



ساخت قرص دزیمتر LiF:Mg,Ti با روش ذوب و بررسی تابع کاهش حساسیت پرتو واداشته برای دزیمتری بسیار بالا

فلامرز ترک‌زاده*، فروغ مردشتی

پژوهشکده‌ی کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۱۳۶۵-۳۴۸۶، تهران - ایران

چکیده: آشکارسازهای ترمولومینسانس کاربرد وسیعی در دزیمتری میدان‌های مختلف پرتوی دارند. در این پژوهش، امکان استفاده از دزیمترهای LiF:Mg,Ti که در آزمایشگاه ترمولومینسانس با روش ذوب و پرس سرد و سینترینگ ساخته شد، برای اندازه‌گیری دز گاما در میدان‌های بسیار بالا بررسی شد. برای تعیین دز بسیار بالای گاما، از وابستگی کاهش حساسیت با افزایش دز استفاده شده است. به منظور به دست آوردن منحنی کاهش پاسخ دز برای این دزیمترها در دزهای بالا، از گستره‌ی دز ۱ تا ۵۰۰kGy گاما و چشمه‌ی ^{60}Co استفاده شد. منحنی پاسخ دز به دست آمده، یک روند نمایی کاهش حساسیت را نسبت به دز نشان می‌دهد. وابستگی گستره‌ی منحنی کاهش پاسخ دز با میزان غلظت آلاینده‌ی Ti بررسی شد. با توجه به قابلیت تکرارپذیری، این روش برای استفاده در دزیمتری گاما در گستره‌ی دز بالا قابل استفاده است.

کلیدواژه‌ها: دزیمتر ترمولومینسانس، LiF:Mg,Ti، دز بالا، TLD-۷۰۰، پاسخ کاهش حساسیت

Preparing LiF:Mg,Ti Dosimeter Pellets by Melting Method and Study of Stimulated Response Reduction Function for High Dose Dosimetry

F. Torkzadeh*, F. Mardashti

Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-3486, Tehran-Iran

Abstract: Thermoluminescence dosimeters are widely used for dosimetry in different radiation fields. In this study, the feasibility of the application of the cold-pressed sintered LiF:Mg,Ti dosimeter pellets, produced by the melting method in our TL laboratory, was investigated for gamma high dose dosimetry. The relation of sensitivity reduction with increasing of the dose is used to determine the high gamma doses. To obtain the dose response-reduction curve for these dosimeters to high doses, ^{60}Co gamma doses between 1 to 500kGy were used. The resulting dose response-reduction curve shows a logarithmic response reduction to the absorbed dose. The correlation between the Ti dopant concentration and the range of dose response reduction curve was studied. Considering the reproducibility, this method could be used for a wide range of high doses.

Keywords: Thermoluminescence Dosimeter, LiF:Mg,Ti, High Dose, TLD-700, Sensitivity Reduction Response



۱. مقدمه

رابطه‌ی تغییر حساسیت با دزهای بالا بررسی شد. هدف از این کار به دست آوردن میزان بهینه‌ی آلاینده‌ها در روند کاهش حساسیت و افزایش گستره‌ی مورد استفاده در این روش است. از آنجا که دزیمترهای مورد استفاده در این نوع دزیمتری، حساسیت خود را از دست می‌دهند و دیگر قابل استفاده نخواهند بود، بر روی یک روش تولید تکرارپذیر و کم‌هزینه پژوهش انجام شد. در این کار، کاهش پاسخ پرتووا داشته‌ی حساسیت قرص‌های دزیمتر LiF:Mg,Ti تولید شده برای اندازه‌گیری دزهای بالای گامای ^{60}Co بررسی شد.

۲. روش کار

برای ساخت دزیمترهای LiF:Mg,Ti از پودر LiF شرکت آلدریچ با خلوص ۹۹٫۹۹۵٪ و آلاینده‌های MgF_2 و TiO_2 از شرکت مرک استفاده شد. برای بررسی اثر تغییر آلاینده‌ی Ti در کاهش حساسیت پرتووا داشته، میزان Mg ۰٫۰۶۲ مول درصد ثابت نگاه داشته شد و میزان Ti از ۰٫۰۱۵ تا ۰٫۰۳۶ مول درصد تغییر داده شد. برای ذوب، مخلوط LiF همراه با آلاینده‌ها و آب دوبار تقطیر درون یک بوتله‌ی پلاتینی مخلوط، و در دمای 120°C برای ۲h خشک، و در یک محفظه‌ی کوارتز تحت گاز نیتروژن خالص با فلوی ۶ l/min در کوره ذوب، و در دمای 1020°C به مدت ۳۰ min نگاه داشته شد. ماده‌ی مذاب به دست آمده، بعد از سرد شدن خرد شد و میش بین ۸۰ تا ۲۰۰ جدا و سپس به صورت قرص به قطر ۵mm و ضخامت ۱mm پرس شدند و تحت عملیات تفت دادن (سینترینگ) قرار گرفتند. هم‌چنین ۱۸ دزیمتر از بین دزیمترهای TLD-۷۰۰ ساخت شرکت هارشا با ابعاد $3,17 \times 3,17 \times 0,89 \text{ mm}^3$ از یک گروه با حساسیت یکسان انتخاب شدند. این دو گروه از دزیمترها قبل از تابش دهی در یک سیکل حرارتی استاندارد ۱h در دمای 400°C و ۲h در دمای 100°C قرار گرفتند. دستگاه خوانش مورد استفاده در این پژوهش، مدل

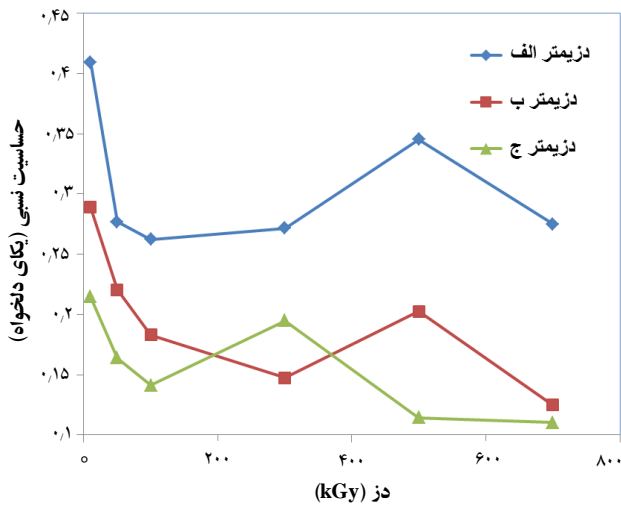
۴۵۰۰ هارشا با گاز N_2 بود که برای اندازه‌گیری سطح زیرمنحنی درخشندگی، دمای بین ۱۰۰ تا 300°C استفاده شد. خوانش دزیمترها با آهنگ گرمایی 10°C/s تا دمای بیشینه‌ی 300°C انجام شد. برای بازیخت^(۱) دزیمترها یک کوره‌ی حرارتی مدل ترمولاین - ۴۷۹۰۰ با دقت $\pm 1^\circ\text{C}$ به کار برده شد. قبل از تابش - دهی با دز بالا، حساسیت دزیمترها نسبت به پرتوهای گاما

دزیمترهای ترمولومینسانس TLD با تنوعی که دارند، توسعه‌ی قابل توجهی در زمینه‌ی دزیمتری پرتوها پیدا کرده‌اند. تلاش برای اندازه‌گیری دز پرتو در گستره‌ی دزهای پایین موجب موفقیت‌هایی در زمینه‌ی ساختن دزیمترهای حساس از جمله LiF:Mg,Cu,P و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ با حساسیت حدود ۴۰ برابر TLD-۱۰۰ شده است [۱، ۲]. برای اندازه‌گیری دزهای بسیار بالا معمولاً به جای دزیمترهای ترمولومینسانس، از روش‌ها و ابزاری مانند کالریمتری، فیلم پرسپکس^(۱) تا حدود ۱۰kGy، و یا ESR با استفاده از آلانین تا دزهای حدود ۱۰۰۰kGy استفاده می‌شود [۳]. در گذشته، تلاش‌هایی برای استفاده از پاسخ دز قله‌های دمای بالای منحنی درخشندگی دزیمترهای ترمولومینسانس در بازه‌ی دز بالا صورت گرفته است [۴]. محدودیت‌هایی از جمله کاهش حساسیت که دزیمترهای ترمولومینسانس در این بازه‌ی دز با آن روبه‌رو هستند، موجب خروج این دزیمترها از فهرست دزیمترهای دز بالا شده است. زیرا در دزهای بالا، بعد از ظاهر شدن ناحیه‌ی اشباع، ضمن کاهش حساسیت، افول منحنی پاسخ و دوگانگی در پاسخ دزیمتر رخ می‌دهد [۵]. اولین بار لاکشمانان و همکاران [۴] از کاهش حساسیت دزیمتر TLD-۱۰۰ برای محاسبه‌ی دز استفاده کردند. با این حال مشخص نبود که با تابش دهی دز بالا، چه عاملی باعث کاهش حساسیت می‌شود. جین و همکاران [۶] با تابش دهی مکرر این نوع دزیمتر در دزهای مختلف بسیار بالا و مقایسه‌ی پاسخ دز آنها نشان دادند که محل قرار گرفتن دز اشباع (روی محور دز) برای منحنی‌های پاسخ دز به دست آمده برای این نوع دزیمتر تغییر نمی‌کند. علاوه بر این، بعد از کاهش حساسیت، ساختار منحنی درخشندگی این نوع دزیمتر بدون تغییر می‌ماند. از آنجا که محل قرار گرفتن یکسان نقطه‌ی اشباع دزیمتر، نشان‌دهنده‌ی پر شدن یکسان مراکز دام است، نتیجه‌گیری می‌کند که دلیل کاهش حساسیت، تغییر جمعیت مراکز دام نیست و احتمال می‌دهد که دلیل آن، کاهش جمعیت مراکز بازترکیب در این نوع دزیمتر باشد. اگرچه پژوهش جین نشان می‌دهد که مراکز دام، عامل کاهش حساسیت نیستند، ولی هنوز کاملاً مشخص نیست عامل اصلی آن چیست.

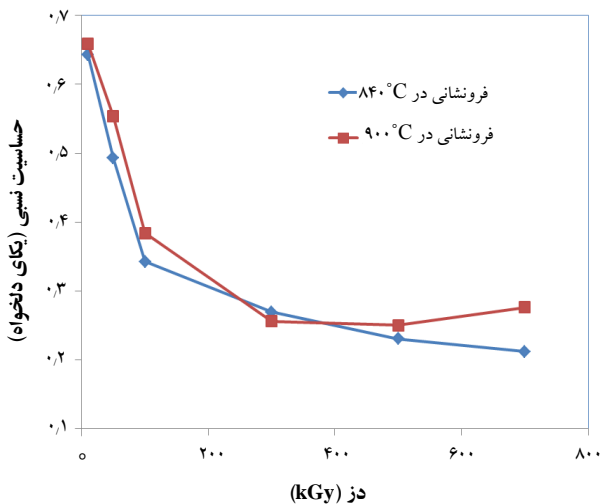
در چهارچوب این پژوهش، برای استفاده از ویژگی کاهش حساسیت در دزهای بالا، با ساخت دزیمتر LiF:Mg,Ti و تغییر میزان آلاینده‌ی Ti که در تشکیل مراکز لومینسانس نقش دارند،



ب	۰,۰۶۲	۰,۰۲۴	۰,۰۳۱۴	۰,۱۸۳
ج	۰,۰۶۲	۰,۰۳۶	۰,۰۲۲۶	۰,۱۴۱



شکل ۱. تغییرات حساسیت نسبی دزیمتر LiF:Mg,Ti نسبت به دزهای بالا برای مقادیر متغیر Ti از ۰,۰۱۵ تا ۰,۰۳۶ مول درصد.



شکل ۲. تغییرات حساسیت نسبی دزیمتر LiF:Mg,Ti، ۰,۰۳۶ مول درصد نسبت به دزهای بالا با استفاده از روش فرونشانی حرارتی در دماهای ۸۴۰ و ۹۰۰°C.

برای بررسی ثبات دزیمتری، قرص‌های دزیمتر LiF:Mg,Ti نوع ج با اعمال فرونشانی حرارتی ۸۴۰°C این دزیمتر طی چند مرحله بازپخت، تابش‌دهی با دز ۵mGy گاما، و خوانش شد. شکل ۳ نتیجه‌ی این بررسی با انحراف معیار ۵٪ برای ۴ بار خوانش را نشان می‌دهد.

منحنی درخشندگی دزیمتر LiF:Mg,Ti ساخته شده در آزمایشگاه مطابق شکل ۴ دارای یک قله‌ی اصلی است که با

اندازه‌گیری شد. برای این کار، دزیمترهای TLD-۷۰۰ و دزیمترهای LiF:Mg,Ti در یک نگه‌دارنده‌ی پلکسی‌گلاس با ضخامت ۱mm قرار گرفتند و به میزان ۴۰ mSv در میدان ^{۱۳۷}Cs تابش‌دهی گاما شدند.

دزیمترها در گروه‌های ۳-تابی با دزهای ۱، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰kGy تابش‌دهی شدند. پس از بازپخت دزیمترها، برای به دست آوردن میزان کاهش حساسیت، یک بار دیگر حساسیت دزیمترها با دز ۴۰mSv اندازه‌گیری شد. نسبت دو اندازه‌گیری قبل و بعد از تابش‌دهی با دز بالا، به عنوان معیار کاهش حساسیت دزیمترها پس از تابش‌دهی با دز بالا در نظر گرفته شد.

۳. نتایج و بحث

جدول ۱، میزان آلایندگی به کار رفته در نمونه‌های ساخته شده LiF:Mg,Ti را در کنار حساسیت نسبی آنها به دزیمتر TLD-۷۰۰ نشان می‌دهد. حساسیت نسبی دزیمترهای ساخته شده (ستون چهارم) با افزایش میزان تیتانیم به کار رفته کاهش می‌یابد. شکل ۱، روند تغییر حساسیت نسبی دزیمترهای الف تا ج را برای دزهای بالای گاما از ۱۰ تا ۷۰۰kGy نشان می‌دهد. برای هر سه نمونه، ابتدا کاهش حساسیت با شیب زیادی شروع می‌شود و بعد از یک ناحیه‌ی نسبتاً وسیع تخت، افزایش اندکی را به غیر از نمونه‌ی ج نشان می‌دهند. با توجه به این که نمونه‌ی الف کم‌ترین میزان تیتانیم را دارد، به دلیل حساسیت بیش‌تر برای کاربرد در موضوع این پژوهش مناسب‌تر است، زیرا شیب زیادتر کاهش حساسیت برای دزیمتر نوع الف منجر به افزایش دقت در تعیین دز متقابل آن در ناحیه‌ی مورد نظر خواهد شد. در این جا مطابق شکل ۱، ناحیه‌ی قابل استفاده و موردنظر، دزهای بین ۱۰ تا ۱۰۰kGy است.

برای افزایش وسعت این ناحیه، یک فرونشانی حرارتی در دماهای ۸۴۰ و ۹۰۰°C در هنگام ذوب بر روی دزیمتر LiF:Mg,Ti نوع الف (با ۰,۰۱۵ مول درصد Ti) انجام شد، که نتیجه‌ی آن بر روی حساسیت دزیمتر و ناحیه‌ی مورد استفاده برای کاربرد تابع کاهش پاسخ در شکل ۲ نشان داده شده است.

جدول ۱. حساسیت نسبی دزیمتر LiF:Mg,Ti

نوع پلی کریستال	Mg (مول درصد)	Ti (مول درصد)	حساسیت نسبی قبل از دز بالا	حساسیت نسبی بعد از دز ۱۰۰kGy
الف	۰,۰۶۲	۰,۰۱۵	۰,۵۸۷	۰,۲۶۲



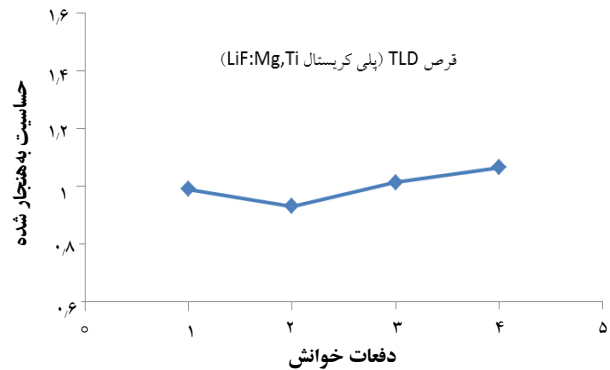
بازپخت به دلیل بازیافت حساسیت، به تدریج افزایش می‌یابد. این مقدار بازگشت حساسیت، برای دزیمترهایی که دز کم‌تری دریافت کرده‌اند نسبت به دزیمترهایی که دز بیش‌تری دریافت کرده‌اند، بیش‌تر است. دلیل این امر آسیب دائمی است که در دزهای بسیار بالا متوجه دزیمترها می‌شود. پیش و همکارش [۷] نیز در پژوهش‌های خود نشان می‌دهند که با افزایش دفعات بازپخت-تابش‌دهی (با دز پایین) و خوانش و یا افزایش زمان بازپخت، تنها قسمتی از حساسیت دزیمتر باز می‌گردد. برای استفاده از این روش بهتر است که در تعیین دز، از حساسیت تعیین شده بعد از اولین بازپخت استفاده شود، زیرا با هر بار تکرار بازپخت، تابش‌دهی و خوانش، به دلیل امکان تغییر ناخواسته در انجام مراحل کار، احتمال کاهش تکرارپذیری و افزایش خطا را به دنبال خواهد داشت.

منحنی کاهش پاسخ دز، بعد از تابش‌دهی دزیمترهای TLD-۷۰۰ با چشمه‌ی گاما ^{60}Co دزهای به ترتیب ۱، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۵۰۰ kGy در شکل ۵ دیده می‌شود. کاهش مراکز بازترکیب در اثر تخریب پرتوی، خود را به صورت کاهش نمایی منحنی حساسیت نشان داده است. با صرف‌نظر از اختلافی که در حساسیت اولیه‌ی دو نوع دزیمتر وجود دارد، تغییرات پاسخ هر دو نوع دزیمتر روند مشابهی را نشان می‌دهد و این تأییدکننده‌ی فرایند یکسانی است که در آنها اتفاق می‌افتد. با این حال گستره‌ی کاهش پاسخ TLD-۷۰۰ وسیع‌تر از دزیمترهای ساخته شده است. علت این امر را می‌توان به میزان بسیار کم‌تر Ti در آن و عملیات حرارتی متفاوتی که بر روی آن انجام شده است، نسبت داد.

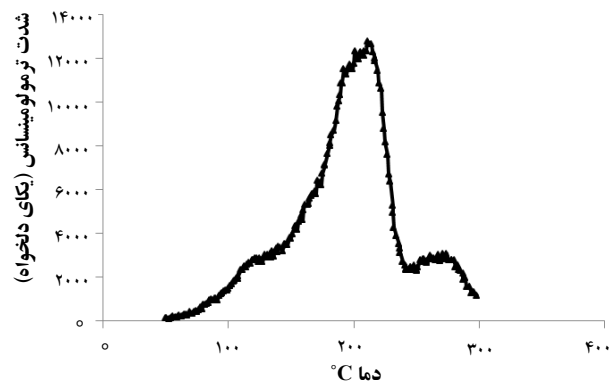
با توجه به این تغییر نمایی کاهش حساسیت و ارتباط آن با افزایش دز، می‌توان با استفاده از یک کالیبراسیون دزیمتر و تعیین تغییرات حساسیت دزیمتر به دز، از منحنی به دست آمده برای تعیین دزهای بسیار بالا استفاده کرد. مقدار خطای اندازه‌گیری در این روش به تکرارپذیری دزیمتر مورد استفاده بستگی دارد. به عبارت دیگر نوسان در اندازه‌گیری مستمر دز نباید از ۵٪ بیش‌تر باشد.

دزیمترهایی که استفاده می‌شوند باید در درجه‌ی اول دارای ثبات و تکرارپذیری حساسیت باشند و میزان انحراف از معیار کم‌تر از ۵٪ باشد. همان‌طور که از شکل ۵ پیداست، در تعیین دزهای گاما بیش از ۱۰۰ kGy به دلیل کاهش شیب نمودار، تعیین

توجه به پهنای آن، احتمالاً خود از دو قله تشکیل شده، و دارای یک دنباله است که تا دمای حدود 300°C امتداد یافته است.



شکل ۳. بررسی ثبات پاسخ قرص دزیمتر LiF:Mg,Ti با دفعات خوانش.



شکل ۴. شکل منحنی درخندگی قرص دزیمتر LiF:Mg,Ti

با توجه به نتایج قبلی در جدول ۱ و شکل‌های ۲ و ۳، وجود مقادیر کم‌تر Ti باید به حساسیت بیش‌تر و گستره‌ی بیش‌تری برای منحنی کاهش پاسخ بیانجامد. برای بررسی این موضوع، دزیمتر TLD-۷۰۰ (که خود از نوع LiF:Mg,Ti است) و با مقدار Ti در حدود یک دهم میزان به کار رفته در دزیمتر نوع ج در این پژوهش بررسی شد. نتایج تابش‌دهی و تعیین حساسیت دزیمترهای LiF:Mg,Ti و TLD-۷۰۰ قبل و بعد از دزیمتری در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که از مقایسه‌ی حساسیت دزیمترها قبل از تابش‌دهی با دز بالا در ستون دوم، با حساسیت آنها بعد از تابش‌دهی با دز بالا در ستون سوم مشخص است، ابتدا با افزایش دز تا ۱۰۰ kGy کاهش قابل توجهی در حساسیت دزیمترها دیده می‌شود، و با افزایش دز تا ۵۰۰ kGy، تغییر حساسیت با افزایش دز شیب کم‌تری می‌گیرد و به اشباع نزدیک می‌شود. حساسیت دزیمترهایی که در اثر دریافت دز بالا کاهش یافته است، بعد از

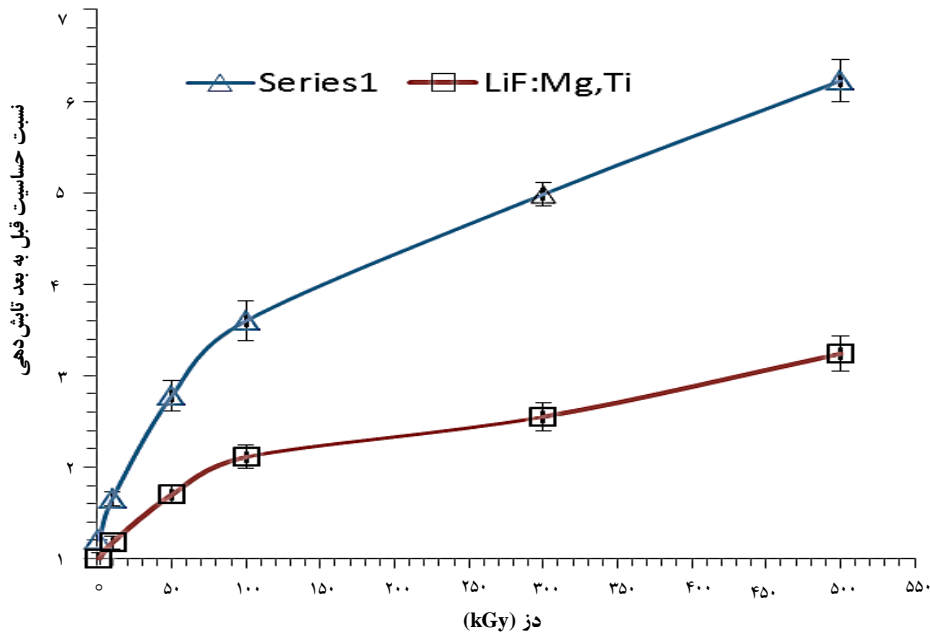


مهم‌ترین منبع خطا، تعیین دز با استفاده از داده‌های منحنی تابع کاهش پاسخ دز (همانند شکل ۶) است که به درجه‌ی تطابق موجود در رسم منحنی بستگی دارد و با افزایش نقاط تابش‌دهی و کاهش فاصله‌ی میان دزهای مورد استفاده، کاهش می‌یابد و با توجه به فاکتور درجه‌ی انطباق $R^2=0.972$ شکل ۶ در حدود ۵٪ خواهد بود.

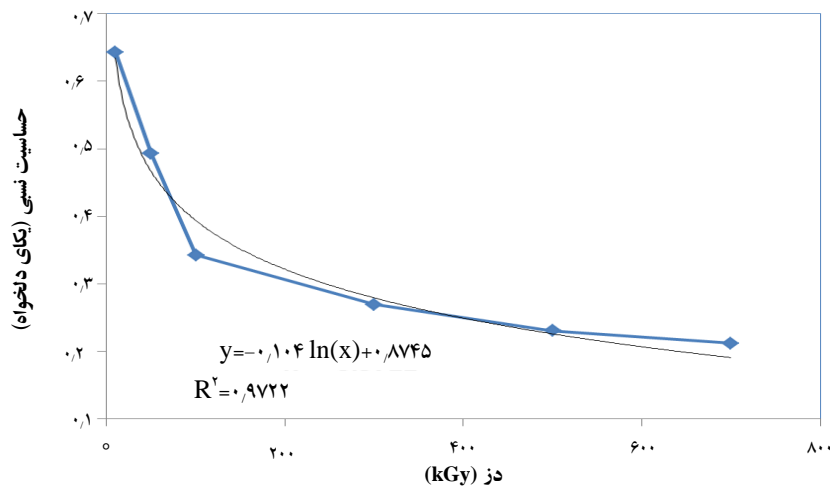
دز با خطای بیش‌تری همراه است. بنابراین استفاده از این روش در تعیین دزهای زیر 100 kGy توصیه می‌شود. منشأ خطای دیگر در این روش، استفاده از زمان و دمای بازپخت متفاوت است. در صورت رعایت شرایط بازپخت مورد استفاده برای به دست آوردن منحنی تابع کاهش حساسیت دز، میزان این خطا کمینه خواهد بود.

جدول ۲. حساسیت اولیه‌ی دزیمترهای LiF:Mg,Ti و TLD-۷۰۰ و حساسیت آنها بعد از تابش‌دهی دز بالا

حساسیت اولیه	حساسیت بعد تابش‌دهی دز بالا (nC/mGy)	حساسیت اولیه	حساسیت بعد تابش‌دهی دز بالا (nC/mGy)	دز (kGy)
TLD-۷۰۰		LiF:Mg,Ti		
۱۴,۶۹	۱۲,۲۳	۱۲,۸	۱۳,۲۸	۱
۱۲,۳۹	۷,۶۱	۱۰,۸۷	۱۲,۷۸	۱۰
۱۳,۵۳	۵,۰۸	۹,۴۲	۱۳,۷۸	۵۰
۱۴,۸۹	۳,۷۲	۶,۵۵	۱۳,۰۸	۱۰۰
۱۴,۵۹	۳,۲۰	۵,۱۲	۱۴,۱۸	۳۰۰
۱۴,۲۹	۷,۷۳	۴,۴	۱۳,۳۳	۵۰۰



شکل ۵. منحنی نسبت کاهش حساسیت قبل به بعد از تابش‌دهی با دز بالا.



شکل ۶. تطابق منحنی کاهش حساسیت دزیمتر LiF:Mg,Ti با منحنی لگاریتمی.

۴. نتیجه‌گیری

به منظور اندازه‌گیری دزهای بالا با استفاده از دزیمترهای TLD-۷۰۰، از روش باز-تعیین حساسیت بعد از تابش‌دهی و کاهش حساسیت دزیمتر استفاده شد. با استفاده از این روش می‌توان دزهای بالای گاما را تا حدود ۱GGy تعیین کرد. تغییر میزان آلایندگی Ti باعث تغییر گستره‌ی منحنی کاهش دز می‌شود. با کاهش بیش‌تر Ti و بهینه‌سازی یک‌دمای فرونشانی مناسب و بررسی دیگر عوامل مؤثر می‌توان این گستره را بیش از این وسعت داد. از آن‌جا که منشأ کاهش حساسیت دزیمترهای پرتودیده، کاهش جمعیت مراکز بازترکیب (لومینسانس) است، تابش‌دهی بالا تغییری در ساختار منحنی درخشندگی ایجاد نمی‌کند و می‌توان بعد از باز-تعیین حساسیت، نسبت تغییر در آن را برای تعیین دز اعمال شده به کار برد. دقت این روش با توجه به تکرارپذیری کاهش حساسیت دزیمترهای TLD-۷۰۰ به کار رفته، بستگی زیادی به بازخوانی منحنی کاهش حساسیت-دز دارد و با افزایش نقاط تابش‌دهی، خطای مورد انتظار در حدود ۵٪ تخمین زده می‌شود. با توجه به این‌که کاهش حساسیت در این نوع دزیمتر ابتدا با شدت زیادی کاهش می‌یابد و سپس تغییرات حساسیت به صورت نمایی به مجانب نزدیک می‌شود، این احتمال داده می‌شود که در نتیجه‌ی تابش‌دهی در دزهای بسیار بالا، علاوه بر کاهش مراکز لومینسانس موجود (از زمان تولید) در دزیمتر، مراکز جدیدی در دزیمتر به وجود آیند که با کاهش مراکز موجود، رشد جمعیت آنها بارز شود و این خود به بررسی بیش‌تری در این زمینه نیاز دارد.

پی‌نوشت‌ها

1. Perspex
2. Annealing

مراجع

- [1] T. Nakajima, Y. Murayama, T. Matsuzawa, A. Koyano, Development of a new highly sensitive LiF Thermoluminescence Dosimeter and its applications, *Nucl. Inst. Meth.* **157** (1978) 155-162.
- [2] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova, Preparation and Properties of α -Al₂O₃:C, *Radiat. Prot. Dosim.* **47** (1993) 159-164.
- [3] W.L. Mclaughlin, M.F. DESROSIERS, Dosimetry Systems for Radiation Processing, *Radiat. Phys. Chem.* **46 No 4-6** (1995) 1163-1174.
- [4] A.R. Lakshmanan, R.C. Bhatt, High-Level Gamma-ray Dosimetry using Common TLD Phosphors, *Phys. Med. Biol.* **24, No 6** (1979) 1258-1267.
- [5] M.J. Marrone, F.H. Attix, Damage Effects in CaF₂:Mn and LiF Thermoluminescent Dosimeters, *Health Phys.* **10** (1964) 431.



- [6] V.K. Jain, S.P. Kathuria, A.K. Ganguly, Radiation damage in Thermoluminescent LiF TLD-Phosphor, *J. Phys. C:Solid State Phys.* **8** (1975) 2191-2196.
- [7] E. Piesch, B. Burgkhardt, I. Hofmann, Damage effects and Recovery in LiF:Mg,Ti Thermoluminescent dosimeters after long-term annealing at 400°C, *Nucl. Inst. Meth.* **138** (1976) 157-163.