gainée de polyéthylène. En maintenant fermé le double tube cellophane-plastique par pression, on brise l'ampoule de quartz. Le tube de cellophane contenant les débris de l'ampoule et l'échantillon est séparé de sa gaine de plastique et introduit dans un ballon de minéralisation contenant 5 ml d'acide nitrique fumant, 50 μl d'une solution mixte d'entraîneur et un indicateur radioactif, le cobalt 58.

Le ballon est adapté sur un réfrigérant à reflux et son contenu est porté à ébullition pendant 90 minutes. On rince ensuite le réfrigérant par 11 ml d'eau de façon à ramener la molarité de l'acide nitrique à environ 7 M. Le liquide de minéralisation, ainsi dilué, est transféré, à l'aide d'une pompe péristaltique sur une colonne chromatographique renfermant 4 g de pentoxyde d'antimoine et 4 g d'alumine acide (des essais

... / ...

préliminaires ont montré que ces masses d'échangeurs étaient nécessaires pour retenir un minimum de 99,9 % du sodium et du phosphore contenus dans 100 mg de poudre de foie).

Le ballon de minéralisation est ensuite rincé par 5 puis par 15 ml d'acide nitrique 7 M qui, transférés à leur tour sur la colonne, serviront à éluer les divers éléments. L'éluat qui correspond à l'échantillon débarrassé du sodium et du phosphore, peut être extrait de la cellule blindée, la dose gamma absorbée à 10 cm ne dépassant pas 200 mRad/h. L'ensemble de ces opérations demande environ 4 heures et il est possible de traiter simultanément plusieurs échantillons.

L'analyse spectrométrique de l'éluat n'est toujours pas possible car les radioactivités du potassium (incomplètement retenu sur le pentoxyde d'antimoine) et des halogènes masquent celles des oligoéléments.

Le brome et le chlore sont oxydés par le mélange acide nitrique fumant-perhydrol et distillés. Les éléments volatils tels que Hg, Se, As et Sb sont partiellement ou totalement éliminés au cours de cette opération.

Le potassium est précipité sous forme de cobaltinitrite et éliminé par centrifugation. Mis à part le rubidium et le césium qui coprécipitent avec le potassium, le précipité renferme moins de 1°/° des éléments étudiés.

B - Mesure de la radioactivité. -

Dès la fin du traitement chimique, soit pour le premier échantillon 7 heures après la sortie de pile, une partie aliquote représentant 10 % de la totalité de l'échantillon débarrassé de sa matrice activable est placée devant le détecteur et sa radioactivité est enregistrée pendant 30 minutes.

Un spectre gamma caractéristique de la méthode est représenté sur la figure 4. On remarquera que le sodium et le phosphore ont bien été éliminés de l'échantillon mais qu'il reste encore des traces d'halogènes et de potassium, traces qui ne gênent plus les mesures de radioactivités des éléments mineurs. Il est intéressant de noter que, sur ce même spectre, on peut voir simultanément les pics photoélectriques de radioéléments dont les périodes vont de quelques heures (^{56}Mn , ^{64}Cu , ^{69}mZn) à plusieurs années (^{60}Co).

II - Résultats. -

Les pertes mécaniques résultant des diverses opérations effectuées sur l'échantillon étant mesurées avec précision grâce au ^{58}Co , indicateur de rendement, nous avons effectué des mesures quantitatives sur des échantillons de sérum et de foie (un échange isotopique entre le ^{58}Co et le cobalt stable du réactif précipitant du potassium peut être considéré comme négligeable en raison du rapport des masses en présence).

Les résultats relatifs à des éléments de périodes longues (Fe, Zn, Co) coïncident parfaitement avec ceux trouvés grâce à la méthode spectrométrique simple.

Les résultats correspondant à des éléments de périodes courtes sont rassemblés dans le tableau III.

Nous avons réuni, dans le tableau IV, quelques limites de sensibilité obtenues, avec et sans séparation de la matrice activable, pour divers éléments dans le sérum et le foie de veau.

L'absence de limite dans la colonne "avec séparation" indique que l'élément en question a été éliminé au cours du traitement chimique.

En comparant les résultats des tableaux III et IV, on s'aperçoit que la concentration du lanthane dans le foie est telle qu'il devrait être possible de le mesurer, avec une bonne précision, par la méthode spectrométrique simple. Or la quantité trouvée par cette technique est voisine du seuil limite ($J_{0,100}$). Cette incohérence apparente peut s'expliquer par une adsorption du lanthane sur les parois de la verrerie et du quartz au cours des opérations de minéralisation et de dilution effectuées sans entraîneur (des essais ont mis en évidence l'importance de cette adsorption).

II - Remarques. -

Certains éléments, tels que l'indium, l'étain, l'antimoine, le strontium ne sont pas élués en totalité des échangeurs utilisés par l'acide nitrique 7 M.

Pour obtenir des résultats quantitatifs avec ces éléments, il serait nécessaire de mesurer le rendement chimique de l'opération.

En ce qui concerne les éléments de périodes longues (Fe, Zn, Co) on remarque que leurs limites de sensibilités sont plus élevées dans le cas de l'analyse "avec séparation". Cela provient du fait, qu'avec cette méthode, le bruit de fond est, dans cette zone d'énergie, notablement plus élevé qu'avec la méthode "sans séparation". Ce bruit de fond supérieur s'explique par la présence d'éléments comme le lanthane, le manganèse, le potassium, qui possèdent des pics photoélectriques d'énergies plus élevées.

Pour ces éléments, il est possible d'améliorer considérablement les possibilités de l'analyse "avec séparation" en pratiquant un second comptage de l'échantillon 48 heures après la première mesure. En effet, lors de ce second enregistrement, les éléments de périodes courtes ayant décru ou disparu, le bruit de fond sera beaucoup plus faible et donc les limites de sensibilité seront repoussées.

Parmi les avantages inhérents à la méthode "avec séparation" il faut noter le gain de sensibilité obtenu pour l'indium (x 10) et pour le zinc, grâce à la possibilité de mesurer l'isotope ^{69m}Zn de 13,8 heures de période (x 5).

CONCLUSION. -

Sur 43 éléments soumis à l'analyse, une valeur précise de la concentration a pu être obtenue pour 12 d'entre eux dans des échantillons de sérum sanguin et de poudre de foie. Pour les 31 restant une limite de sensibilité a été calculée dont 12 sont inférieures à celles obtenues par d'autres méthodes (6) ; il s'agit des éléments Yb, Th, Ir, Cd, Au, Hf, Ru, Sb, Sc, Tb, Ta et Eu.

Les oligoéléments considérés actuellement comme étant essentiels au maintien de la vie animale et ayant une implication en médecine sont Fe, Co, Zn, Cu, Mn, Cr, I et Se.

Il est remarquable de constater que l'analyse par radioactivation neutronique et spectrométrie gamma non accompagnée de traitement chimique permet de doser aux concentrations physiologiques, simultanément, quatre de ces éléments (Fe, Co, Zn et Se). Un effort chimique de quelques heures permet d'ajouter deux éléments à cette liste (Mn et Cu). Parmi les trois restant, le molybdène et le chrome ont des concentrations plasmatique et hépatique voisines de la limite de sensibilité. Un complément de traitement chimique permettrait de les mesurer avec précision.

Récemment, SCHWARZ (8) a mis en évidence le rôle essentiel joué, chez l'animal, par les éléments F, Si, Ni et V. Il faut reconnaître que pour ces éléments la méthode d'activation neutronique, telle qu'elle est décrite, est inefficace.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.A. CURRIE, Analytical chemistry, 1968, 40, 586.
- 2 - G. BALLOT, "Applications des méthodes statistiques aux problèmes de mesure de la radioactivité d'un corps". CEN Saclay, 1962.
- 3 - L.O. PLANTIN, "Multiélément Determination in Biological Tissues by Neutron Activation Analysis and Semiconductor Gamma Spectroscopy". I.A.E.A. : Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, Ljubljana, 1972.
- 4 - J. LIEUTAUD, Rapport CEA/DCE Saclay. A paraître, 1972.
- 5 - O.U. ANDERS, Nuclear Instruments and Methods, 1969, 68, 205.
- 6 - H.J.M. BOWEN, "Trace elements in biochemistry". Academic Press, Londres, 1966.
- 7 - F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI, "Radiochemical separation by retention on ionic precipitates". Rapport EURATOM EUR 42872, 1969.
- 8 - K. SCHWARZ, "The role of trace elements in health and disease processes in man and animals", I.A.E.A. Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences, Ljubljana, 1972.

LEGENDE DES FIGURES

- Figure 1 : Courbes représentatives de l_{010} , l_{0100} , l_D et l_C en fonction de la valeur du bruit de fond Compton.
- Figure 2 : Spectre gamma d'un échantillon de 11,2 mg de foie de veau (fraction aliquote d'une quantité plus importante) irradié dans une ampoule en quartz pendant 3 jours dans un débit de flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, enregistré après 14 j de décroissance, sans séparation chimique, pendant une heure, à l'aide d'un détecteur au Ge(Li) de 40 cm^3 .
- Figure 3 : Schéma du procédé d'élimination du sodium et du phosphore d'une matrice biologique.
- Figure 4 : Spectre gamma d'un échantillon de 5,0 mg de foie de veau (fraction aliquote d'une quantité plus importante) irradié pendant 3 jours dans un débit de flux de neutrons thermiques de $2,5 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, enregistré, après élimination de la matrice activable, 9 heures après la sortie de pile, pendant 30 minutes, à l'aide d'un détecteur au Ge(Li) de 40 cm^3 .

TABLEAU I : Analyse sans séparation chimique.
Concentrations et limites de sensibilité de quelques
éléments de périodes courtes dans le plasma et le foie.

Radio- élément mesuré	Energie: gamma en MeV	Elément stable (µg/g)			
		Sérum (µg/g liquide)		Foie (µg/g lyophilisé)	
		LQ10	Concentration	LQ10	Concentration
¹³⁹ Ba	0,166	94	(79 x 10 ⁻³)	138	(7 x 10 ⁻³)
^{87m} Sr	0,388	100	(30 x 10 ⁻³)	142	(60 x 10 ⁻³)
^{116m} In	0,417	0,25	(< 0,004)	0,30	
⁸² Br	0,777	142	(≈ 3)	188	(≈ 10)
⁵⁶ Mn	0,847	0,77	(≈ 10 ⁻³)	0,84	5,64 - 1,8 %
⁶⁴ Cu	1,345	5860	(1,12)	8440	(19)
²⁴ Na	1,368	82,1	3280 - 0,6 %	112	2970 - 0,7 %
⁴² K	1,525	3380	504 - 38 % *	475	9300 - 4,4 %
¹⁴⁰ La	1,595	75	(< 6 x 10 ⁻³)	90	
³⁸ Cl	1,642	126	3620 - 0,85 %	173	3200 - 0,9 %

Les valeurs entre parenthèses sont celles données par BOWEN (6).
La concentration lorsqu'elle est calculée est accompagnée de la
précision statistique de comptage.

* Echantillon vraisemblablement contaminé en potassium.

TABEAU II : Analyse sans séparation chimique.
 Concentrations et limites de sensibilité de quelques éléments de périodes longues dans le sérum humain et le foie de veau.

Radio-élément mesuré	Energie: gamma en MeV	Elément stable ($\mu\text{g/g}$)			
		Sérum ($\mu\text{g/g}$ liquide)		Foie ($\mu\text{g/g}$ sec)	
		L_{Q10}	Concentration	L_{Q10}	Concentration
^{170}Tm	0,084	$1,1 \times 10^{-2}$	(46×10^{-4})	$6,3 \times 10^{-3}$	
^{153}Sm	0,103	$3,5 \times 10^{-3}$	(2×10^{-3})	$3,9 \times 10^{-2}$	
^{153}Gd	0,103	$7,8 \times 10^{-1}$	(2×10^{-3})	4,4	
Mo ($^{99\text{m}}\text{Tc}$)	0,141	$7,2 \times 10^{-2}$		0,66	(2,8)
^{141}Ce	0,145	$2,2 \times 10^{-2}$	(2×10^{-3})	0,12	
$^{117\text{m}}\text{Sn}$	0,158	21	$(3,3 \times 10^{-2})?$	115	(0,85)
$^{114\text{m}}\text{In}$	0,192	$1,1 \times 10^{-1}$	(4×10^{-3})	0,60	
^{169}Yb	0,198	$2,2 \times 10^{-2}$ xx	(2×10^{-3})	$1,2 \times 10^{-1}$ xx	
^{177}Lu	0,208	$8,7 \times 10^{-2}$ xx	(6×10^{-4})	0,57 xx	
^{75}Se	0,265	$3,0 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-2}$ - 8;6 %	0,140	1,3 - 6 %
^{203}Hg	0,279	$9,1 \times 10^{-3}$	(3×10^{-3})	$4,7 \times 10^{-2}$	$(2,2 \times 10^{-2})$
Th (^{233}Pa)	0,312	$2,0 \times 10^{-4}$	(0,04 ?)	$1,0 \times 10^{-2}$	
^{192}Ir	0,316	$3,6 \times 10^{-5}$	$(2,5 \times 10^{-3})$	$1,8 \times 10^{-4}$	
^{51}Cr	0,320	$1,90 \times 10^{-2}$	$(2,4 \times 10^{-2})$	$9,6 \times 10^{-2}$	$(2,6 \times 10^{-2})$
Cd ($^{115\text{m}}\text{In}$)	0,337	$5,1 \times 10^{-2}$	(9×10^{-2})	0,36	(6,7)
^{198}Au	0,412	$1,4 \times 10^{-4}$	$(2,5 \times 10^{-3})$	$9,9 \times 10^{-4}$	(10^{-4})
^{181}Hf	0,482	$2,0 \times 10^{-3}$	(2×10^{-3})	$8,8 \times 10^{-3}$	
^{131}Ba	0,496	$3,9 \times 10^{-1}$	$(7,9 \times 10^{-2})$	1,8	(7×10^{-3})
^{103}Ru	0,497	$3,6 \times 10^{-3}$	(4×10^{-3})	$1,6 \times 10^{-2}$	(0,4)
^{85}Sr	0,514	$8,1 \times 10^{-1}$	$(3,8 \times 10^{-2})?$	3,5	(6×10^{-2})
^{147}Nd	0,531	$5,2 \times 10^{-2}$	(2×10^{-3})	0,24	
^{124}Sb	0,603	$3,6 \times 10^{-3}$	$(5,4 \times 10^{-2})?$	$1,5 \times 10^{-2}$	
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	0,658	$1,0 \times 10^{-2}$	(4×10^{-3})	$4,7 \times 10^{-2}$	(3×10^{-2})

TABLÉAU II (suite et fin)

^{95}Zr	: 0,756	: $5,1 \times 10^{-1}$: ($< 6 \times 10^{-3}$)	: 2,5	: (< 4)
^{82}Br	: 0,777	: $5,0 \times 10^{-2}$:	: 0,51	: (10)
^{134}Cs	: 0,796	: $2,2 \times 10^{-3}$: $1,8 \times 10^{-3}$ - 53 %	: $1,1 \times 10^{-2}$: 2×10^{-2} - 6,1%
^{46}Sc	: 0,889	: $1,8 \times 10^{-4}$: ($< 3 \times 10^{-2}$)	: $1,1 \times 10^{-3}$:
^{160}Tb	: 0,966	: $4,5 \times 10^{-4}$: ($< 6 \times 10^{-4}$)	: $2,2 \times 10^{-3}$:
^{86}Rb	: 1,078	: $2,6 \times 10^{-2}$: 0,153-2,8 %	: $9,8 \times 10^{-2}$: 15,1 - 0,2 %
^{65}Zn	: 1,115	: $7,8 \times 10^{-2}$: 0,99-0,7 %	: 0,251	: 194 - 0,04 %
^{182}Ta	: 1,121	: $1,4 \times 10^{-3}$: ($< 6 \times 10^{-3}$)	: $5,0 \times 10^{-3}$:
^{60}Co	: 1,173	: $1,9 \times 10^{-3}$: $2,14 \times 10^{-3}$ - 1,8 %	: $3,81 \times 10^{-3}$: 0,291 - 0,3 %
^{59}Fe	: 1,292	: 1,35	: 2,34 -3,5 %*	: 1,7	: 137 - 0,3 %
^{166}Ho	: 1,378	: $7,4 \times 10^{-1}$: ($< 2 \times 10^{-3}$)	: 3,9	:
^{152}Eu	: 1,407	: $2,6 \times 10^{-4}$ xx	: ($< 4 \times 10^{-3}$)	: $4,0 \times 10^{-4}$ xx	:
^{142}Pr	: 1,575	: 13	: ($< 5 \times 10^{-2}$)	: 88	:
^{140}La	: 1,596	: $2,7 \times 10^{-3}$: ($< 6 \times 10^{-3}$)	: $9,6 \times 10^{-3}$:

Les résultats entre parenthèses sont cités par BOWEN.
Les concentrations mesurées sont accompagnées de leurs précisions statistiques de comptage.

* Echantillon contaminé.

xx Ces valeurs tiennent compte de la consommation de la cible au cours de l'irradiation.

TABLEAU III : Analyse après séparation de la matrice activable.
 Concentrations sériques, hépatiques et précision
 statistique (P) de comptage du manganèse, du cuivre
 et du lanthane.

Radio- élément mesuré	:Energie: : gamma : : en MeV :	Concentration en élément stable en µg/g Sérum (µg/g liquide) :	P :	Foie (µg/g sec) :	P
			: % :		: % :
⁵⁶ Mn	: 0,847 :	: 4,64 x 10 ⁻³ :	: 3 :	: 4,68 :	: 1,5 :
⁶⁴ Cu	: 1,345 :	: 1,06 :	: 5 :	: 12,2 :	: 1,6 :
¹⁴⁰ La	: 1,596 :	: 4,5 x 10 ⁻⁴ :	: 8 :	: 5,0 x 10 ⁻² :	: 2 :

TABLEAU IV - Comparaison entre quelques limites de sensibilité obtenues avec et sans séparation de la matrice activable, pour divers éléments dans le sérum et le foie.

Elément	Energie: en MeV	Elément stable			
		Sérum (µg/g liquide)		Foie (µg/g sec)	
	gamma	LQ ₁₀ sans séparation chimique	LQ ₁₀ après élimination de Na, P, K, Br	LQ ₁₀ sans séparation chimique	LQ ₁₀ après élimination de Na, P, K, Br
¹⁵³ Sm	0,103	3,5x10 ⁻³ **	5,5x10 ⁻⁵	3,9x10 ⁻² **	2,7x10 ⁻⁴
^{87m} Sr	0,388	100	2,2x10 ⁻²	142	*: 0,18
⁷⁵ Se	0,399	3x10 ⁻² **		0,14	**:
¹⁹⁸ Au	0,410	1,4x10 ⁻⁴ **	1,4x10 ⁻⁵	9,9x10 ⁻⁴ **	9x10 ⁻⁵
^{116m} In	0,417	0,25	2,5x10 ⁻³ *	0,30	*: 3,1x10 ⁻²
^{69m} Zn	0,439		3,5x10 ⁻²		: 0,3
¹³⁴ Cs	0,796	2,2x10 ⁻³ **		1,1x10 ⁻² **	**:
⁵⁶ Mn	0,847	0,77	3,15x10 ⁻⁵ *	0,84	*: 3,9x10 ⁻⁴
⁸⁶ Rb	1,078	2,6x10 ⁻² **		9,8x10 ⁻² **	**:
⁶⁵ Zn	1,115	7,8x10 ⁻² **	1,75x10 ⁻¹	0,25	**:
⁶⁰ Co	1,173	1,9x10 ⁻³ **	1,4x10 ⁻²	3,8x10 ⁻³ **	**:
⁵⁹ Fe	1,292	1,3	2,35	1,7	**:
⁶⁴ Cu	1,345	5865	2,1x10 ⁻² *	8436	*: 1,55x10 ⁻¹
²⁴ Na	1,368	82	*	138	*:
⁴² K	1,524	3377	*	475	*:
¹⁴⁰ La	1,596	2,7x10 ⁻³ **	3,55x10 ⁻⁵	9,6x10 ⁻³ **	**:
³⁸ Cl	1,643	126	*	173	*:

* Irradiations de courtes durées (1 minute) $\phi = 5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

** " de longues durées (3 jours) $\phi = 2 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

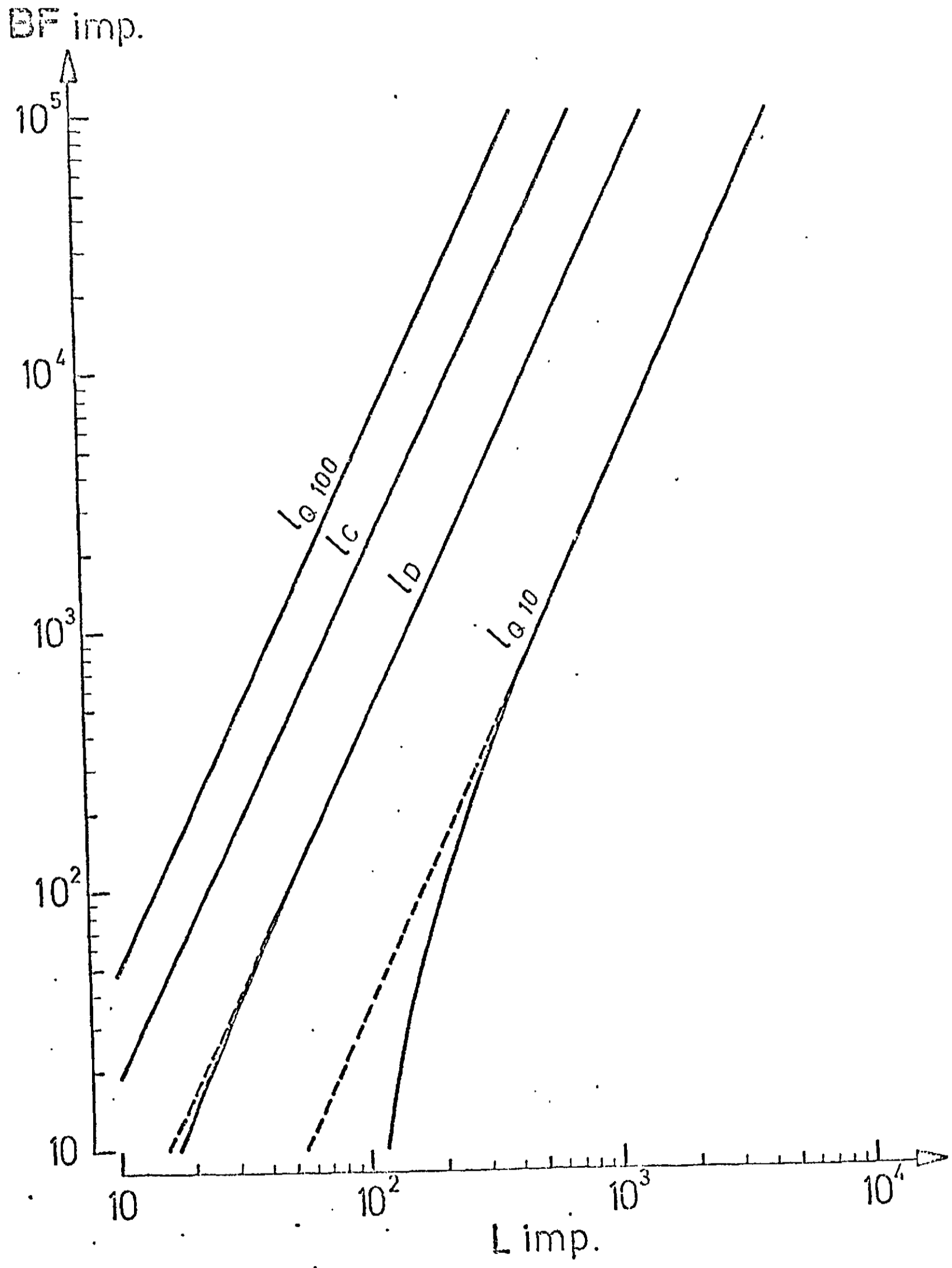
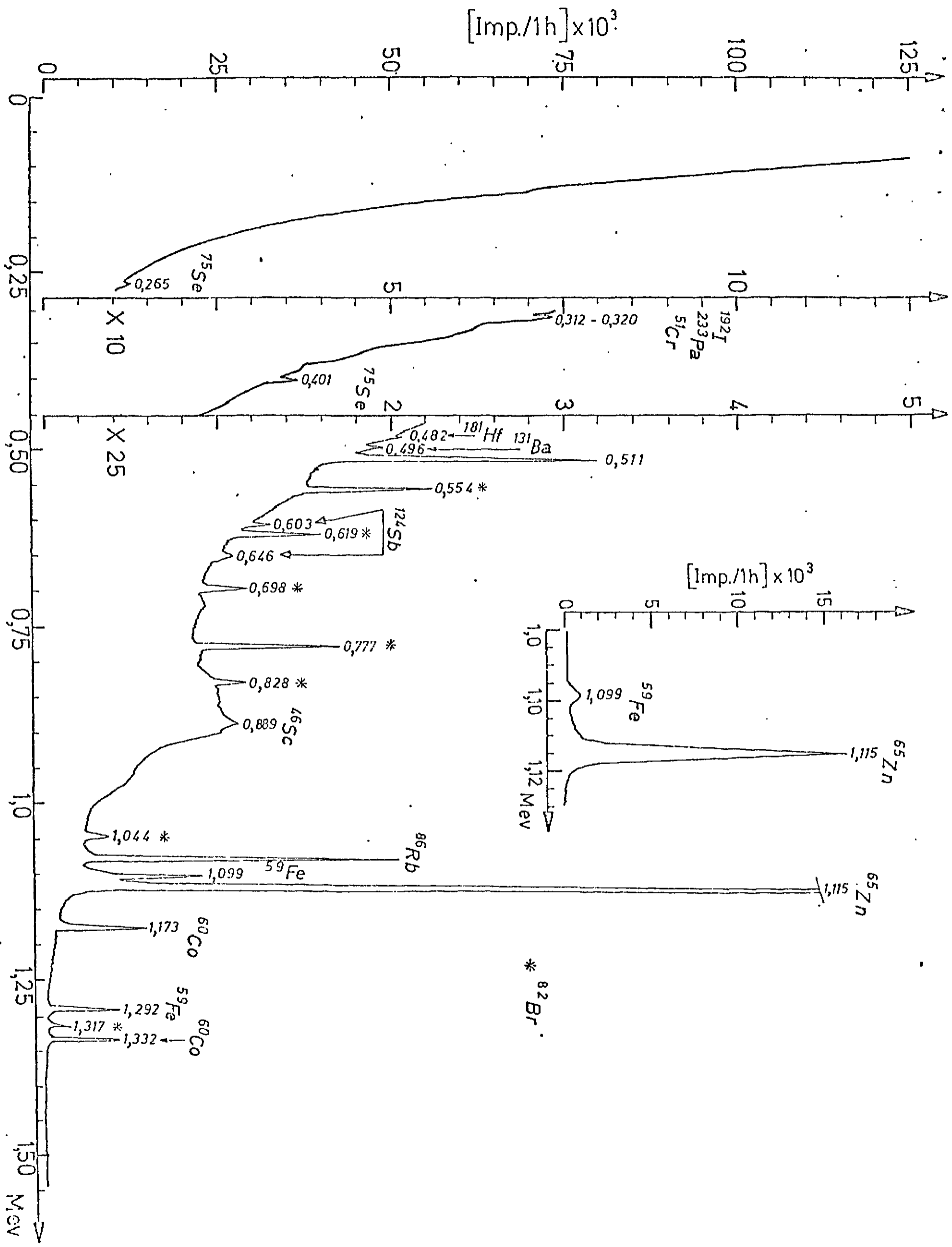


Fig. 1.



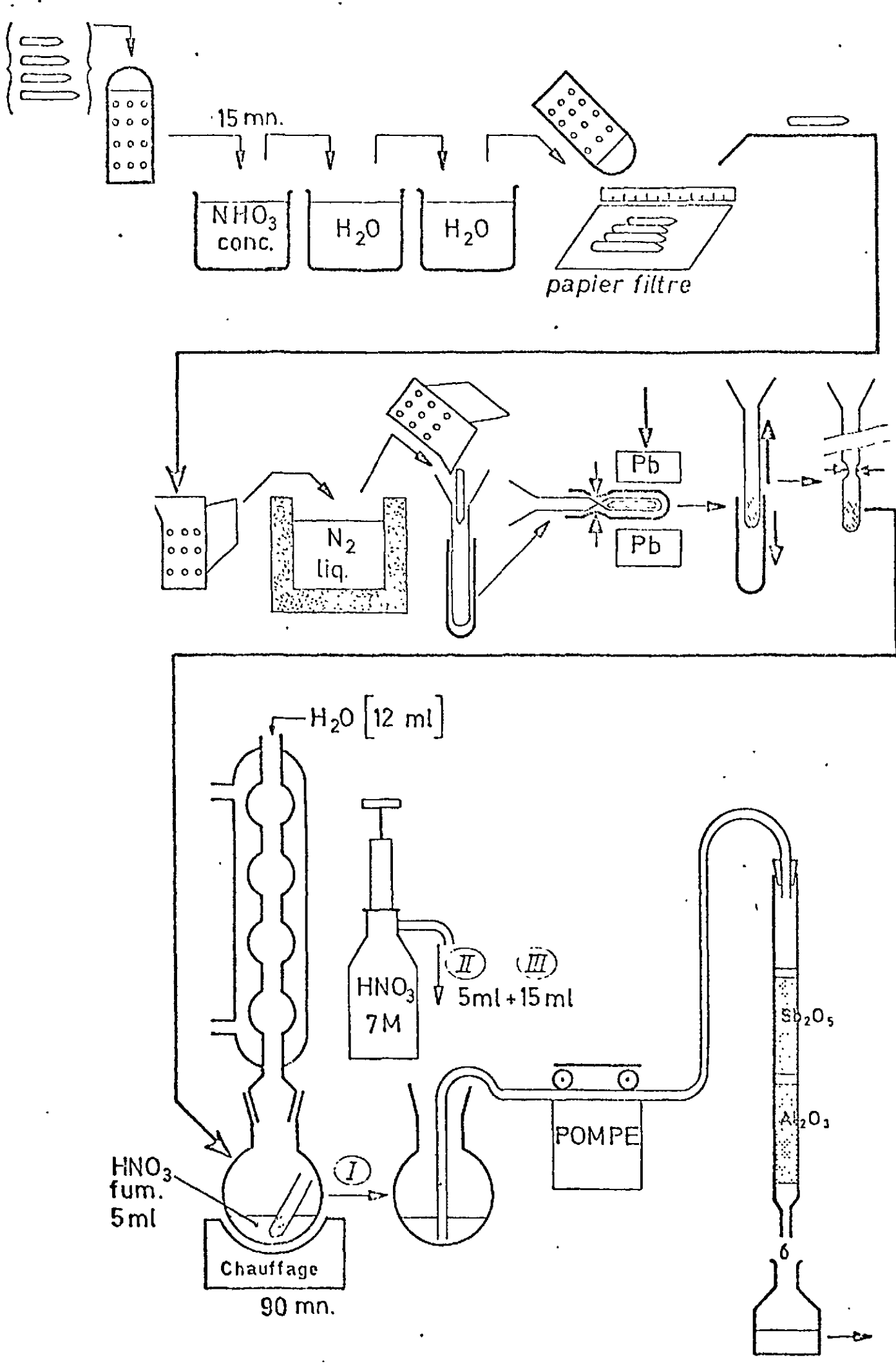


Fig. 3

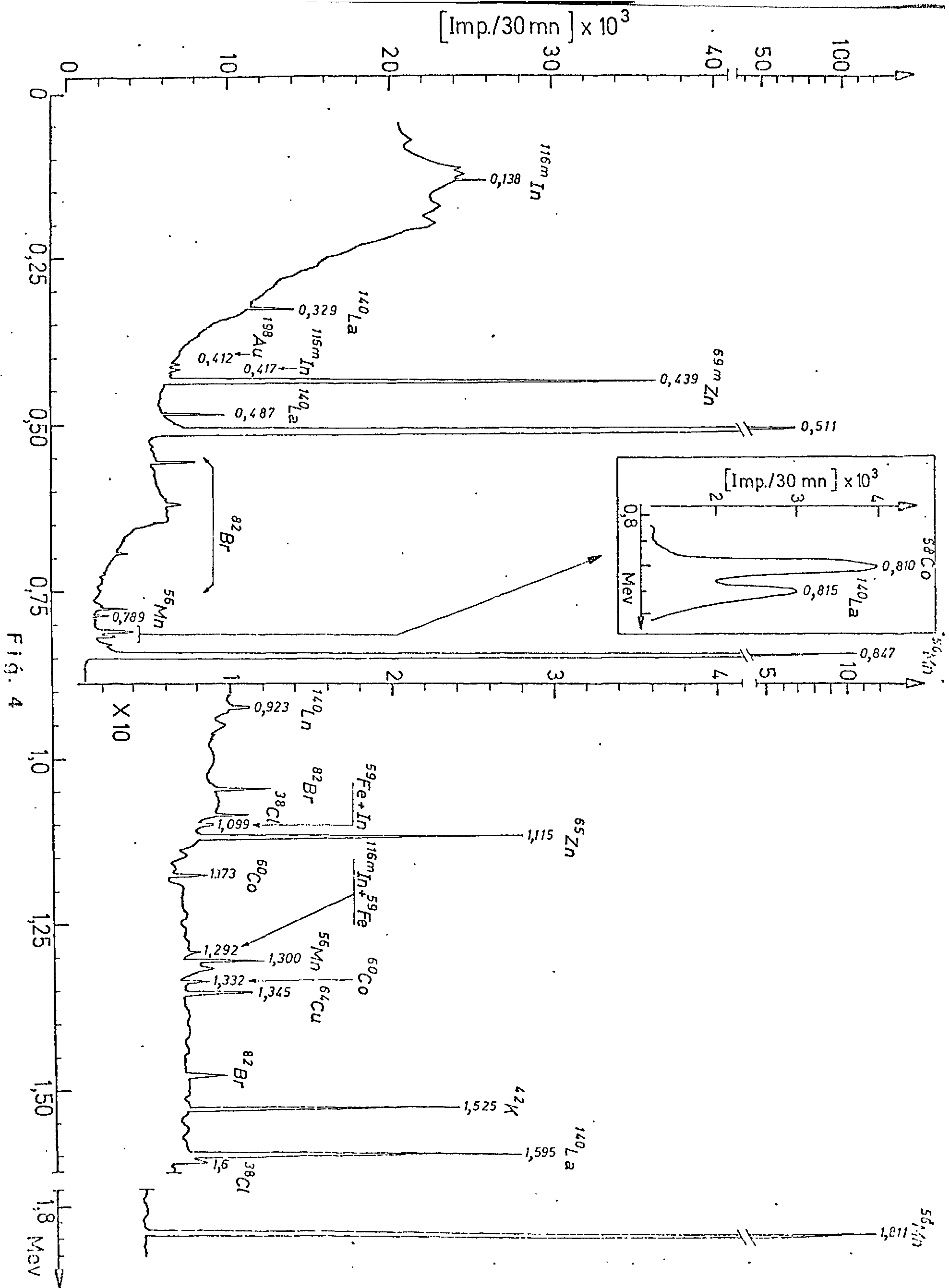


Fig. 4