

TECHNIQUES ET APPLICATIONS DE LA
RADIOCHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

JEAN-PIERRE ADLOFF

*Centre de Recherches Nucléaires, Département de Chimie Nucléaire,
Strasbourg-Cronenbourg (France)*

(Reçu le 13 juillet 1961)

I. INTRODUCTION

La chromatographie en phase gazeuse, dont le succès dans de nombreux domaines n'est plus à démontrer, n'a pas tardé à devenir une technique radioisotopique très appréciée, tant pour la séparation et la purification de molécules marquées par des isotopes radioactifs, que pour l'étude de problèmes fondamentaux en chimie des radiations et en chimie des atomes chauds. C'est en particulier dans ce dernier domaine que cette méthode d'analyse a eu les succès les plus éclatants. Commentant les progrès récents de la chimie des atomes de recul, HARBOTTLE¹ souligne le rôle essentiel de la chromatographie en phase gazeuse dont l'utilisation est de plus en plus répandue:

"...Cette technique extrêmement féconde permet la séparation complète et rapide, ainsi que l'identification, de nombreuses espèces moléculaires et même de molécules isotopiques telles que HT ou DT; elle a accéléré le progrès des recherches dans ce domaine tout en diminuant dans une très large mesure la durée des analyses chimiques. Enfin, elle a attiré l'attention des chercheurs sur des réactions secondaires initiées par des rayonnements...". C'est ainsi que EVANS ET WILLARD² ont pu séparer après irradiation du bromure de *n*-propyle plus de vingt types de molécules marquées par du ⁸²Br, alors que les premières analyses de LIBBY *et al.*^{3,4} et CHIEN ET WILLARD⁵ par distillation fractionnée, après addition d'entraîneurs, n'avaient mis en évidence qu'une dizaine de ces composés⁶.

2. TECHNIQUES DE LA RADIOCHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La technique radiochromatographique se distingue de la technique ordinaire uniquement par le détecteur qui enregistre la radioactivité des solutés se présentant à la sortie de la colonne. Ces détecteurs de radioactivité ont une sensibilité supérieure à celle des détecteurs chromatographiques les plus sensibles basés sur les phénomènes

* Quelques unes de ces techniques ont été discutées récemment dans ce journal par DOBBS³³ et JAMES ET PIPER¹³.

d'ionisation⁷. Il est courant de mesurer des activités de quelques $m\mu\text{C}$ (10^{-9} C), soit 10^{-10} g de ^{14}C , 10^{-13} g de tritium, 10^{-15} g de ^{82}Br .

Les principaux indicateurs radioactifs utilisés en chimie organique et en biologie sont le ^{14}C et le tritium, émetteurs de rayonnements β d'énergies très faibles ($^{14}\text{C}: E_{\beta} = 158$ keV; $^3\text{H}: E_{\beta} = 18$ keV): la plupart des détecteurs de radioactivité associés aux colonnes chromatographiques, décrits dans la littérature, ont été conçus pour répondre à la nécessité de déceler ces rayonnements très mous.

(a) *Analyse discontinue*

La technique la plus simple consiste à condenser séparément les solutés à la sortie de la colonne et à mesurer à l'aide d'un dispositif approprié la radioactivité des différentes fractions. Le contrôle de la séparation est assuré par la courbe de réponse d'un détecteur chromatographique de type courant, par exemple une cellule de conductivité thermique. Cette méthode a été utilisée par HARRIS⁸ pour identifier les diverses espèces chimiques formées par le ^{82}Br au cours de l'irradiation neutronique de bromoalcanes. Les composés élués sont adsorbés à la sortie de la colonne sur du charbon actif contenu dans un tube refroidi par l'azote liquide pour condenser les dérivés les plus volatils. Ce tube est remplacé à intervalles réguliers (toutes les minutes) et introduit dans le puits d'un cristal NaI(Tl). La courbe représentant l'activité de chaque fraction en fonction du temps d'éluion présente un certain nombre de pics, identifiés par la chromatographie de bromures organiques connus.

KARMEN ET TRITCH⁹ ont mis au point une méthode efficace de collection des solutés qui permet la détection de composés marqués par le tritium et le ^{14}C : les gaz sortant de la colonne sont condensés dans des tubes contenant des cristaux d'anthracène imprégnés de liquide stationnaire et la radioactivité des diverses fractions est mesurée dans un ensemble de comptage à scintillateur liquide.

Un collecteur de fraction commercial* a été réalisé sur ce principe. Les gaz traversent un détecteur chromatographique puis sont condensés et adsorbés sur des cristaux d'anthracène imprégnés d'huile de silicone. Le remplacement des tubes est commandé manuellement en fonction de la réponse du détecteur chromatographique. Chaque soluté (révélé par son pic sur l'enregistreur) est recueilli séparément; il est utile de recueillir également le gaz vecteur entre deux pics, ce qui permet de mettre en évidence des composés radioactifs qui seraient présents en quantité trop faible pour donner une réponse au détecteur chromatographique.

DUTTON *et al.*¹⁰ ont utilisé une méthode analogue au cours de la séparation chromatographique des esters d'acides gras marqués par le tritium: les gaz sortant de la cellule de conductivité sont introduits directement dans un scintillateur liquide.

Ces méthodes d'analyse discontinue sont cependant d'un usage assez exceptionnel et la plupart des auteurs utilisent des détecteurs permettant de suivre d'une manière continue la radioactivité du gaz à la sortie de la colonne.

* Packard Model 830 Tri-Carb Gas Fraction Collector.

(b) Détection continue

Les détecteurs de radioactivité placés en série avec un détecteur chromatographique tel que le catharomètre permettent d'effectuer simultanément une analyse chromatographique et radiochromatographique. L'avantage de cette double analyse est considérable: le catharomètre répond aux solutés présents en quantités macroscopiques marqués ou non, et le détecteur de radioactivité n'enregistre que les espèces moléculaires marquées. Un soluté présent en quantité pondérable et marqué par un isotope radioactif est enregistré simultanément par les deux types de détecteurs. Le rapport des hauteurs ou des aires des pics enregistrés par ces deux détecteurs indique après étalonnage l'activité spécifique de ce soluté. En présence d'impuretés radioactives le pic mesurant la radioactivité s'élargit et devient asymétrique. On dispose ainsi d'un excellent critère de pureté radiochimique¹⁹.

1. Détecteurs intégraux

C'est à ce type que correspondent les détecteurs décrits par LOWE ET MOORE¹¹ et de façon plus détaillée par POPJACK¹². Le mélange du gaz vecteur et des solutés barbote à la sortie de la colonne dans une solution scintillante (diphényloxazole en solution dans le benzène ou le xylène). En raison de leur solubilité et de leur point d'ébullition élevé, les vapeurs organiques sont retenues par la solution scintillante et la radioactivité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur relié à un intégrateur pourvu d'un commutateur automatique de sensibilité et suivi d'un enregistreur à trois voies: l'une des voies enregistre la réponse du détecteur chromatographique (balance à densité gazeuse) et les deux autres voies enregistrent la radioactivité avec un rapport de sensibilité de 10 à 3. Les courbes obtenues sont des courbes en gradins caractéristiques des détecteurs intégraux. La réponse du détecteur de radioactivité est proportionnelle à la quantité de radioélément introduite, jusqu'à 30,000 impulsions par seconde. Le dispositif de POPJACK est utilisé pour l'analyse chromatographique d'échantillons radioactifs synthétisés par voie biologique. Le ¹⁴C est compté avec une efficacité de 50 %, le tritium avec une efficacité de 20 %.

JAMES ET PIPER¹³ ont fait remarquer que pour conserver une bonne sensibilité il était nécessaire de remplacer la solution scintillante lorsque celle-ci a dissous un certain nombre de solutés radioactifs.

La méthode de KARMEN ET TRITCH déjà signalée⁹ peut être utilisée facilement pour la détection continue: les gaz sont retenus dans une colonne d'antracène placée entre deux photomultiplicateurs.

Un autre dispositif de détecteur intégral a été mis au point par BLYHOLDER¹⁴: les gaz sont condensés dans une cellule refroidie par l'azote liquide. L'une des parois de cette cellule a une épaisseur suffisamment faible pour permettre le passage du rayonnement émis par le ¹⁴C, décelé à l'aide d'un compteur à fenêtre mince placé en regard de cette paroi.

2. Détection par compteurs Geiger-Müller et proportionnels

On peut, de manière très simple, faire circuler les gaz sortant de la colonne devant la fenêtre d'un compteur Geiger. Cette technique radiochromatographique a été utilisée dès 1955 par KOKES *et al.*¹⁵. Elle a trouvé un certain nombre d'applications et peut être améliorée par l'emploi de deux compteurs à fenêtre mince entre lesquels circule le gaz (ROGINSKY *et al.*¹⁶).

BEHRENDT¹⁷ rappelle qu'il existe trois principes radiochromatographiques: marquage des solutés avant séparation chromatographique, irradiation neutronique des solutés après chromatographie suivie de la mesure de l'activité induite, traitement des solutés après chromatographie à l'aide d'un réactif marqué. L'auteur décrit une méthode basée sur ce dernier principe: les gaz sortant de la colonne sont brûlés en présence d'oxyde de cuivre; le gaz carbonique formé traverse un tube contenant du carbonate de sodium marqué au ¹⁴C (¹⁴CO₃Na₂) chauffé à 200°. Après échange isotopique, le gaz carbonique marqué est détecté à l'aide d'un compteur à fenêtre mince. La sensibilité de cette méthode serait 10⁶ fois supérieure à la sensibilité de la cellule de conductivité thermique.

Cependant l'efficacité de comptage du ¹⁴C reste toujours faible et le tritium ne peut être décelé avec ces dispositifs.

Cette efficacité augmente énormément si les gaz traversent directement le compteur: il n'y a plus aucune paroi entre le gaz et le détecteur. WOLFGANG ET MACKAY¹⁸ ont décrit des compteurs proportionnels à circulation de gaz et plus particulièrement un compteur destiné à l'enregistrement continu de la radioactivité d'un gaz à la sortie d'une colonne chromatographique (WOLFGANG ET ROWLAND¹⁹).

Les compteurs ne pouvant fonctionner avec le gaz vecteur, il est nécessaire d'introduire un gaz supplémentaire, en général le méthane, injecté dans le circuit entre le détecteur chromatographique et le compteur. Les auteurs ont étudié en détail le fonctionnement de ces compteurs et ont donné une expression du taux de comptage moyen en fonction du volume sensible du compteur et des débits du gaz vecteur et du méthane. Ces détecteurs conviennent parfaitement pour la mesure des rayonnements du ¹⁴C et du tritium avec une sensibilité de 10⁻³ à 10⁻⁹ C. Ils présentent sur les chambres d'ionisation les avantages d'une sensibilité 2 à 25 fois plus grande, d'une réponse plus rapide, de meilleures caractéristiques de température (le fonctionnement est encore normal à 200°). Il est enfin possible d'effectuer simultanément un enregistrement différentiel et intégral (par comptage à l'aide d'une échelle du nombre total d'impulsions dues aux solutés élués).

Ce type de compteur a été utilisé par SILBERT ET TOMLINSON⁶ pour la détection avec une efficacité de près de 100 %, du rayonnement du ⁸²Br; ils ont confirmé que le fonctionnement était compatible avec une température de 200°, le seul effet de température étant une diminution de la longueur du palier.

Certains solutés (composés nitrés ou halogénés) peuvent "empoisonner" le compteur, perturbant son fonctionnement. On enregistre alors des pics "négatifs" dus à un décalage de la ligne de base. ACHE *et al.*²⁰ ont su résoudre cette difficulté en ajoutant de façon délibérée une quantité constante de ce poison au gaz injecté dans le compteur (par exemple 4 % de vapeurs de nitrobenzène).

JAMES ET PIPER¹³ utilisent le même type de détecteur avec une variante: le gaz vecteur est de l'argon, et les gaz à la sortie de la colonne sont brûlés en présence d'oxyde de cuivre. La vapeur d'eau est éliminée par passage sur du perchlorate de magnésium et le gaz carbonique (dont la concentration en volume est portée à 5 % par injection de gaz carbonique inactif) traverse le compteur. La méthode peut convenir à l'analyse de composés tritiés, le perchlorate de magnésium étant remplacé par du carbure de calcium.

3. Utilisation de détecteurs à scintillations

Les cristaux scintillateurs d'iodure de sodium activé au thallium, NaI(Tl), sont utilisés pour la détection continue de solutés marqués par des isotopes émetteurs d'un rayonnement γ . EVANS ET WILLARD² font circuler les gaz à travers un tube de verre placé dans le puits d'un cristal, et détectent 10^{-13} g de $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ et 10^{-15} g de $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$ (voir aussi²¹).

MOUSSEBOIS ET DUYCKAERTS²² opèrent de manière analogue pour détecter des iodures organiques marqués par l'¹³¹I.

HERR *et al.*²³ font circuler le gaz à travers une spirale de verre de volume interne 10 ml, placée sur un cristal NaI(Tl) de 2.5 pouces et détectent avec une bonne efficacité des bromures organiques marqués par le ⁸²Br. L'utilisation d'un cristal NaI(Tl) "tunnel" traversé directement par la colonne chromatographique donne également d'excellents résultats²⁴.

Dans tous ces dispositifs, la sensibilité est fonction de la durée de séjour du gaz radioactif dans le volume sensible du détecteur. Ce problème a été discuté par HERR *et al.*²³.

La détection d'isotopes émetteurs d'un rayonnement β peut se faire à l'aide de scintillateurs plastiques. STRANKS²⁵ a mesuré du gaz carbonique dans une cellule dont l'une des parois est constituée par un scintillateur plastique. GRANDY ET KOCH²⁶ ont réalisé une chambre à circulation de gaz en lucite, placée sur un photomultiplicateur par l'intermédiaire d'un scintillateur plastique "Pilot B". FUNT ET HETHERINGTON²⁷ ont décrit l'emploi d'un tube capillaire en plastique scintillant.

4. Utilisation de chambres d'ionisation

Ce type de détecteur associé à une colonne chromatographique a été utilisé pour la première fois par WILZBACH ET RIESZ^{28, 29} et développé principalement par CACACE ET INAM-UL-HAQ^{30, 31}. Le gaz sortant de la colonne traverse une cellule de conductivité thermique et après avoir été dilué par un courant d'azote dans un mélangeur approprié, pénètre dans une chambre d'ionisation en acier inox avec un débit bien déterminé. Ceci a le double avantage d'assurer une bonne stabilité de la chambre d'ionisation dont le fonctionnement dans ce cas est indépendant du débit du gaz vecteur, et d'éviter le chauffage de la chambre, les gaz issus de la colonne étant dilués dans un volume relativement important. La sensibilité de ce dispositif est proportionnelle au rapport entre le volume de la chambre et le débit du gaz, mais le volume de la chambre d'ionisation doit être comparable à celui de la cellule de conductivité

thermique. Le courant d'ionisation est mesuré à l'aide d'un électromètre à condensateur vibrant muni d'une résistance d'entrée de $10^{11} \Omega$. Ce dispositif permet la détection de quelques $m\mu C$ et la mesure de $20 m\mu C$.

L'analyse de substances à point d'ébullition élevé nécessite le chauffage de la chambre d'ionisation, ce qui peut entraîner l'apparition d'un bruit de fond incompatible avec la mesure de faibles activités et une variation des caractéristiques de la chambre.

MASON *et al.*³² ont cependant construit une chambre d'ionisation dont le fonctionnement est satisfaisant jusqu'à 240° , l'isolant principal étant en téflon. DOBBS³³ décrit également une chambre fonctionnant à 190° et donnant une bonne réponse avec $0.5 \mu C$ de tritium.

De leur côté, CACACE *et al.*³⁴ ont tourné la difficulté en brûlant les gaz à la sortie de la colonne dans un tube de quartz rempli d'oxyde de cuivre. L'eau formée dans la combustion est adsorbée; le gaz carbonique et l'azote, gaz vecteur, traversent le catharomètre dont la température est maintenue à 0° pour avoir une sensibilité maximale, et après dilution par un courant d'azote, pénètrent dans la chambre d'ionisation. Cette dilution a pour avantage d'augmenter la sensibilité de la chambre puisque le débit y est plus rapide et de garder, ici encore, un débit constant dans la chambre quel que soit le débit du gaz vecteur dans la colonne. La sensibilité du détecteur est $0.5 m\mu C$, et la limite de sensibilité de mesure $2 m\mu C$.

Les différents dispositifs de détection sont résumés dans le Tableau I.

TABLEAU I
LES DIFFÉRENTS DISPOSITIFS DE DÉTECTION

Détecteur	Efficacité de détection du ^{14}C et du T	Observations	Références
Compteur de Geiger	^{14}C : faible T: nulle	Echantillon extérieur au compteur. Température d'emploi limitée.	14-17
Compteur proportionnel à circulation	env. 100 %	Les gaz traversent le compteur. Fonctionnement correct jusqu'à 200° . Possibilité d'interférence de "poisons". Très utilisé.	13, 18-20
Scintillateur NaI(Tl)	nulle	Utilisé en analyse continue d'émetteurs γ	2, 8, 22-24
Scintillateur plastique	^{14}C : 60 % T: 10 %	Peut être attaqué par certaines vapeurs organiques. Températures d'emploi limitées.	25-27
Scintillateur organique et liquide	^{14}C : 75 % T: 20 %	Utilisé comme détecteur intégral.	9-12
Chambre d'ionisation	env. 100 %	Très utilisée. Fonctionnement à température élevée dépend de la qualité de l'isolant.	28-33

3. APPLICATIONS DE LA RADIOCHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les applications de la radiochromatographie en phase gazeuse sont nombreuses et variées. Un grand nombre d'auteurs ont utilisé la technique radiochromatographique dans différents domaines groupés dans le Tableau II. Les références indiquées sont loin d'être complètes et ne sont données qu'à titre d'exemple parmi les travaux les plus récents.

TABLEAU II
APPLICATIONS DE LA RADIOCHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Domaines d'applications	Références
Séparation des isotopes de l'hydrogène: H ₂ , HT, T ₂	37, 38
Séparation de gaz rares radioactifs	35, 36
Étude des halogènes de recul (⁸⁰ Br, ⁸² Br, ³⁸ Cl, ¹²⁸ I) produits par réactions (n, γ)	1, 2, 6, 8, 23
Étude du tritium formé par les réactions nucléaires ⁶ Li(n,α)T et ³ He(n,p)T	39-43
Étude des atomes de ¹⁴ C formés par la réaction nucléaire ¹⁴ N(n,p) ¹⁴ C	44, 45
Réactions d'échange autoinduit avec le tritium (méthode de marquage de WILZBACH)	10, 28, 29, 46-50
Analyse de produits marqués par des ions ¹⁴ C accélérés	51, 52
Séparation et purification de molécules marquées	53, 54
Radiolyse de composés marqués	55

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ G. HARBOTTLE, *Conf. sur l'emploi des radioisotopes dans les sciences physiques et dans l'industrie*, Copenhague, 1960, RICC/290.
- ² J. B. EVANS ET J. E. WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2908.
- ³ L. W. FRIEDMAN ET W. F. LIBBY, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 647.
- ⁴ M. S. FOX ET W. F. LIBBY, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 487.
- ⁵ J. C. W. CHIEN ET J. E. WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4872.
- ⁶ M. D. SILBERT ET R. H. TOMLINSON, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 706.
- ⁷ J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 162.
- ⁸ W. E. HARRIS, *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 121.
- ⁹ A. KARMEN ET H. R. TRITCH, *Nature*, 186 (1960) 150.
- ¹⁰ H. J. DUTTON, E. P. JONES, L. H. MASON ET R. F. NYSTROM, *Chem. & Ind. (Londres)*, 36 (1958) 1176.
- ¹¹ A. E. LOWE ET D. MOORE, *Nature*, 182 (1958) 133.
- ¹² G. POPJACK, A. E. LOWE, D. MOORE, L. BROWN ET F. A. SMITH, *J. Lipid Research*, 1 (1959) 29.
- ¹³ A. T. JAMES ET E. A. PIPER, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 265.
- ¹⁴ G. BLYHOLDER, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 572.
- ¹⁵ R. J. KOKES, H. TOBIN, JR. ET P. H. EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5860.
- ¹⁶ S. Z. ROGINSKY, M. I. IANOVSKY, G. M. ZHABROVA, O. M. VINOGRADOVA, B. M. KADENATSI ET Z. A. MARKOVA, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 121 (1958) 674.
- ¹⁷ S. T. BEHRENDT, *Z. physik. Chem. (Frankfurt)*, 20 (1959) 367.
- ¹⁸ R. WOLFGANG ET C. F. MACKAY, *Nucleonics*, 16, No. 10 (1958) 69.
- ¹⁹ R. WOLFGANG ET F. S. ROWLAND, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 903.
- ²⁰ H. J. ACHE, W. HERR ET A. THIEMANN, *Colloque sur les effets chimiques des transformations nucléaires*, Prague, 1960, CENT/56.
- ²¹ A. H. GHORDUS ET J. E. WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4609.
- ²² C. MOUSSEBOIS ET G. DUYSKAERTS, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 200.

- 23 W. HERR, F. SCHMIDT ET G. STÖCKLIN, *Z. anal. Chem.*, 170 (1959) 301.
24 J. P. ADLOFF, non publié.
25 D. R. STRANKS, *J. Sci. Instr.*, 33 (1956) 1.
26 G. L. GRANDY ET R. C. KOCH, *Rev. Sci. Instr.*, 31 (1960) 786.
27 B. L. FUNT ET A. HETHERINGTON, *Science*, 129 (1959) 1429.
28 K. E. WILZBACH ET P. RIESZ, *Science*, 126 (1957) 748.
29 P. RIESZ ET K. E. WILZBACH, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 6.
30 F. CACACE ET INAM-UL-HAQ, *Science*, 131 (1960) 732.
31 F. CACACE ET INAM-UL-HAQ, *Ricerca Sci.*, 30 (1960) 501.
32 L. H. MASON, H. J. DUTTON ET L. R. BAIR, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 322.
33 H. E. DOBBS, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 32.
34 F. CACACE, A. GUARINO ET INAM-UL-HAQ, *Ann. chim. (Rome)*, 50 (1960) 915.
35 E. GLUECKAUF, *Gas Chromatography 1958*, Symposium d'Amsterdam, Butterworths. Sci. Publ., Londres, 1958, p. 69.
36 E. GLUCKAUF ET G. P. KITT, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, A 234 (1956) 557.
37 P. L. GANT ET K. YANG, *Science*, 129 (1959) 527.
38 H. A. SMITH ET E. H. CARTER, *Colloque sur la détection et l'emploi du tritium en physique et en biologie*, Vienne, 1961, TTS/109.
39 M. C. SAUER ET J. E. WILLARD, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 359.
40 P. J. ESTRUP ET R. WOLFGANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2661.
41 J. K. LEE, B. MUSGRAVE ET F. S. ROWLAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3545.
42 J. K. LEE, B. MUSGRAVE ET F. S. ROWLAND, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1756.
43 F. S. ROWLAND, J. K. LEE, B. MUSGRAVE ET R. M. WHITE, *Colloque sur les effets chimiques des transformations nucléaires*, Prague, 1960, CENT/43.
44 J. Y. YANG ET A. P. WOLF, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4486.
45 A. P. WOLF, *Colloque sur les effets chimiques des transformations nucléaires*, Prague, 1960, CENT/14.
46 P. L. GANT ET K. YANG, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1757.
47 K. YANG ET P. L. GANT, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1589.
48 B. ALIPRANDI, F. CACACE ET L. CIERI, *Ricerca Sci.*, 30 (1960) 90.
49 T. H. PRATT ET R. WOLFGANG, *Conf. sur l'emploi des radioisotopes dans les sciences physiques et dans l'industrie*, Copenhague, 1960, RICC/172.
50 F. CACACE ET A. GUARINO, *Nature*, 186 (1960) 632.
51 R. M. LEMMON, F. MAZZETTI, F. L. REYNOLDS ET M. CALVIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 6414.
52 R. M. LEMMON, R. T. MULLEN ET F. L. REYNOLDS, UCRL-9566 (1960) 189.
53 J. P. GUERMONT ET L. PICHAT, *Bull. soc. chim. France*, (1959) 580.
54 L. PICHAT, C. BARET, J. P. GUERMONT ET M. AUDINOT, *Conf. sur l'emploi des radioisotopes dans les sciences physiques et dans l'industrie*, Copenhague, 1960, RICC/91.
55 K. E. WILBACH, *Conf. sur l'emploi des radioisotopes dans les sciences physiques et dans l'industrie*, Copenhague, 1960, RICC/278.