

est égal à la somme des R_M de ses groupements fonctionnels plus une constante pour le système solvant; ce qui revient à dire que deux substances ayant les mêmes R_F forment des dérivés ayant également les mêmes R_F et que la formation de dérivés n'ajoute rien à la caractérisation.

Il n'est pas dans notre intention de discuter le postulat de MARTIN, maintes fois vérifié en chromatographies sur papier et en couche mince⁴. Nous voudrions montrer simplement qu'en pratique, ce postulat ne diminue nullement l'intérêt de la méthode que nous préconisons: dans l'analyse fonctionnelle sur chromatoplaque, deux substances à mêmes R_F se différencieront au moins par leurs différences de réactivité vis-à-vis des réactifs utilisés ou par les colorations de leurs dérivés, traités par divers révélateurs. Par exemple, le géraniol (2 doubles liaisons) et le citronnellol (1 double liaison), à R_F très voisins, se sépareront facilement par époxydation, le premier formant un dioxyde, le deuxième un monoxyde à R_F nettement différent; le géraniol et l' α -terpinéol, difficiles à distinguer par leurs R_F , se différencient nettement par l'acétylation pyridinée qui laisse intact l' α -terpinéol, ou la déshydratation par le mélange POCl_3 -pyridine qui ne touche pas le géraniol.

En conclusion, l'analyse fonctionnelle par chromatographie en couche mince nous semble une méthode de caractérisation sûre qui mérite l'emploi le plus courant tant en recherche que dans les laboratoires d'enseignement, surtout jointe à l'utilisation des plaques sélectives⁵.

Faculté de Pharmacie et Institut de Chimie de
Strasbourg (France)

C. MATHIS
G. OURISSON

¹ J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER ET G. J. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.

² M. VILKAS, *Bull. Soc. Chim. France*, (1959) 1401.

³ J. M. MILLER ET J. G. KIRCHNER, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1107.

⁴ J. GREEN ET S. MARCINKIEWICZ, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 35.

⁵ C. B. BARRETT, M. S. DALLAS ET F. B. PADLEY, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1050.

Reçu le 19 avril 1963

J. Chromatog., 12 (1963) 94-96

Application du détecteur à capture électronique en chimie des radiations

La distribution finale des produits radiolytiques stables résultant de l'irradiation de composés par des rayonnements ionisants est déterminée en partie par des réactions radicalaires. Une technique courante en chimie des radiations consiste à intercepter les radicaux libres au fur et à mesure de leur formation et à observer les variations des rendements en produits finaux en l'absence de réactions radicalaires. A cet effet on ajoute au système irradié un composé ayant une affinité élevée pour les radicaux et susceptible d'entrer en compétition avec les réactions de recombinaison, de disproportionnement et d'arrachement d'hydrogène qui sont les manifestations les plus courantes de la réactivité des radicaux libres.

J. Chromatog., 12 (1963) 96-98

L'iode est fréquemment employé comme intercepteur de radicaux. La réaction d'interception:



a une énergie d'activation inférieure à 1 kcal/mole et conduit à la formation d'un iodure organique stable. La mesure de la consommation d'iode au cours de l'irradiation donne une indication sur le rendement total en radicaux libres, mais la détermination qualitative et quantitative de la distribution des iodures, reflet du "spectre radicalaire" de la radiolyse, est d'un enseignement beaucoup plus riche.

Le problème analytique a été discuté par DAUPHIN¹. La séparation d'un mélange d'iodures organiques peut être réalisée aisément par chromatographie en phase gazeuse, mais les concentrations très faibles des iodures résultant de l'interception de radicaux sont généralement inférieures aux limites de sensibilité des cellules à conductivité thermique. C'est pourquoi les spectres radicalaires des hydrocarbures irradiés ont été établis jusqu'à présent à l'aide d'iode radioactif. L'iode est marqué par ¹³¹I et les rendements des iodures organiques sont déduits de la mesure de la radioactivité des fractions séparées par radiochromatographie en phase gazeuse² ou par distillation fractionnée¹. Cette dernière méthode nécessite après irradiation l'addition d'entraîneurs c'est-à-dire de quantités macroscopiques des divers iodures susceptibles d'être présents dans le mélange.

L'emploi d'iode radioactif n'est pas sans inconvénients. ¹³¹I est livré sous forme d'une solution d'iodure de sodium dont on doit libérer I₂. Les manipulations qui mettent en jeu des quantités parfois notables de ¹³¹I peuvent présenter un certain danger. Aux faibles doses d'irradiation, l'effet du rayonnement de ¹³¹I sur le système étudié peut devenir relativement important (surtout par l'absorption du rayonnement β) et s'ajouter à celui de l'irradiation externe, ce qui entraîne une incertitude dans l'évaluation de la dose réellement reçue ainsi que dans l'interprétation des résultats.

Nous avons contourné ces difficultés et évité l'emploi d'iode radioactif en associant à une colonne chromatographique un détecteur à capture électronique qui semble être l'instrument idéal pour l'analyse d'un mélange d'iodures organiques présents en très faibles concentrations dans un hydrocarbure. Ce détecteur dont le fonctionnement a été étudié par LOVELOCK³⁻⁵ et LANDOWNE⁶, est constitué par une chambre d'ionisation contenant une source radioactive (250 mC de tritium adsorbé sur un support métallique) reliée à la cathode, le tube d'arrivée du gaz vecteur servant d'anode. Une tension continue de 90 V est appliquée entre les électrodes. Le courant d'ionisation dû au gaz vecteur seul (azote très pur) est de 3 · 10⁻⁹ A. L'introduction dans la chambre d'une substance possédant un atome ou un groupement fonctionnel à affinité électronique élevée (atome ou groupement dits "électrophores") entraîne une diminution du courant d'ionisation, proportionnelle au nombre d'électrons captés.

Le détecteur à capture électronique est particulièrement sensible aux iodures organiques, l'affinité électronique de l'iode (3.063 eV) étant nettement supérieure à l'énergie de la liaison C-I (2.48 eV). La limite de concentration décelable est 10⁻¹² M. A titre d'exemple, pour l'iodure d'éthyle la quantité minimale détectable est de 0.16 · 10⁻⁹ g (correspondant à une sensibilité du détecteur 6.6 · 10⁻¹⁴ mole/sec) et la limite supérieure du domaine de réponse linéaire 14 · 10⁻⁹ g. La réponse du détecteur

aux hydrocarbures qui constituent la majeure partie des mélanges analysés est faible ou nulle, ce qui permet la discrimination de petites quantités d'iodures dont le volume de rétention serait proche de celui du solvant. Enfin, la simplicité de la mise en oeuvre est un attrait supplémentaire du détecteur à capture électronique, dont les conditions opératoires optimales n'ont peut-être pas encore été atteintes.

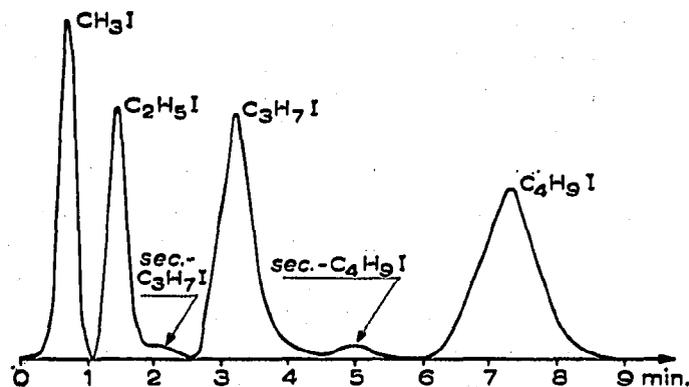


Fig. 1. Analyse chromatographique d'un mélange heptane-iodure après irradiation.

Le chromatogramme représenté sur la Fig. 1 est le résultat partiel de l'analyse d'un échantillon de 5 μl d'heptane irradié en présence d'iode (concentration initiale $10^{-3}M$) par les rayons γ de ^{60}Co (dose $4.5 \cdot 10^{19}$ eV/cm³). Les conditions de la chromatographie ont été les suivantes: colonne de 1 m, phase stationnaire tricrésylphosphate à 15 % sur célite, débit du gaz vecteur 40 cm³/min, température 60°.

La distribution des iodures a ainsi été déterminée pour plusieurs hydrocarbures et les résultats concordent généralement avec ceux obtenus à l'aide d'iode radioactif.

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

J. P. ADLOFF
P. GUEGUENIAT

¹ J. DAUPHIN, *J. Chim. Phys.*, 6 (1962) 1196.

² J. P. ADLOFF, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 373.

³ J. E. LOVELOCK ET S. R. LIPSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 431.

⁴ J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 162.

⁵ J. E. LOVELOCK, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 474.

⁶ R. A. LANDOWNE ET S. R. LIPSKY, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 726.

Reçu le 24 juin 1963