



**HAL**  
open science

# ÉTUDE QUANTITATIVE PAR EFFET MÖSSBAUER DE LA RADIOLYSE DU SULFATE FERREUX HEPTAHYDRATE $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

C. Kellershohn, F. Soubirou, Cédric Hubert

► **To cite this version:**

C. Kellershohn, F. Soubirou, Cédric Hubert. ÉTUDE QUANTITATIVE PAR EFFET MÖSSBAUER DE LA RADIOLYSE DU SULFATE FERREUX HEPTAHYDRATE  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C1), pp.C1-73-C1-75. 10.1051/jphyscol:1974123 . jpa-00215498

**HAL Id: jpa-00215498**

**<https://hal.science/jpa-00215498v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## ÉTUDE QUANTITATIVE PAR EFFET MÖSSBAUER DE LA RADIOLYSE DU SULFATE FERREUX HEPTAHYDRATE $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

C. KELLERSHOHN, F. SOUBIROU et C. HUBERT

Laboratoire de Biophysique,  
Faculté de Médecine Necker-Enfants Malades, Paris, France

**Résumé.** — L'irradiation par rayons X d'échantillons polycristallins de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , à l'air libre et à la température ordinaire, entraîne la formation de  $\text{Fe}^{3+}$ , probablement sous la forme d'un hydroxyde ferrique d'après le déplacement chimique et le couplage quadrupolaire fourni par la spectrométrie Mössbauer.

Les échantillons de 10 mg de  $\text{Fe}/\text{cm}^2$  sont irradiés au moyen d'un tube à rayons X sous tension constante de 50 kV et les spectres réalisés à la température ordinaire au moyen d'un spectromètre à accélération constante et d'une source  $^{57}\text{Co-Pd}$ . La variation de la proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction de la dose de radiation est déterminée par comparaison des spectres Mössbauer des échantillons irradiés avec ceux de mélanges étalons de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  et d'un hydroxyde de fer ayant les mêmes paramètres Mössbauer que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  résultant de l'irradiation.

La quantité d'énergie nécessaire à la production d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  à partir d'une molécule de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  est déduite des données expérimentales et comparée à celle nécessaire pour obtenir le même effet sur le sulfate ferreux en solution aqueuse. Quelques incidences des résultats obtenus sont discutées.

**Abstract.** — The irradiation by X-rays of polycrystalline samples of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  in a normal atmosphere and at room temperature leads to the formation of  $\text{Fe}^{3+}$ , probably in the form of ferric hydroxide as deduced from the isomeric shift and the quadrupole splitting.

The samples of 10 mg of  $\text{Fe}/\text{cm}^2$  are irradiated by means of an X-ray tube under constant voltage of 50 kV and the spectra taken at room temperature by a constant acceleration spectrometer equipped with a  $^{57}\text{Co-Pd}$  source. The variation of the proportion of  $\text{Fe}^{3+}$  according to the dose of radiation is determined by comparison of the Mössbauer spectra of the irradiated samples with those of reference mixtures of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  and of an iron hydroxide having the same Mössbauer parameters as the  $\text{Fe}^{3+}$  ion resulting from the irradiation.

The quantity of energy necessary for the production of an  $\text{Fe}^{3+}$  ion from a molecule of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  is deduced from the experimental data and compared with the energy necessary to obtain the same effect on ferrous sulfate in aqueous solution. Some implications of the results obtained are discussed.

La production de fer ferrique au cours de l'irradiation de solutions aqueuses de sulfate ferreux par les radiations ionisantes a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux [1] et est à la base de la méthode de dosimétrie chimique de loin la plus utilisée, depuis son introduction par Fricke et Morse [2] il y a plus de quarante ans. Il semble intéressant par comparaison d'étudier le comportement du sulfate ferreux à l'état solide sous l'action des rayonnements ionisants. Nous avons effectué une telle étude en utilisant la spectrométrie Mössbauer qui, permettant une séparation quantitative et non destructive des fers ferreux et ferrique, nous a paru une méthode de choix.

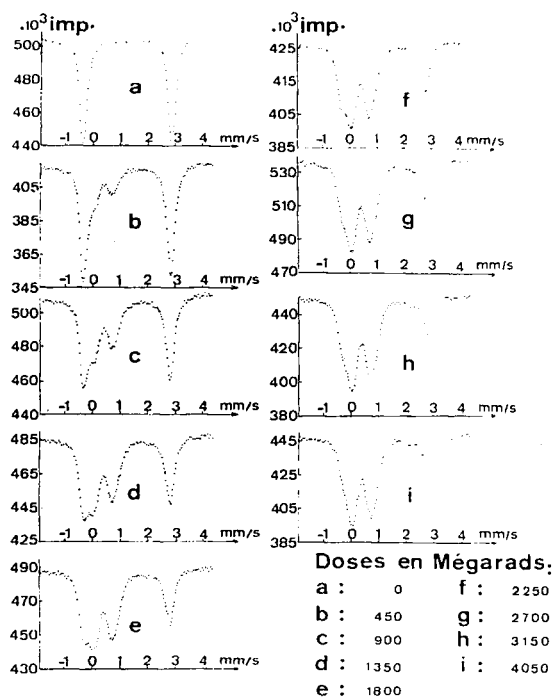
**1. Matériel et méthode.** — Nous avons utilisé du sulfate ferreux heptahydrate  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  Merck pour analyse. Les échantillons circulaires de poudre cristalline de 1,7 cm de diamètre ont une épaisseur de 10 mg de Fe par  $\text{cm}^2$ .

Ils sont irradiés au moyen d'un tube à rayons X à tension constante et à anticathode de tungstène Baltographe CE 50/15 fonctionnant sous 50 kV et 15 mA. Après contrôle au moyen d'un spectromètre Si(Li), nous avons adopté comme répartition spectrale du tube celle proposée par Greening [3] pour la tension et le type d'anticathode utilisés. Connaissant la répartition spectrale, la mesure du débit d'exposition au moyen d'une chambre d'ionisation Victoreen pour basse énergie modèle n° 651 a permis de déterminer pour ce tube une intensité de  $79,4 \times 10^8 \text{ erg} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . A cette intensité correspond pour l'échantillon, situé à  $r = 4,6 \text{ cm}$  du foyer du tube, un débit de dose absorbée de  $dD/dt = 18,75 \text{ Mrd/h}$ . Huit niveaux de doses ont été utilisés correspondant à des temps d'irradiation s'échelonnant de 24 à  $9 \times 24 \text{ h}$ .

Les spectres Mössbauer sont enregistrés à la température du laboratoire au moyen d'un dispositif à accélération constante de Thenard et Victor [4] associé à

un compteur proportionnel Twenty Century PX 13099 et un analyseur multicanaux Inter technique Didac 800. L'échantillon muni d'un diaphragme de plomb de 1 cm de diamètre est situé à la même distance 6 cm du détecteur et d'une source <sup>57</sup>Co-Pd de 5 mCi. La durée d'enregistrement de chaque spectre est de 24 h. Les spectres expérimentaux sont décomposés par la méthode des moindres carrés en courbes lorentziennes au moyen d'un programme d'ordinateur convenable fournissant la largeur et la surface de ces courbes.

**2. Résultats.** — La figure 1 montre les spectres Mössbauer des échantillons obtenus pour le FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O non irradié et les huit niveaux d'irradiation choisis. Le spectre de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O est caractérisé par un déplacement isomérique par rapport au fer  $\delta Fe = 1,25 \pm 0,01$  mm et un dédoublement quadrupolaire  $\Delta = 3,24 \pm 0,02$  mm qui correspondent bien aux valeurs de la littérature. On voit que



Spectres Mössbauer FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O irradié par RX

FIG. 1.

pour des doses absorbées croissantes le doublet caractéristique de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O disparaît progressivement au bénéfice d'un doublet de paramètres  $\delta Fe = 0,41 \pm 0,01$  mm et  $\Delta = 0,70 \pm 0,01$  mm caractéristiques de l'apparition d'une structure ferrique. Ceci confirme le fait déjà connu à partir de l'analyse chimique conventionnelle que la décomposition radiolytique de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O s'accompagne de la production de Fe<sup>3+</sup> [5]. Ce composé ferrique semble insensible à l'action du rayonnement dans le domaine des doses considérées qui s'étend de 0 à 4 000 Mrd.

La figure 2 montre la variation du rapport  $A_2/A_1$  des aires des spectres Mössbauer de Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>

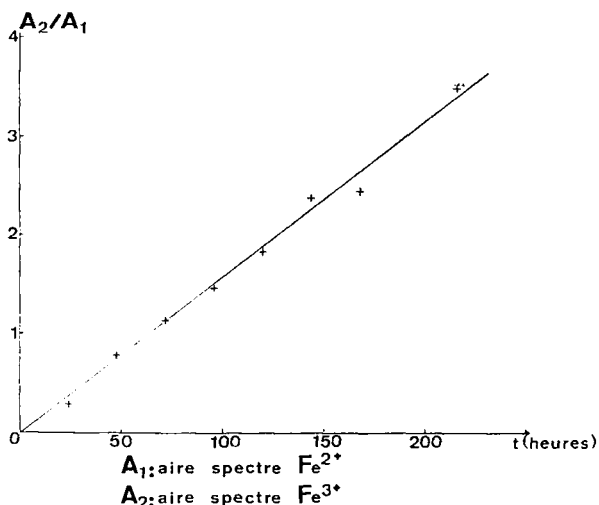


Fig.2, variation du rapport  $A_2/A_1$  des aires correspondant à Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> dans le spectre Mössbauer FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O irradié, en fonction du temps t d'irradiation.

FIG. 2.

en fonction du temps d'irradiation. Cette variation est linéaire. D'autre part, il est admis [6] que pour des absorbeurs dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 mg Fe/cm<sup>2</sup> le rapport des aires est proportionnel au rapport des nombres d'ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> par unité de masse de l'échantillon :  $A_2/A_1 = \beta \cdot [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ . Nous avons vérifié cette linéarité et déterminé le coefficient  $\beta$  en effectuant le spectre Mössbauer d'absorbeurs de 10 mg Fe/cm<sup>2</sup>, constitués par des mélanges en proportions variées de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O et d'oxyde de fer sucré Merck. En effet, nous avons pu montrer que ce dernier composé qui se caractérise par des valeurs  $\delta Fe = 0,34 \pm 0,01$  et  $\Delta = 0,71 \pm 0,01$  permettant de le considérer comme un oxyde  $\beta$ -FeOOH [7], présentait une largeur de raie et un facteur de Lamb-Mössbauer égaux aux erreurs expérimentales près à ceux du composé ferrique résultant de l'irradiation de FeSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O. La valeur trouvée pour  $\beta$  est 1,48.

En posant  $A_2/A_1 = \alpha \beta t$  nous avons

$$[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] = \alpha t$$

et par suite  $[Fe^{2+}]/[Fe] = 1/1 + \alpha t$ , en désignant par [Fe] le nombre total d'atomes de fer par unité de masse de l'échantillon. Cette dernière relation est caractéristique d'une cinétique du 2<sup>e</sup> ordre, telle que :

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = -K \frac{dD}{dt} [Fe^{2+}]^2 \quad \text{avec} \quad \alpha = K[Fe] \frac{dD}{dt}$$

Le rendement initial de la radiolyse en nombre de Fe<sup>3+</sup> par 100 eV absorbé est alors donné par :

$$G_0 = \left[ \frac{d[Fe^{3+}]}{dD} \right]_{t=0} = K[Fe]^2$$

avec

$$K[Fe] = \frac{\alpha}{dD/dt}$$

et  $[Fe] = 6,02 \times 10^{23}/278$  (masse moléculaire de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ ), le débit de dose étant exprimé en  $100 \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$ . La détermination de la pente  $\alpha\beta$  de la droite expérimentale de la figure 2 fournit

$$\alpha = \alpha\beta/\beta = 0,0156/1,48 = 0,0113 \text{ h}^{-1}$$

et  $G_0 = 1,94$  molécule par 100 eV absorbés.

**3. Discussion.** — Nous n'avons pas actuellement d'interprétation du fait que la radiolyse de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  paraît suivre une cinétique du 2<sup>e</sup> ordre. Notons néanmoins à ce sujet que d'après Johnson [5] l'ion ferrique, l'ion sulfite et l'hydrogène constituent les produits de radiolyse de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  et que

stœchiométriquement deux ions ferriques doivent être trouvés pour chaque  $H_2$  et ion sulfite formés.

La valeur de  $G_0 = 1,94$  ion  $Fe^{3+}$  produit par 100 eV absorbés est voisine de celle de 1,8 obtenue par Johnson [5] par analyse chimique conventionnelle. Elle est sensiblement différente de celle de 1,15 que l'on peut déduire de données fournies par Wertheim et Buchanan [8]. On voit qu'elle est respectivement huit fois et quatre fois plus petite que celle de 15,6 et 8,2 correspondant aux solutions de sulfate ferreux aérées et privées d'oxygène classiquement utilisées en dosimétrie chimique [1].

Notons enfin que 4 000 Mrd correspondent à un épuisement de 80 % environ de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ , ce qui permet d'envisager une méthode de mesure des doses très élevées.

### Bibliographie

- [1] FRICKE, H. et HART, E. J., *Radiation Dosimetry*, Vol. II, Instrumentation, edited by F. H. Attix et W. C. Roesch (Academic Press, New York and London) 1966.
- [2] FRICKE, H. et MORSE, S., *Am. J. Roentgenol. Radium Therapy Nucl. Med.* **18** (1927) 430.
- [3] GREENING, J. R., *Topics in Radiation Dosimetry*, Suppl. 1, edited by F. H. Attix (Academic Press, New York and London) 1972.
- [4] THENARD, J. et VICTOR, G., *Nucl. Instr. and Meth.* **93** (1971) 311.
- [5] JOHNSON, E. R., *J. Phys. & Chem. Solids* **78** (1956) 5196.
- [6] YOSHIOKA, T., GOHSHI, Y. et KOHNO, H., *Anal. Chem.* **40** (1960) 603.
- [7] MEISEL, W. et KREYSA, G., *Z. anorg. allg. Chem.* **395** (1973) 31.
- [8] WERTHEIM, G. K., BUCHANAN, D. N. E., *Chem. Phys. Lett.* **3** (1969) 87.