

S Ú B O R N Ý R E F E R Á T

Plynová rádiochromatografia

J. TÖLGYESSY, J. HRIVŇÁK

*Katedra rádiochemie a radiačnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Laboratórium chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

OBSAH

Úvod	528
1. Technika a zariadenie na plynovú rádiochromatografiu.	529
1.1. Prerušovaná analýza	529
1.2. Kontinuitná analýza	531
1.3. Spaľovacia metóda	532
1.4. Detektory žiarenia	532
1.4.1. Geigerove—Müllerove počítacie	533
1.4.2. Proporcionálne počítacie	533
1.4.3. Scintilačné počítacie	534
1.4.4. Ionizačné komory	535
2. Prikklady použitia plynovej rádiochromatografie	535
2.1. Analýza permanentných plynov	536
2.2. Separácia a analýza umelých rádionuklidov	536
2.3. Príprava a analýza označených zlúčenín.	537
2.4. Chémia horúcich atómov	537
2.5. Sledovanie priebehu chemických reakcií	538
2.6. Použitie plynovej rádiochromatografie v biochémií	538
Literatúra.	540

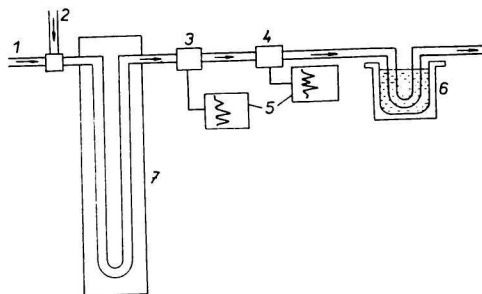
Úvod

Od čias, keď A. T. James a A. J. P. Martin [84, 85] a u nás J. Janák [88, 89] uverejnili prvé práce z oblasti plynovej chromatografie, nastal prudký rozvoj tejto metódy, ktorá sa rozšírila aj na separáciu a analýzu rádioaktívnych nuklidov a označených zlúčenín, o čom svedčia i viaceré prehľadné referáty zaoberajúce sa touto problematikou [4, 5, 11, 22, 30, 34, 41, 75, 94, 110, 129, 144, 146, 192, 193, 200].

Schéma plynovej rádiochromatografie, ako sa najčastejšie používa pri rozdeľovaní a kvantitatívnej analýze zmesí označených a neoznačených zlúčenín, je na obr. 1. Vzorka 2 je unášaná nosným plynom 1 na chromatografickú kolónu umiestenú v termostate 7. Po rozdelení jednotlivé frakcie opúšťajú v prúde nosného plynu kolónu a sú registrované tepelnovodivostným (hmotnostným) detektorom 3, ďalej prechádzajú detektorom rádioaktivity 4 a nakoniec sa zachytávajú v zberači 6. Záznamy získané registračnými zariadeniami 5 slúžia na kvalitatívne určenie a kvantitatívne stanovenie neaktívnych a aktívnych

zložiek prítomných vo vzorke. Zberač 6 po zmeraní rádioaktivity poskytuje ďalší zdroj informácií a používa sa aj na preparáciu ťažko dostupných označených zlúčenín.

V práci podávame prehľad detekcie používanej v plynovej rádiochromatografii a uvádzame príklady použitia tejto metódy.



Obr. 1. Principiálna schéma zariadenia na kontinuálnu plynovú rádiochromatografiu [22].

1. nosný plyn; 2. dávkovanie vzorky; 3. tepelnovodivostný detektor; 4. detektor rádioaktívneho žiarenia; 5. zapisovač; 6. zberač frakcií; 7. termostat.

1. Technika a zariadenie na plynovú rádiochromatografiu

Základné zariadenie na plynovú rádiochromatografiu sa od zariadenia používaného pri bežnej plynovej chromatografii líši len veľmi málo. Používajú sa tu rovnaké kolóny ako v prípade neaktívnych látok. Hlavný rozdiel je v detekcii, pretože tu sa meria rádioaktivita plyných zmesí a pár pri ich výstupe z kolóny. Všeobecnou požiadavkou je možnosť merania rádioaktivity v širokom rozsahu a s dostatočnou presnosťou. Toto meranie sa môže uskutočniť prerušovane alebo kontinuálne v prietoku.

1.1. Prerušovaná analýza

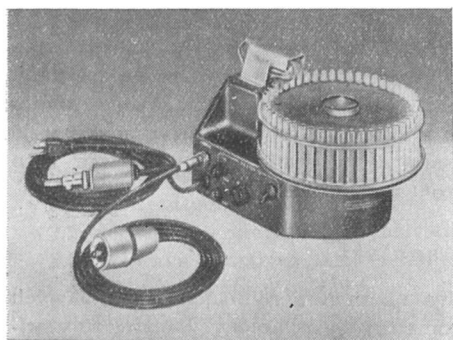
Tento postup je veľmi jednoduchý a spočíva na meraní rádioaktivity rozličných frakcií oddeľovaných látok po ich výstupe z chromatografickej kolóny. Používa sa v prípade malých merných aktivít. Eluát je adsorbovaný na vhodnom materiáli a tým sa získa dostatočný čas na meranie aktivity s požadovanou presnosťou.

Výstup z kolóny má byť upravený na pripojenie adsorpčných nádobiek, ktoré sa alebo vymieňajú v pravidelných časových intervaloch, alebo keď detektor — bežne používaný v plynovej chromatografii — zaznamená prechod frakcie. Metóda je veľmi citlivá. Je však nevyhnutné kvantitatívne zachytávať sledovanú rádioaktívnu zložku.

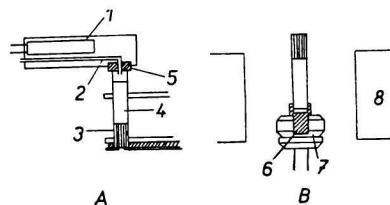
Vlastné odoberanie vzoriek môže byť rozdielne. Výstup z kolóny môže byť spojený s kondenzačnou nádobkou, ktorá sa chladí suchým ľadom alebo kvapalným dusíkom. Keď chromatografický detektor indikuje požadovanú zlúčeninu z kolóny, zaradí sa lapač a zachytí sa označená frakcia [8, 46, 71, 82, 206]. Používa sa aj adsorpcia jednotlivých frakcií na aktívnom uhlí [73], na milipórových filtroch [70] a na adsorpčnej vate [133, 148, 202]. V prípade tvrdých β a γ žiaričov sa kvapalné vzorky premeriavajú priamo kvapalinovým GM počítacom. Adsorbované frakcie sa premeriavajú pomocou studnicových scintilátorov alebo bežných GM počítacích trubíc.

Mäkké β žiariče, predovšetkým látky označené ^3H a ^{14}C , merajú sa scintilačnými počítacími. Jednotlivé frakcie sa zachytávajú v nádobkách s kvapalným scintilátorom [45, 47, 48] a premeriavajú sa priamo fotonásobičom. Veľmi výhodný je postup, pri ktorom plyny vychádzajúce z kolóny sa kondenzujú na kryštáloch antracénu impregnovaných silikónovým olejom, v ktorom sa oddelená látka rozpustí [60, 95, 96, 97, 98, 100, 101].

Aktivita takto zachytených frakcií sa premeriava jednoduchým meracím zariadením alebo scintilačným spektrometrom. A. Karmen a spolupracovníci [96, 101] pri premeriavaní aktivity eluovaných zložiek používali dva fotonásobiče v koincidenčnom zapojení. Takto získali integrálny záznam. Kolónka mala tvar *U* a objem 10 ml. Účinnosť pre ^{14}C bola 70 % a pre ^3H 20 %. Na tomto princípe sa na návrh A. Karmena zakladá komerčne vyrábaný zberač frakcií „Tri-Carb Gas Fraction Collector, Packard Model 830“ (obr. 2), dodávaný ako príslušenstvo ku spektrometru s kvapalným scintilátorom „Tri-Carb Liquid Scintillation Spectrometer“. Odoberajú sa rovnako veľké frakcie do zberačov naplnených antracénovými kryštálmi. Aktivita sa meria dvoma fotonásobičmi priamo v týchto zberačoch (obr. 3). Plyn zahriaty na 200 °C sa privádza až na miesto kondenzácie, čím sa zabezpečuje kvantitatívne zachytenie frakcie. Zberače jednotlivých frakcií sa automaticky vymieňajú a aktivita sa meria bez prerušenia analýzy. Zariadenie umožňuje získať grafické alebo číslkové záznamy rádioaktivity, ktoré sú zhodné so záznamom získaným bežným chromatografickým detektorom. Takto sa môžu priamo odčítat hodnoty aktivít pŕíkov jednotlivých látok. Meracie zariadenie sa môže upraviť aj na meranie ^3H a ^{14}C popri sebe [143].



Obr. 2. Zberač frakcií „Tri-Carb Gas Fraction Collector, Packard Model 830“ [143].



Obr. 3. Premeriavanie rádioaktivity v zbernej nádobke [95].

A. zberná nádobka naplnená antracénom a pripravená na zber vzorky; B. prevrátená zberná nádobka v adaptéri na meranie v automatickom scintilačnom spektrometri.

1. vyhrievacie teliesko; 2. rúrka z nehrdzavejúcej ocele; 3. celulóзовý filter; 4. antracén; 5. silikónová guma; 6. polyetylén; 7. hliníkový adaptér; 8. fotonásobič.

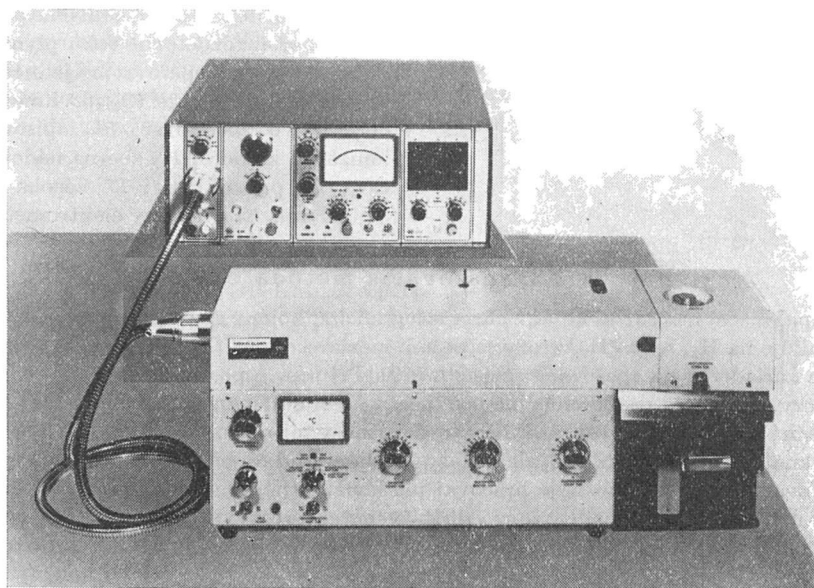
Prerušovanou analýzou sa zaoberajú aj iné práce, napríklad [35, 74, 80]. Metódy prerušovanej analýzy sa menej používajú než metódy kontinuitnej analýzy, kde pomocou detektorov sa plynule sleduje rádioaktivita plynov pri ich výstupe z kolóny.

1.2. Kontinuitná analýza

Pri kontinuitnej analýze sú detektory rádioaktívneho žiarenia umiestené v sérii s bežnými chromatografickými detektormi, napríklad s tepelnovodivostnou celou. Výhodou tejto metódy je, že chromatografický detektor zaznamenáva všetky zložky analyzovanej zmesi, kým detektor rádioaktívneho žiarenia registruje iba označené molekuly alebo atómy. Obidve merania prebiehajú prakticky súčasne a signály obidvoch detektorov sú registrované dvoma synchronizovanými zapisovačmi. Z pomeru plôch píkov pre tú istú látku na obidvoch záznamoch možno po porovnaní so štandardom určiť mernú aktivitu. Tento postup umožňuje stanoviť rádiochemickú identitu a čistotu látok porovnaním tvaru a polohy píku s obidvoma detektormi registrovaného chromatogramu. Stopy rádioaktívnych nečistôt spôsobujú deformáciu vlny zaregistrovanej detektorom rádioaktivity voči vlně zaregistrovanej chromatografickým detektorom [210].

Principiálnu schému zariadenia na kontinuitnú analýzu sme uviedli na obr. 1. Z chromatografickej kolóny eluované zlúčeniny najprv prechádzajú cez tepelnovodivostnú celu a potom cez detektor na meranie rádioaktivity. Signály z obidvoch detektorov sa registrujú zapisovačmi. Rozličné zariadenia sa líšia iba typom detektorov rádioaktívneho žiarenia. Typ použitého detektora rádioaktivity je určený detegovaným druhom žiarenia a pracovnými podmienkami analýzy (nosný plyn, chemické zloženie rozdelenej zmesi atď.), obzvlášť v prípade prietokového proporcionálneho počítacza alebo ionizačnej komory, kde eluované plyny sú priamo funkčnou zložkou detektora. Každý detektor rádioaktivity je vhodný len pre určitú skupinu označených zlúčenín, preto ťažko možno navrhnúť univerzálny detektor rádioaktivity.

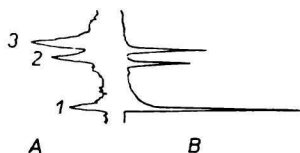
Pre štatistický charakter rádioaktívneho rozpadu má meraná zložka zotrvať v detektore



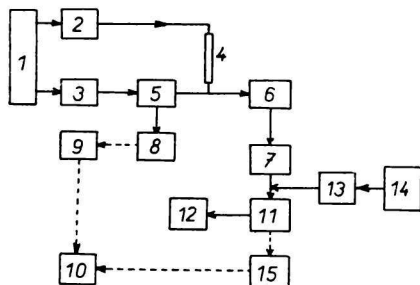
Obr. 4. Zariadenie na plynovú rádiochromatografiu [112] (z Laboratória prof. Dr. Bertholda, Wildbad).

po maximálne možný čas, ktorý je určený pomerom objemu detektora a prietoku plynu; nesmie pritom dochádzať k zhoršeniu chromatografického oddelovania. Daná rádioaktívna zložka sa má eluovať dostatočne malým objemom plynu, aby došlo k výraznému oddlíšeniu od pozadia. V opačnom prípade dochádza k zníženiu citlivosti a zložky s malou mernou aktivitou môžu prejsť detektorom nedetegované [129].

Ako príklad vidieť na obr. 4 zariadenie na plynovú rádiochromatografiu (Laboratórium prof. Dr. Bertholda, Wildbad [112]). Ako detektor rádioaktivity sa tu používa prietokový proporcionálny počítač. Na obr. 5 vidieť obidvoma použitými detektormi registrovaný plynový chromatogram pentatrimetylsilylderivátu ^{14}C -glukózy [112].



Obr. 5. Plynový chromatogram pentatrimetylsilylderivátu ^{14}C -glukózy [112].
A. záznam z detektora rádioaktivity; B. záznam z hmotnostného detektora.
1. rádioaktívna nečistota; 2. α -glukóza;
3. β -glukóza.



Obr. 6. Prietoková schéma zariadenia na spaľovaciu metódu [79].
1. argónová tlaková fľaša; 2. nastavenie prietoku; 3. doplnkové nastavenie prietoku; 4. kolóna; 5. rozdeľovač toku plynu v pomere 7 : 1; 6. spaľovacia jednotka; 7. zberná nádobka s $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; 8. hmotnostný detektor; 9. zosilňovač; 10. zapisovač; 11. ionizačná komora; 12. zberná nádobka pre CO_2 ; 13. prietokomer; 14. zásoba čistého plynu; 15. vibračný elektrometer.

1.3. Spaľovacia metóda

Pri spaľovacej metóde sa eluát z chromatografickej kolóny spaľuje na CO_2 a H_2O , voda sa redukuje na H_2 , resp. $^3\text{H}_2$, ktorý sa potom meria vedľa $^{14}\text{CO}_2$. Na obr. 6 je prietoková schéma zariadenia na spaľovaciu metódu [79]. Pri tomto postupe sa používali rozličné detektory, napríklad proporcionálne počítače [23, 84, 86], ionizačné komory [27, 28, 205], scintilačné počítače [100, 101] atď. Niektoré varianty tejto metódy umožňujú merať počas jednej analýzy ^{14}C a ^3H súčasne alebo každý rádionuklid osobitne [27, 28, 205].

Spaľovacia metóda umožňuje pracovať pri konštantnej nízkej teplote a konštantnom prietoku bez obavy z kondenzácie vzorky v detektore. Výhodou tohto postupu je aj potreba kalibrácie zariadenia len pre dva plyny [129].

1.4. Detektory žiarenia

Detektory žiarenia používané jednotlivými autormi sú rozličné, predovšetkým podľa druhu a energie žiarenia vysielaného detegovanými rádionuklidmi. Používajú sa ionizačné komory, proporcionálne počítače, GM počítače a scintilačné počítače. Najvhodnejším

detektorom pri kontinuítom meraní γ rádioaktivity v eluovaných plynoch je scintilačný počítač. V prípade meraní veľmi malých aktivít sa používajú ionizačné komory. Vlastná konštrukcia detektorov nie je príliš náročná a na zostavenie elektronickej časti meracieho zariadenia možno použiť bežné prístroje.

1.4.1. Geigerove—Müllerove počítače

V prípade rádioaktívnych nuklidov emitujúcich γ žiarenie alebo tvrdé β žiarenie sa môže rádioaktivita plynov merať GM počítačmi. V najjednoduchšom prípade je GM počítač umiestnený v tesnej blízkosti trubice, cez ktorú prechádza rádioaktívny plyn vystupujúci z chromatografickej kolóny. Inokedy plyn prechádza cez špirálu ovinutú okolo tenkostennej valcovej GM počítacej trubice [51, 52]. S vonkajšou GM počítacou trubicou možno pracovať aj pri zvýšených teplotách (obr. 7) [106].

Obr. 7. Vonkajšie použitie GM počítacej trubice [106].

1. GM trubica; 2. tepelné tienenie; 3. vyhrievaná trubica, ktorou prechádza meraný plyn; 4. vyhrievacia špirála.

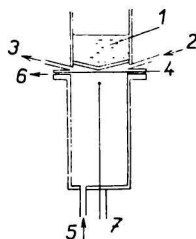


Pre mäkké β žiarenie sa používajú GM trubice s tenkým sludovým okienkom. Tieto trubice sú vstavané priamo do rúrky, cez ktorú prechádzajú rádioaktívne plyny vystupujúce z kolóny. Takéto usporiadanie sa použilo pri analýze zlúčenín označených ^{14}C [106]. Účinnosť merania sa zlepšuje v meracom usporiadaní, kde dve GM trubice so sludovým okienkom sú umiestnené proti sebe [91, 136, 155]. Týmto spôsobom sa detegovali zlúčeniny označené ^{14}C a ^{131}I . Zariadenie nie je vhodné pre prácu pri vyšších teplotách.

Zaujímavý merací systém navrhol G. Blyholder [21] (obr. 8). Jednu stenu meracej kyvety tvorí okienko GM počítača a druhá stena, umiestená proti okienku trubice, je chladená kvapalným dusíkom. Na chladenej stene sa postupne kondenzujú jednotlivé frakcie vychádzajúce z kolóny. Ich priebežným meraním sa získa integrálny záznam aktivity. GM počítače sa použili aj v iných prácach, napríklad [12, 17, 86, 102]. GM počítače sú málo rozšírené pre malú citlivosť, keďže sa prevažne pracuje s organickými látkami označenými mäkkými β žiaričmi (^{14}C , ^3H).

Obr. 8. GM trubica s prietokovou meracou kyvetou podľa G. Blyholdera [21].

1. kvapalný dusík; 2. prívod plynu z kolóny; 3. výstup plynu; 4. sludové okienko; 5. prívod samozhášajúceho plynu; 6. výstup samozhášajúceho plynu; 7. elektrické prívody.



1.4.2. Proporcionálne počítače

Proporcionálne počítače sa najčastejšie používajú na detekciu nízkoenergetického β žiarenia, emitovaného často používanými rádionuklidmi ^{14}C a ^3H . Okrem ojedinelého okienkového použitia [109] sa proporcionálne počítače používajú takmer výlučne ako prietokové [2, 3, 7, 29, 40, 49, 52, 54, 55, 67, 81, 83, 111, 118, 126, 142, 157, 159, 166, 169, 208, 209, 210]. Najväčšou výhodou proporcionálnych počítačov je veľká účinnosť merania

i pre mäkké β žiariče (100 % pre ^{14}C a 60 % pre ^3H), čo umožňuje merať organické zlúčeniny označené ^{14}C a ^3H s citlivosťou 10^{-9} až 10^{-10} Ci [84, 86, 144].

Nosný plyn tvorí alebo celú počítaciu náplň, alebo aspoň jej zložku. Najlepšie vyhovuje čistý metán, pri ktorom účinnosť počítacza je výborná, avšak na úkor účinnosti tepelno-vodivostného detektora a celého chromatografického systému [52, 67, 126]. Bežnými nosnými plynmi (vodík, hélium, argón) sa účinnosť počítacza zmenšila. Zlepšenie sa dosiahlo pridávaním metánu do nosného plynu až tesne pred vstupom do počítacza [49, 210]. Pomer obidvoch plynov v zmesi (napríklad hélia a argónu) určuje tvar a dĺžku platô a pracovné napätie. Používajú sa aj rozličné zmesi počítacieho a nosného plynu, napríklad zmes He a CH_4 [210], Ar a CH_4 [7], H_2 a CH_4 [95], He a C_3H_8 [118] a i.

V priebehu práce proporcionálneho počítacza môžu nastať zmeny účinnosti [144], zapríčinené koincidenčnými stratami pri vysokých početnostiach, ako aj zmenou zloženia počítacieho plynu pri prechode jednotlivých frakcií počítaczom. Zmena účinnosti môže nastať aj prechodom látky, ktorá interferuje alebo zabraňuje priebehu počítacieho deja. Tieto rušivé javy sa prejavujú pri zmenách v chemickom zložení pretekajúceho plynu vznikom „negatívneho píku“. Štúdiom vzniku týchto rušivých vplyvov a metódami ich odstránenia sa zaoberali viacerí autori [2, 54, 84, 118, 126, 144].

1.4.3. Scintilačné počítache

Scintilačné počítache sú veľmi vhodnými detektormi na meranie β a γ rádioaktivity. Ak sa scintilátor nemieša s meranými látkami, neprejavuje sa závislosť účinnosti merania od chemického zloženia meraných látok. Rádioaktívny plyn najčastejšie prechádza cez tenkostennú sklenú komôrkku [51, 52] alebo cez tenkostennú sklenú špirálu [76, 175] umiestenú v dutine scintilátora NaI(Tl) . Pri vyšších teplotách sa však vlastnosti scintilátora zhoršia, čo nepríjemne ovplyvňuje prácu fotonásobiča. J. B. Evans a J. E. Willard [51] takto stanovili 10^{-13} g $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ a 10^{-15} g $\text{CH}_3^{80}\text{Br}$. C. Moussebois a G. Duyckaerts [135] analogicky postupovali pri detekcii jódovaných organických zlúčenín označených ^{131}I .

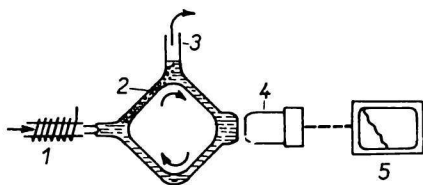
Na meranie mäkkých β žiaričov sa používajú plastické scintilátory, ktoré môžu tvoriť napríklad tenkú kapiláru, ktorou priamo prechádzajú eluované plyny [56]. Kapilára je stočená v tesnú špirálu, ktorá je ponorená do silikónového oleja v osobitnej komôrke, opatrenej reflexnou vrstvou; pri meraní sa prikladá na fotonásobič. Pri špirálovito usporiadanom kapilárnom scintilátore sa v kombinácii so spektrometrom s kvapalným scintilátorom dosiahla pri meraní ^{14}C (maximálna teplota 125°C) účinnosť 60 % [163, 164]. Plastický scintilátor môže tvoriť aj celú meraciu kvetu [68] alebo jej jednu stenu [178].

Vyššia účinnosť (70 % pre ^{14}C a 20 % pre ^3H) sa dosiahla použitím kryštalických scintilátorov (najčastejšie antracénu), impregnovaných silikónovým olejom, v ktorom sa plyny eluované z kolóny rozpustili [60, 95, 96, 97, 98, 100, 101]; (bližšie pozri v odseku 1.1.).

V poslednom čase sa rozširuje použitie kvapalných scintilátorov [42, 43, 45, 47, 48, 128, 149, 150, 151, 152, 157]. Schéma detektora s kvapalným scintilátorom je na obr. 9 [22]. Jednotlivé eluované frakcie vychádzajúce z chromatografickej kolóny prechádzajú cez vyhrievanú kovovú trubicu a potom do chladenej sklenej kvety. Kveta je naplnená kvapalným organickým scintilátorom. Nosný plyn spôsobuje cirkuláciu scintilačnej kvapaliny v sklenom obvode. Eluované plyny sa kondenzujú a rozpúšťajú v studenom roztoku a silná cirkulácia spôsobuje ich dokonalé zmiešanie za niekoľko sekúnd. G. Popjak a spolupracovníci [149, 150, 151, 152] napríklad používali 0,3 % difenyloxazolu v toluéne ako cirkulujúce kvapalnú médium. Pri práci s jedným fotonásobičom zaznamenávali veľký šum. Zlepšenie dosiahli použitím dvoch fotonásobičov v koincidenčnom zapojení. Signály

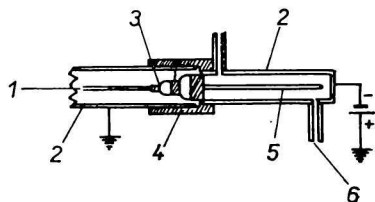
fotonásobičov mohli byť elektronickou časťou spracované tak, že bolo možné merať nezávisle aktivitu ^3H a ^{14}C .

Rozličné druhy scintilátorov (anorganické, organické, kvapalné a pod.) sa používali aj v iných zariadeniach [40, 74, 159, 160, 161, 162, 165].



Obr. 9. Kvapalinový scintilačný systém [22].

1. výstup z chromatografickej kolóny; 2. bublinky plynu; 3. otvorený komín so svetlotesným vekom na únik nosného plynu; 4. fotonásobič; 5. zapisovač.



Obr. 10. Malá prietoková ionizačná komora, citlivá na detekciu ^{14}C a ^3H [154, 203].

1. prívod k elektrometru; 2. mosadzná trubica; 3. izolátor; 4. bakelitová objímka; 5. volfrámová elektróda; 6. mosadz.

1.4.4. Ionizačné komory

Výhodnými detektormi na meranie nízkoenergetického β žiarenia sú ionizačné komory [24, 26, 27, 28, 30, 40, 59, 90, 132, 137, 138, 154, 157, 170, 189, 190, 191, 203, 205, 213]. Prietokovú ionizačnú komoru na meranie rádioaktivity plynov a pár vystupujúcich z chromatografickej kolóny prvýkrát použili K. E. Wilzbach a P. Riesz [154, 203]. Ionizačná komora (obr. 10) mala objem ~ 8 ml, izolátor bol z nylonu a bolo možné s ňou pracovať do 100°C . Jej účinnosť pre ^{14}C bola 20 % a pre trícium 75 %, ak sa použil dusík ako nosný plyn. Bolo možné ňou detegovať $4 \cdot 10^{-9}$ Ci ^3H . Túto ionizačnú komoru zdokonalili F. Cacace a spolupracovníci [26, 27, 30]. Komora o objeme 100 ml bola z nehrdzavejúcej ocele a cez vibračný elektrometer sa pripájala k zapisovaču [28]. Citlivosť pre ^3H bola $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ Ci.

Jednotlivé typy ionizačných komôr sa líšia v detailoch, predovšetkým v kvalite použitého izolátora. Ionizačná komora sa obvykle zabudováva do termostatu chromatografu. Pracovná teplota je určená predovšetkým kvalitou izolátora. Nízko teplotné komory, pri ktorých sa ako izolátor najčastejšie používa nylon, pracujú asi do 100°C [90, 154, 189]. Pri vyšších teplotách (do 240°C) sa ako izolátor osvedčil teflon [40, 59, 132, 190, 191] alebo (do 300°C) teflon plnený keramikou [138, 159]. Vysokej pracovnej teplote sa možno vyhnúť zväčšením rozmerov ionizačných komôr [28, 170, 205, 213]. Veľké ionizačné komory majú aj väčšiu účinnosť s ohľadom na minimálnu absorpciu energie v stenách.

Na prácu ionizačných komôr má veľký vplyv použitý zosilňovač. Odporúča sa pracovať s vibračným elektrometrom, ktorým možno dosiahnuť podstatne vyššiu citlivosť než s inými typmi elektrometrov [40, 132, 159].

2. Príklady použitia plynovej rádiochromatografie

Dôležitými časťami zariadenia na plynovú rádiochromatografiu (obr. 1), ktoré určujú možnosti jej uplatnenia v praxi, sú detektor a kolóna. Kombinácia detektorov rádioaktivity s hmotnostnými detektormi umožňuje analýzu aktívnych a neaktívnych zložiek prí-

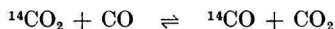
tomných vo vzorke a účinnosť kolóny zasa umožňuje separáciu zlúčenín s veľmi blízkymi bodmi varu, t. j. i takých, ktorých molekula sa líši iba izotopovým zložením. Roku 1955 R. J. Kokes, H. Tobin a P. H. Emmett [106] použili prietokový GM počítač na detekciu rádioaktívnych uhlovodíkov vzniknutých katalytickou reakciou. O rok neskôršie J. B. Evans a J. E. Willard [51] na identifikáciu viac než 20 rozličných rádioaktívnych zlúčenín, vznikajúcich neutrónovou aktiváciou *n*-propylbromidu, použili scintilačný detektor a r. 1957 K. E. Wilzbach a P. Riesz [203] demonštrovali merateľné rozdiely medzi elučnými objemami cyklohexánu-H a cyklohexánu-³H.

V ďalšom uvedieme príklady použitia plynovej rádiochromatografie podľa údajov doteraz uverejnených v literatúre.

2.1. Analýza permanentných plynov

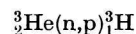
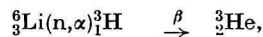
Z permanentných plynov sa plynová rádiochromatografia použila na separáciu a identifikáciu molekúl vodíka s rôznym izotopovým zložením: H₂, HD, HT, D₂, DT a T₂ [6, 63]. Efektívne metódy sú založené na adsorpcii na tuhých nosičoch, ako je Al₂O₃, Al₂O₃ + Fe₂O₃, Al₂O₃ + Cr₂O₃, molekulové sitá a silikagél [31, 32, 33]. Ťažkosti súvisiace s oddelením HT a DT sa odstránili pridaním malého množstva H₂ do He ako nosného plynu [62].

Štúdium izotopovej výmennej reakcie



umožnila plynová rádiochromatografia za použitia scintilačného počítača a kolóny plnenej silikagélom [35].

Plyny vzniknuté ožarovaním berylia rýchlymi neutrónmi pri reakciách



identifikovali sa pomocou plynovej rádiochromatografie [78]. Na analýzu aktívnych a neaktívnych plynov sa použila aj metóda frontálnej plynovej chromatografie [90].

Plynová rádiochromatografia sa používa na oddelenie a stanovenie rádioaktívnych aerogénov, napríklad rádioaktívneho kryptónu a xenónu [64, 65, 105, 140, 141].

2.2. Separácia a analýza umelých rádionuklidov

Separáciu a stanovenie umelých rádionuklidov vznikajúcich aktiváciou neutrónmi alebo nabitými časticami a štúdium produktov jadrových reakcií možno výhodne uskutočňovať pomocou plynovej rádiochromatografie. Takto sa oddeľovali a študovali napríklad rádionuklidy ⁸⁰Br, ⁸²Br, ³⁸Cl, ¹²⁸I, vytvorené reakciou (n,γ) [51, 72, 73, 76, 169], trícium, vytvorené jadrovými reakciami ³He(n,p)³H a ⁶Li(n,α)³H [50, 116, 117, 119, 155, 156, 158], ¹⁴C, vzniknutý jadrovou reakciou ¹⁴N(n,p)¹⁴C [207, 212], a rozdelenie ¹³N, produkovaného jadrovou reakciou ¹²C(d,n)¹³N v organických zlúčeninách [108]. Rádionuklidy s vysokým bodom varu sa takisto rozdeľovali a analyzovali pomocou plynovej rádiochromatografie, napríklad ¹³¹I, vzniknutý z kyseliny telúrovej [181], a ³²P, vzniknutý zo síry [183] neutrónovou aktiváciou.

Veľmi významný analytický postup je založený na spojení plynovej chromatografie a neutrónovej aktivačnej analýzy. Chromatografická separácia po aktivácii [214] má mnohé výhody pre aktivačnú analýzu. Tieto výhody sa ešte zväčšujú pri využití krátko-žijúcich rádionuklidov [215].

2.3. Príprava a analýza označených zlúčenín

Rozsiahla je aplikácia plynovej rádiochromatografie pri analýze uhľovodíkov označených ^3H a ^{14}C [15, 21, 26, 39, 118, 210]. Ako príklad môže slúžiť oddelenie metánov: CH_4 , CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3 , CD_4 , CH_3T , CH_2T_2 , CHT_3 a CT_4 [57], buténov: *cis*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, *cis*- $\text{CH}_2\text{TCH}=\text{CH}_3$, *cis*- $\text{CH}_3\text{CT}=\text{CHCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CHTCH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHT}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CT}=\text{CH}_2$ a propénov [122] s rôznym izotopovým zložením. Plynová rádiochromatografia sa ďalej použila na analýzu produktov reakcie trícia s etánom v elektrickom výboji [127], na analýzu produktov depolymerizácie polystyrénu v prítomnosti trícia [213] a na stanovenie ^{14}C a ^{11}C označených alifatických uhľovodíkov a aminov [174].

Z aromatických označených uhľovodíkov sa plynová rádiochromatografia použila na analýzu benzénu a toluénu označeného ^{14}C [124, 131, 170], pri štúdiu distribúcie atómov trícia v označenom toluéne [1, 2] a pri analýze ^3H označených aromatických nitrozlučenín a halogénzlúčenín [3].

Pri príprave trícium označených organických zlúčenín veľký význam má nešpecifické značkovanie aktivovanými výmennými reakciami Wilzbachovou metódou [204]. Pri tejto metóde sa organická látka uvedie do styku s plynným trícium o veľkej aktivite. Účinkom žiarenia sa zlúčenina ionizuje a nastáva i čiastočná rádiolýza na radikály a atómy (ióny). Izotopovou výmenou s týmito atómami a rekombináciou dochádza k začleneniu rádionuklidu do molekuly. Získanú označenú zlúčeninu treba očistiť od produktov rádiolýzy a zbaviť labilne viazaných atómov trícia. V tejto súvislosti sa plynová rádiochromatografia často použila na separáciu, čistenie a štúdium produktov tríciovania organických zlúčenín [10, 26, 48, 58, 153, 154, 197, 203, 204, 211].

Kolóna na plynovú chromatografiu sa môže použiť aj na prípravu označených anorganických [180, 182] a organických [167] zlúčenín. Pri chromatografovaní označených zlúčenín môže nastať kontaminácia kolóny rádioaktívnymi nuklidmi. Z tohto dôvodu sa napríklad na meranie kontaminácie náplne kolóny trícium vypracovala citlivá metóda [187].

Plynová rádiochromatografia sa často používa na kontrolu čistoty označených zlúčenín a na sledovanie priebehu ich syntézy, napríklad *p*-cyménu [69], kyseliny linolovej [168] a iných organických kyselín [13, 104, 176].

Kombinácia izotopovej zriedovacej metódy s preparatívnou plynovou chromatografiou umožnila analýzu komplexných zmesí, čo sa využilo napríklad pri štúdiu vzájomného zastúpenia izomérov vznikajúcich nitráciou kyseliny benzoovej [9] a chloráciou benzénu [25].

2.4. Chémia horúcich atómov

Termínom „horúce atómy“ sa označujú atómy bezprostredne po uskutočnení jadrovej reakcie, ktoré v tomto štádiu vykazujú určité zvláštne vlastnosti. Po jadrovej reakcii majú atómy mimoriadne veľkú rýchlosť v dôsledku odrazu atómového jadra pri emisii častice. Odrazová energia horúcich atómov spôsobuje, že sa dostávajú z pôvodných väzieb a rádioaktívna zložka sa objavuje v inej chemickej forme než pôvodná molekula. V týchto prípadoch sa časť aktivity zadrží v organickej fáze (tzv. retencia) a zvyšok sa

objaví v novej anorganickej väzbe. Plynovou chromatografiou sa môžu oddeliť produkty vzniknuté týmto rozdelením aktivity.

Pomocou plynovej rádiochromatografie sa separovali produkty reakcie plyných alkánov [67, 194], ďalej *trans*-buténu-2, *cis*-buténu-2, izobutylénu, propylénu, propánu [119] a cyklobutánu [120] s horúcimi atómami trícia, ktoré vznikajú pri jadrových reakciách $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$ a $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$. Študoval sa aj vplyv odrazovej energie pri β rozpade ^{14}C v $(\text{Me-}^{14}\text{C})\text{toluén}$ a v $(\alpha\text{-}^{14}\text{C})\text{etylbenzén}$ [131]. Z reakcií horúcich atómov trícia sa plynová rádiochromatografia použila aj pri štúdiu izotopových efektov metylfluoridov a metyl- d_3 fluoridov [93, 121, 123]. S metylechloridom napríklad horúce atómy trícia reagujú za vzniku produktov HT, CH_2TCl a CH_3T [184].

Niektorí autori sa zaoberali chémiou atómov ^{80}Br a ^{82}Br , ktoré vznikli neutrónovou aktiváciou brómovaných uhľovodíkov [51, 52, 66, 73, 169].

Jednou z najobťažnejších operácií v chémii horúcich atómov je identifikácia označených zlúčenín, ktoré obsahujú krátkožijúce rádionuklidy. Často doba potrebná na prečistovanie a identifikáciu klasickými spôsobmi je omnoho dlhšia než doba polovičného rozpadu rádionuklidu. Z krátkožijúcich rádionuklidov sa plynová rádiochromatografia použila napríklad pri stanovení distribúcie aktivity ^{13}N [108]. Pre zlúčeniny označené krátkožijúcimi rádionuklidmi bolo vyvinuté zariadenie na automatickú plynovú rádiochromatografiu [173].

2.5. Sledovanie priebehu chemických reakcií

Metódy plynovej rádiochromatografie sa často používajú na sledovanie priebehu katalytických reakcií pri krakovaní uhľovodíkov [77, 106, 195], ďalej pri štúdiu procesov hydrogenácie [44] a mechanizmu aromatizácie [36]. Napríklad pri tvorbe arómatov sa zisťoval vplyv etylénu, propylénu, propánu, penténu-1, *n*-heptánu, *n*-dekánu, benzénu a toluénu pomocou označených zlúčenín a sledovala sa distribúcia rádioaktivity v konečných produktoch [195]. Pomocou plynovej rádiochromatografie sa ďalej sledovala syntéza uhľovodíkov označených ^{14}C [155] a vysokoteplotná oxidácia propylénu [198].

Plynová rádiochromatografia sa uplatnila pri štúdiu mnohých výmenných reakcií, napríklad pri výmene jódu medzi CH_3I a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ [130], pri výmene uhlíka medzi etánom a etylamínom [113] a i.

2.6. Použitie plynovej rádiochromatografie v biochémií

Rozsiahla je aplikácia plynovej rádiochromatografie v biochémií, napríklad pri štúdiu biosyntézy, pri zisťovaní jej medziproduktov a sledovaní metabolitov. Štúdium sa uskutočňuje inkubáciou primárnej označenej zlúčeniny alebo aj zmesi zlúčenín tkanivom, enzymatickou cestou alebo priamym injektovaním do živého organizmu. Po určitých časových intervaloch sa tkanivo, zmes enzýmov alebo orgán extrahujú a po chemickej úprave (za účelom izolácie sledovanej skupiny zlúčenín) sa alikvotné prečistené podiely podrobia analýze plynovou rádiochromatografiou. Napríklad sa sledovala biosyntéza nenасыtených mastných kyselín [107], vplyv inzulinu na biosyntézu individuálnych mastných kyselín [14], biosyntéza cholesterolu [148] a derivátov alylkoholu [147]. Mnoho štúdií sa zaoberá inkorporáciou označených zlúčenín živým organizmom, napríklad mastných kyselín a aminokyselín v organizme kráv [114, 115, 196], ^{14}C -acetátu v mozgu

[16] a pečeni kryš [53], kyseliny ^{14}C -linolénovej v tkanive rýb [103] a inkorporáciou ^{14}C -acetátu makrofágmi in vitro [38].

Technika plynovej rádiochromатографии je vhodná na súčasné štúdium relatívnej rýchlosti metabolizovania viacerých zlúčenín. Napríklad pri štúdiu absorpcie sa masné kyseliny môžu v označenej forme aplikovať v zmesi, pričom sa sleduje distribúcia rádioaktivity v lipidoch, fosfolipidoch, triglyceridoch a pod., čo má veľký význam pri štúdiu mechanizmu utilizácie masných kyselín [18, 19, 97, 99, 125, 199].

Metódami plynovej радиоchromатографии sa stanovili metabolity histamínu [186], androstendiónu [188] a študovala sa enzymatická konverzia nasýtených masných kyselín na nenасытенé kyseliny a hydroxyderiváty [37].

Пlynová радиоchromатография sa použila pri príprave označených masných kyselín rozličnými metódami a na identifikáciu a analýzu produktov syntézy [61, 92, 134, 139, 177, 185]. Individuálne označené masné kyseliny sa pripravujú preparatívnu plynovou chromatografiou [17].

Пlynová радиоchromатография masných kyselín sa študovala aj z hľadiska merania nízkych aktivít [96, 133, 205], izotopovej frakcionácie [172] a kontaminácie [145] počas chromatografovania. Výsledky kvantitatívnej plynovej радиоchromатографии masných kyselín sa overili porovnaním teoretických a meraných merných aktivít [20].

Пlynová радиоchromатография sa využila aj na separáciu a analýzu označených steroidov a príbuzných zlúčenín [97, 102, 138, 148, 171, 172, 188].

V práci uvedené aplikácie plynovej радиоchromатографии však nevyčerpávajú možnosti tejto metódy. Dá sa očakávať, že v budúcnosti dôjde k ešte širšiemu uplatneniu tejto významnej modernej rozdeľovacej metódy.

ГАЗОВАЯ РАДИОХРОМАТОГРАФИЯ

Ю. Тэльдеши, Я. Гривняк

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Лаборатория химии Естественного факультета Университета им. Коменского,
Братислава

В обзорной статье описывается метод и практическое применение газовой радиохроматографии. В первой части рассматриваются методы газовой радиохроматографии с точки зрения способа измерения радиоактивности (прерывный анализ, непрерывный анализ, метод сжигания), а также применяемые детекторы излучения (счетчики Гейгера—Мюллера, пропорциональные счетчики, сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры). Тип используемого детектора радиоактивности определяется видом и энергией измеряемого излучения и рабочими условиями анализа (газ-носитель, химический состав разделяемой смеси и т. д.). Каждый детектор радиоактивности подходит только для определенной группы меченых соединений или же радионуклидов. Во второй части статьи приводятся примеры применения газовой радиохроматографии: анализ перманентных газов, разделение и анализ искусственных радионуклидов, получение и анализ меченых соединений, применения в области горячих атомов, наблюдение за ходом химических реакций и применение газовой радиохроматографии в биохимии.

Перевела Т. Диллингс-ерова

GAS RADIOCHROMATOGRAPHY

J. Tölgyessy, J. Hrivňák

Department of Radiochemistry and Radiation Chemistry, Slovak Technical University,
BratislavaLaboratory of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,
Bratislava

In this review methods and practical use of gas radiochromatography are surveyed. In the first part radiochromatographic methods from the viewpoint of radioactivity measurement (discontinuous analysis, continuous analysis, combustion method) and of the radiation detectors used (GM-counters, proportional counters, scintillation counters, ionization chambers) are described. The type of detector used is given by type and energy of radiation, as well as by working conditions of analysis (carrier gas, chemical composition of separated mixture etc.). Each radioactivity detector is suitable for certain group of labeled compounds and radionuclides only.

The second part of the paper deals with practical examples of use of gas radiochromatography: analysis of permanent gases, separation and analysis of artificial radionuclides, preparation and analysis of labeled compounds, applications from the field of hot-atom chemistry, investigation of the course of chemical reactions and the use of gas radiochromatography in biochemistry.

Translated by V. Farkaš

LITERATÚRA

1. Ache H. J., Herr W., Thiemann A., *Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences*. IAEA, Vienna 1961, Rep. TTS/10.
2. Ache H. J., Herr W., Thiemann A., *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vol. 2, 111. IAEA, Vienna 1961.
3. Ache H. J., Thiemann A., Herr W., *Z. anal. Chem.* **181**, 551 (1961).
4. Adloff J. P., *J. Chromatogr.* **6**, 373 (1961).
5. Adloff J. P., *Chromatogr. Revs.* **4**, 19 (1962).
6. Akhtar S., Smith H. A., *Chem. Revs.* **64**, 261 (1964).
7. Aleksandrov A. J., Janovskij M. I., *Kinetika i kataliz* **2**, 794 (1961).
8. Aliprandi B., Cacace F., *Gaz. chim. ital.* **89**, 2268 (1959).
9. Aliprandi B., Cacace F., Ciranni G., *Anal. Chem.* **36**, 2445 (1964).
10. Aliprandi B., Cacace F., Cieri L., *Ricerca sci.* **30**, 90 (1960).
11. Bayer E., *Gas Chromatographie*. Springer, Berlin 1959.
12. Behrendt S. T., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **20**, 367 (1959).
13. Beneš J., Dobiášová M., Vereš K., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 3178 (1964).
14. Benjamin W., Gellhorn A., *J. Biol. Chem.* **239**, 64 (1964).
15. Berezkin V. G., Polak L. S., *Kinetika i Kataliz* **2**, 285 (1961).
16. Bernhard K., Hany A., Hausheer L., Pedersen W., *Helv. Chim. Acta* **45**, 1786 (1962).
17. Bezar J., Boucrot P., Clement G., *J. Chromatogr.* **14**, 368 (1964).
18. Blomstrand R., Dahlback O., *Acta Soc. Med. Upsaliensis* **64**, 177 (1959).
19. Blomstrand R., Gürtler J., Werner B., *Acta Chem. Scand.* **18**, 1019 (1964).
20. Blomstrand R., Gürtler J., *Acta Chem. Scand.* **19**, 249 (1965).

21. Blyholder G., *Anal. Chem.* **32**, 572 (1960).
22. Cacace F., *Nucleonics* **19**, No. 5, 45 (1964).
23. Cacace F., Cipollini R., Perez G., *Anal. Chem.* **35**, 1348 (1963).
24. Cacace F., Cipollini R., Perez G., *Science* **132**, 1253 (1960).
25. Cacace F., Ciranni G., *6th Int. Symp. on Gas-Chromatography*, Rome 1966.
26. Cacace F., Guarino A., *Nature* **186**, 632 (1960).
27. Cacace F., Guarino A., Inam-Ul-Haq, *Ann. chim. (Rome)* **50**, 915 (1960).
28. Cacace F., Inam-Ul-Haq, *Science* **131**, 732 (1960).
29. Cacace F., Inam-Ul-Haq, *Science* **131**, 150 (1960).
30. Cacace F., Inam-Ul-Haq, *Ricerca sci.* **30**, 501 (1960).
31. Carter E. H., *Dissert. Abstr.* **23**, 1202 (1962).
32. Carter E. H., Smith H. A., *J. Phys. Chem.* **67**, 1512 (1963).
33. Carter E. H., Smith H. A., *J. Phys. Chem.* **67**, 535 (1963).
34. *Chromatography and Radioactivity Analysis*. Bulletin 301, Cary Instruments, Applied Physics Corp., 2727 South Peck Rd., Monrovia, Calif.
35. Cluley H. J., Konrath J. H., *Analyst* **88**, 761 (1963).
36. Csicsery S. M., Pines H., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3939 (1962).
37. Davidoff F., Korn E., *J. Biol. Chem.* **239**, 2496 (1964).
38. Day A. J., Fidge N. H., Wilkinson G. K., *Biochim. Biophys. Acta* **84**, 149 (1964).
39. Diehn B., Wolf A. P., Rowland F. S., *Z. anal. Chem.* **204**, 112 (1964).
40. Dobbs H. E., *J. Chromatogr.* **5**, 32 (1961).
41. Drawert F., Bachmann O., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2**, 540 (1963).
42. Drawert F., Bachmann O., *Angew. Chem.* **75**, 717 (1963).
43. Drawert F., Rapp A., Ziegler A., Bachmann O., Steffan H., *Chem. Ing. Tech.* **35**, 853 (1963).
44. Drawert F., Rapp A., Ullemeyer H., *Chem. Ztg.* **88**, 379 (1964).
45. Dutton H. J., *Advances in Tracer Methodology*, No. 1, 147 (1963).
46. Dutton H. J., Nyström R. F., *Symposium on Advances in Tracer Applications of Tritium*, 8 (New England Nuclear Corp.), New York, October 1958.
47. Dutton H. J., Nyström R., *Advances in Tracer Methodology*, No. 1, 18 (1963).
48. Dutton H. J., Jones E. P., Mason L. H., Nyström R. F., *Chem. Ind. (London)* **36**, 1176 (1958).
49. El-Sayed M., Wolfgang R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3286 (1957).
50. Estrup P. J., Wolfgang R., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2661 (1960).
51. Evans J. B., Willard J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2908 (1956).
52. Evans J. B., Quinlan J. E., Willard J. E., *Ind. Eng. Chem.* **50**, 192 (1958).
53. Evans J. B., Norcia L. N., *J. Lipid. Res.* **5**, 395 (1964).
54. Firsova L. P., Barakat M. F., *Radiochimija* **4**, 740 (1962).
55. Frederickson D. S., Ono C. D., *Lab. Clin. Med.* **51**, 147 (1958).
56. Funt B. L., Hetherington A., *Science* **129**, 1429 (1959).
57. Gant P. L., Yang K., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5063 (1964).
58. Gant P. L., Yang K., *J. Chem. Phys.* **32**, 1757 (1960).
59. Gaziev G. A., Janovskij M. I., *Problemy kinetiki i kataliza* **9**, 465 (1958).
60. Gelhorn A., Benjamin W., Wagner M., *J. Lipid. Res.* **3**, 314 (1962).
61. Gellerman J. L., Schlenk H., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **40**, 9814 (1963).
62. Gersh M. E., *Anal. Chem.* **37**, 1786 (1965).
63. Glueckauf E., *J. Chim. Phys.* **60**, 73 (1963).
64. Glueckauf E., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **72**, 562 (1959).
65. Glueckauf E., *Gas Chromatography*. Amsterdam Symposium, May 1958.

66. Gordus A. A., Willard J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4609 (1957).
67. Gordus A. A., Sauer M. C., Willard J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3284 (1957).
68. Grandy G. L., Koch R. C., *Rev. Sci. Instr.* **31**, 786 (1960).
69. Guermont J. P., Pichat L., *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 580.
70. Hajra A. K., Radin N. S., *J. Lipid. Res.* **3**, 131 (1962).
71. Hallmann M., *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vol. **1**, 195. IAEA, Vienna 1961.
72. Harbottle G., *Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Copenhagen, 6.—17. Sept. 1960, RICC/290.
73. Harris W. E., *Can. J. Chem.* **39**, 121 (1961).
74. Harris W. E., *Symposium on Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Prague, October 1960, Pap. CENT/34.
75. Hawke J. C., Stumpf P. K., *Nucleus*, No. 18, 1—11, February 1965.
76. Herr W., Schmidt-Bleek F., Stöcklin G., *Z. anal. Chem.* **170**, 301 (1959).
77. Hightower J. W., Emmett P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 939 (1965).
78. Hillen L. W., Thackray M., *J. Chromatogr.* **10**, 309 (1963).
79. Hudson P. S., Solomon P. W., Doss R. C., *IDO Report*, 16869. Org. Reactor Technology, Final Progress Report 1962-31 (1963).
80. Iddings F. A., Wade J. T., *J. Gas Chromatogr.* **1**, 31 (1963).
81. Ikeda S., Shinya H., *Radioisotopes (Tokyo)* **9**, 231 (1960).
82. Iyer R. M., Martin G. R., *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vol. **1**, 281. IAEA, Vienna 1961.
83. James A. T., *International Symposium on Advances in Gas Chromatography*. Houston, Tex., January 21—24, 1963.
84. James A. T., Martin A. J. P., *Analyst* **77**, 915 (1952).
85. James A. T., Martin A. J. P., *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).
86. James A. T., Piper E. A., *Anal. Chem.* **35**, 515 (1963).
87. James A. T., Piper A. E., *J. Chromatogr.* **5**, 265 (1961).
88. Janák J., *Chem. listy* **47**, 464 (1953).
89. Janák J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **18**, 798 (1953).
90. Janovskij M. I., Gaziev G. A., *Doklady Akad. nauk SSSR* **120**, 812 (1958).
91. Janovskij M. I. a spol., *Doklady Akad. nauk SSSR* **121**, 537 (1958).
92. Jones E. P., Mason L. H., Dutton H. J., Nystrom R. F., *J. Org. Chem.* **25**, 1413 (1960).
93. Jurgeleit H. C., Wolfgang R., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1057 (1963).
94. Karmen A., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **47**, 15 (1964).
95. Karmen A., *Packard Technical Bulletin*, No. 14, June 1965.
96. Karmen A., Tritch H. R., *Nature* **186**, 150 (1960).
97. Karmen A., Giuffrida L. E., Bowman R. L., *J. Lipid. Res.* **3**, 44 (1962).
98. Karmen A., Giuffrida L. E., Tritch H. R., *137th Meeting of the American Chemical Society*, 31. Cleveland, Ohio, April 5—14, 1960.
99. Karmen A., Whyte M., Goodman D. S., *J. Lipid. Res.* **4**, 312 (1963).
100. Karmen A., McCaffrey I., Winkelman J. W., Bowman R. L., *Anal. Chem.* **35**, 536 (1963).
101. Karmen A., McCaffrey I., Bowman R. L., *J. Lipid. Res.* **3**, 372 (1962).
102. Karmen A., McCaffrey I., Kliman B., *Anal. Biochem.* **6**, 31 (1963).
103. Kayama, Mitsu, Tsuchiko, Nevenzel, Fulco, Armand, Mead, *J. Am. Oil. Chemists' Soc.* **40**, 499 (1963).
104. Klenk E., Pfluger H., *Z. Physiol. Chem.* **336**, 20 (1963).

105. Koch R. C., Grandy G. L., *Anal. Chem.* **33**, 43 (1961).
106. Kokes R. J., Tobin H., Emmett P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5860 (1955).
107. Korn E. D., *J. Biol. Chem.* **239**, 396 (1964).
108. Koski W. S., Schmied H., Perkins W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4766 (1960).
109. Koski W. S., Schmied H., Perkins W. C., *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vol. 2, 217. IAEA, Vienna 1961.
110. Kritz W. R., *TID-7606*, 268 (1960).
111. Kumer J. T., *Nucleonics* **3**, 27 (1948).
112. Laboratorium prof. Dr. Berthold, Wildbad, Firemná literatúra F 212/59.
113. Lamprey P. S., *Dissert. Abstr.* **22**, 95 (1961).
114. Lauryssens M., Verbeke R., Peeters G., *Radioisotopes Sci. Research*, Proc. Intern. Conf., Paris 1957 (Publ. **3**, 155, 1958).
115. Lauryssens M., Verbeke R., Peeters G., Donck A., *Biochem. J.* **73**, 71 (1959).
116. Leaver D., Quillan A. H., Miller W., Enrich H. W. W., *J. Chem. Soc.* **1962**, 3331.
117. Lee J. K., Musgrave B., Rowland F. S., *Can. J. Chem.* **38**, 1756 (1960).
118. Lee J. K., Lee E. K. C., Musgrave B., Tang Y. N., Root J. W., Rowland F. S., *Anal. Chem.* **34**, 741 (1962).
119. Lee J. K., Musgrave B., Rowland F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3545 (1960).
120. Lee E. K. C., Rowland F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 897 (1963).
121. Lee E. K. C., Rowland F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2907 (1963).
122. Lee E. K. C., Rowland F. S., *Anal. Chem.* **36**, 2181 (1964).
123. Lee E. K. C., Miller G., Rowland F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 190 (1965).
124. Lemmon R. M., Mazzetti F., Reynolds F. L., Calvin M., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6414 (1956).
125. Lewis G. M., Mead J. F., *J. Biol. Chem.* **239**, 77 (1964).
126. Lieser K. H., Elias H., Sorg F., *Z. anal. Chem.* **191**, 104 (1962).
127. Louvale B., Teller G., Adloff J. P., *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 2606.
128. Lowe A. E., Moore D., *Nature* **182**, 133 (1958).
129. Lukáč S., *Jaderná energie* **12**, 130 (1966).
130. Machiroux R., *J. Chromatogr.* **22**, 234 (1966).
131. Manning P. G., Monk C. B., *J. Chem. Soc.* **1962**, 2573.
132. Mason L. H., Dutton H. J., Bair L. R., *J. Chromatogr.* **2**, 322 (1959).
133. Meinertz H., Dole V. P., *J. Lipid. Res.* **3**, 140 (1962).
134. Mounts T. L., Dutton H. J., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **41**, 537 (1964).
135. Moussebois C., Duyckaerts G., *J. Chromatogr.* **1**, 200 (1958).
136. Napier K. H., Green J. H., *Radiation Biology*, 87. Butterworths, London 1959.
137. Nelson D. C., Paull D. L., *Anal. Chem.* **35**, 1571 (1963).
138. Nelson D. C., Ressler D. C., Hawes R. C., *Anal. Chem.* **35**, 1575 (1963).
139. Nystrom R. F., Mason L. H., Jones E. P., Dutton H. J., *J. Am. Oil. Chemists' Soc.* **36**, 212 (1959).
140. Odell A. L., Packer J. E., White G. R., *Nature* **209**, 72 (1966).
141. Ockender D. W., Tomlinson R. M., *Can. J. Chem.* **40**, 70 (1962).
142. Otto P. Ph. L. S., van Zanten B., *Rec. trav. chim.* **81**, No. 4 (1962).
143. *Packard Instruments for Radioactivity Measurement and Chromatography*. Packard Instrument Co., Inc., Lagrange, Ill (firemná literatúra).
144. Pánek K., Mudra K., *Jaderná energie* **10**, 214 (1964).
145. Pascaud M., *J. Chromatogr.* **10**, 125 (1963).
146. Perschke H., *Nature* **209**, 1021 (1966).
147. Popjak G., *Tetrahedron Letters* **19**, 19 (1959).

148. Popjak G., Cornforth J. W., Cornforth R. H., Ryhage R., Goodman D. S., *J. Biol. Chem.* **237**, 56 (1962).
149. Popjak G., Lowe A. E., Moore D., Brown L., Smith F. A., *J. Lipid. Res.* **1**, 29 (1959).
150. Popjak G., Lowe A. E., Moore D., *J. Lipid. Res.* **3**, 364 (1962).
151. Popjak G., Lowe A. E., Moore D., „Proc. Biochem. Soc.“ in *Biochem. J.* **73**, No. 2, 33 (1959).
152. Popjak G., Lowe A. E., Moore D., *Advances in Tracer Methodology*, 1, 127. Plenum Press, New York.
153. Pratt T. H., Wolfgang R., *Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Copenhagen, 6.—17. Sept. 1960, RICC/172.
154. Riesz P., Wilzbach K. E., *J. Phys. Chem.* **62**, 6 (1958).
155. Roginskij S. Z., Janovskij M. I., Žabrova G. M., Vinogradova O. M., Kadenaci B. M., Markova Z. A., *Doklady Akad. nauk SSSR* **121**, 674 (1958).
156. Rowland F. S., Lee J. K., Musgrave B., White R. M., *Symposium on Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Prague, October 1960, Pap. CENT/43.
157. Ryoichi I., Naotake M., Osamu S., *Radioisotopes (Japan)* **10**, 208 (1961).
158. Sauer M. C., Willard J. E., *J. Phys. Chem.* **64**, 359 (1960).
159. Scharpenseel H. W., *Angew. Chem.* **73**, 615 (1961).
160. Scharpenseel H. W., *IAEA- and FAO- Int. Conf. Isotopes in Organic Matter Research*, Brunswick, 375. Pergamon Press, Oxford 1963.
161. Scharpenseel H. W., König E., Menthe E., *Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde* **106**, 134 (1964).
162. Scharpenseel H. W., Krausse R., *Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde* **96**, 11 (1962).
163. Scharpenseel H. W., Menke K. H., *Z. anal. Chem.* **180**, 81 (1961).
164. Scharpenseel H. W., Menke K. H., *Z. anal. Chem.* **182**, 1 (1961).
165. Scharpenseel H. W., Menke K. H., *Tritium in the Phys. and Biol. Sciences*, Vol. **1**, 281. IAEA, Vienna 1962.
166. Schmidt-Bleek F., Rowland F. S., *Anal. Chem.* **36**, 1695 (1964).
167. Schmidt-Bleek F., Stöcklin G., Herr W., *Angew. Chem.* **72**, 778 (1960).
168. Sgoutas D. S., Kummerow F. A., *Biochemistry (U. S. A.)* **3**, 406 (1964).
169. Silbert M. D., Tomlison R. M., *Can. J. Chem.* **39**, 706 (1961).
170. Simpson K. L., Nakayama T. O., Chichester C. O., *J. Chromatogr.* **13**, 354 (1964).
171. Sommerville I. F., Collins W. P., *Steroids*, Suppl. *II*, 223 (1965).
172. Sgoutas D. S., *Nature* **211**, 296 (1966).
173. Statnick R. M., Schmidt-Bleek F., *Z. anal. Chem.* **217**, 321 (1966).
174. Stöcklin G., Cacace F., Wolf A. P., *Z. anal. Chem.* **194**, 406 (1963).
175. Stöcklin G., Schmidt-Bleek F., Herr W., *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vol. **1**, 245. IAEA, Vienna 1961.
176. Stoffel W., *Ann. Chem.* **673**, 26 (1964).
177. Stoffel W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **42**, 583 (1965).
178. Stranks D. R., *J. Sci. Instr.* **33**, 1 (1956).
179. Swell L., *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.* **121**, 1290 (1966).
180. Tadmor J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **23**, 158 (1961).
181. Tadmor J., *Bull. Res. Council Israel*, Sect. **A**, **11**, No. 3, 236 (1962).
182. Tadmor J., *Anal. Chem.* **36**, 1565 (1964).
183. Tadmor J., *J. Gas Chromatogr.* **3**, 121 (1965).
184. Tang, Yi-Noo, Lee, Edward K. C., Rowland F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1280 (1964).
185. Tenny K. S., Gupta S. C., Nystrom R. F., Kummerow F. A., *J. Am. Oil Chemists' Soc.* **40**, No. 5, 172 (1963).

186. Tham R., *J. Chromatogr.* **22**, 245 (1966).
187. Thiemann A., Jansen J., Hickert J., *Z. anal. Chem.* **215**, 244 (1965).
188. Thomas G. H., Forchielli E., Brown-Grant K., *Nature* **202**, 260 (1964).
189. Tolbert B. M., *Advances in Tracer Methodology*, No. 1, 167. Plenum Press, New York 1963.
190. Tolbert B. M., *Symposium on Advances in Tracer Application of Tritium*, 65 (New England Nuclear Corp.), New York, October, 1958.
191. Tolbert B. M., *Bio-Organic Chemistry*, Quarterly Report, 3, UCRL-8457.
192. Tölgyessy J., Šaršínová M., Hais I. M., *Českoslov. farm.* **14**, 9 (1965).
193. Tölgyessy J., *Magsugárzás a kémiai analízisben*, 355. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1965.
194. Urch D., Wolfgang R., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2982 (1961).
195. Van Hook W. A., Emmett P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4410 (1962).
196. Verbeke R., Lauryssens M., Peeters G., James A. T., *Biochem. J.* **73**, 24 (1959).
197. Whisman M. L., Eccleston B. H., *Anal. Chem.* **35**, 1333 (1963).
198. White E. R., Davis H. G., Hammack E. S., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1175 (1965).
199. Whyte M., Karmen A., Goodman D. S., *J. Lipid. Res.* **4**, 322 (1963).
200. Wiesner L., Schmidt-Küster W. J., Schultze G. R., *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Vol. 2, 225. IAEA 1962.
201. Williams F. W., *Diss. Abstr.* **27**, No. 5, 384 (1966).
202. Wilson I. B. J., *J. Lipid. Res.* **3**, 140 (1962).
203. Wilzbach K. E., Riesz P., *Science* **126**, 748 (1957).
204. Wilzbach K. E., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1013 (1957).
205. Winkelman J., Karmen A., *Anal. Chem.* **34**, 1067 (1962).
206. Wolf A. P., *Radioisotopes in Scientific Research*, Vol. 2, 114. Pergamon Press, Oxford 1958.
207. Wolf A. P., *Symposium on Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Prague, October 1960, Pap. CENT/14.
208. Wolfgang R. L., *Advances in Tracer Methodology*, No. 1, 183 (1963).
209. Wolfgang R. L., McKay C. F., *Nucleonics* **16**, No. 10, 69 (1958).
210. Wolfgang R. L., Rowland F. S., *Anal. Chem.* **30**, 903 (1958).
211. Yang K., Gant P. L., *J. Chem. Phys.* **31**, 1589 (1959).
212. Yang J. Y., Wolf A. P., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4486 (1960).
213. Yang J. Y., Ingalls R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3980 (1963).
214. Cram S. P., *Ph. D. Dissertation*. University of Illinois, Urbana, Illinois 1967.
215. Cram S. P., Brownlee J. L., Jr., *Advances in Gas Chromatography* (Ed. A. Zlatkis), 76. Preston Tech. Abstr. Co., Evanston, Illinois 1967.

Do redakcie došlo 19. 4. 1967

Adresa autorov:

Doc. Ing. Juraž Tölgyessy, CSc., Katedra rádiochemie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Ing. Ján Hrivňák, CSc., Laboratórium chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.