

CHROM. 3697

SÉPARATION PAR ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER DE Ge^{IV}, As^{III}, As^V ET DE Ge^{IV}, ⁷⁷As^{III}, ⁷⁷As^V

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DU RADIOARSENIC PAR LE PEROXYDE D'HYDROGÈNE

M. GENET ET C. FERRADINI

Institut de Physique Nucléaire, Division de Radiochimie, Laboratoire Curie, 11 Rue P. et M. Curie, Paris Ve (France)

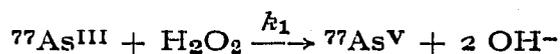
(Reçu le 17 juillet 1968)

SUMMARY

Separation of Ge^{IV}, As^{III}, As^V and ⁷⁷Ge^{IV}, ⁷⁷As^{III}, ⁷⁷As^V by paper electrophoresis. Kinetic study of the oxidation of radioactive arsenic by hydrogen peroxide

A method has been developed for the separation of macro amounts of As⁰, Ge^{IV}, As^{III} and As^V by paper electrophoresis. When using tracer amounts of radioactive products, the solution to be analysed should contain macro quantities of arsenite, otherwise the trace of trivalent radioarsenic will be oxidized during the separation.

The method has been applied to the study of the reaction:



and has enabled us to determine its rate constant at pH 14, which was found to be

$$k_1 = 2.3 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Au cours d'une étude sur les effets physico-chimiques associés aux processus nucléaires¹:



nous avons été amenés à séparer une quantité pondérable d'ions germanates marqués, d'une quantité impondérable de radioarsenic susceptible de se trouver sous forme neutre ou sous forme d'ions trivalents ou pentavalents. On s'est, de plus, proposé de séparer et doser ces différents états de valence du radioarsenic.

SÉPARATION DE Ge^{IV}, As^{III}, As^V

Tout d'abord, nous avons mis au point une méthode d'analyse par électrophorèse sur papier, qui nous permet de séparer en quantités pondérables les différentes espèces qui nous intéressent.

Les solutions à analyser sont Ge^{IV} $0.2 M$, As^{III} $10^{-2} M$ et As^{V} $10^{-2} M$, en milieu KOH $1.4 N$. La préparation de solutions relativement concentrées d'ions germanates à partir de GeO_2 nécessite que le milieu de dissolution soit basique. Il faut noter que la difficulté majeure consiste à séparer Ge^{IV} et As^{III} qui, dans nos conditions de travail, ont un comportement électrophorétique voisin.

La séparation se fait, sur 20 mm^3 de solution, par électrophorèse sur papier dans des cuves Jouan légèrement modifiées (Fig. 1). On utilise des bandes de papier Whatman 3 MM ($39 \times 3 \text{ cm}$) imprégnées d'une solution de potasse $0.05 N$ qui constitue l'électrolyte.

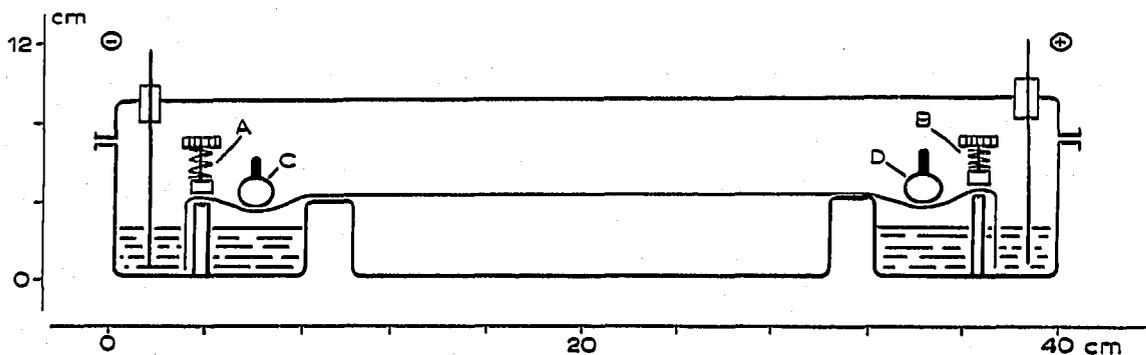


Fig. 1. Cuve employée pour l'électrophorèse sur papier. A et B = ressorts. C et D = contrepoids.

Précisons que pour éviter la carbonatation rapide de cet électrolyte, les solutions sont préparées immédiatement avant chaque séparation. Nous avons dû prendre ces précautions, car la présence de traces de carbonate perturbe fortement la séparation entre les ions germanates et arsénites. On applique pendant une heure une tension continue de 600 V ; dans ces conditions, les vitesses de déplacement des différents ions sont :

Germanate:	$11.5 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$
Arsénite:	$15 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$
Arséniate:	$20 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$

Les positions des ions inactifs sont localisées par des réactifs colorés, la quercétine dans l'alcool pour les germanates (couleur orange) et le nitrate d'argent en solution aqueuse pour les arsénites (couleur jaune) et les arséniates (teinte ocre).

Cette méthode analytique nous permet d'obtenir la séparation de Ge^{IV} , As^{III} , As^{V} . Ces trois formes ioniques sont chargées négativement en milieu basique et elles se trouvent séparées suivant l'ordre indiqué.

ÉTUDE DES ÉTATS DE VALENCE DE L'ARSENIC-77

Cette séparation a été utilisée pour résoudre un problème radiochimique précis. En effet, après irradiation au réacteur nucléaire, GeO_2 referme dans son réseau du radioarsenic provenant de la désintégration β^- à la fois de $^{77\text{m}}\text{Ge}$ et de ^{77}Ge . Il s'agit de déterminer dans quels états de valence se trouve l'arsenic-77. Ceci nous amène, tout d'abord, à préciser les conditions d'obtention et de mesure des différents radioéléments mis en jeu.

Activation au réacteur nucléaire

Par irradiation de GeO₂ au réacteur nucléaire pendant 40 h à un flux $2.2 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, trois des cinq isotopes stables du germanium s'activent (Tableau I).

Dix heures après l'irradiation les seules activités β^- mesurables sont celles de ⁷⁰Ge et ⁷⁷As.

TABLEAU I

Isotope	Pourcentage isotopique	Section efficace isotopique	Processus nucléaires
⁷⁰ Ge	20.55	3.9 b	$^{70}\text{Ge}(n,\gamma)^{71}\text{Ge} \xrightarrow[11 \text{ j}]{\text{C.E.}} ^{71}\text{Ga stable}$
⁷⁴ Ge	36.74	0.25 b	$^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75m}\text{Ge} \xrightarrow[48 \text{ sec}]{\text{T.I.}} ^{75}\text{Ge} \xrightarrow[82 \text{ min}]{\beta^-} ^{75}\text{As stable}$ $^{74}\text{Ge}(n,\gamma)^{75}\text{Ge} \xrightarrow[82 \text{ min}]{\beta^-} ^{75}\text{As stable}$
⁷⁶ Ge	7.67	0.14 b	$^{76}\text{Ge}(n,\gamma)^{77m}\text{Ge}(53 \text{ sec}) \xrightarrow[\sim 75\%]{\beta^-} ^{77}\text{As} \xrightarrow[38.8 \text{ h}]{\beta^-} ^{77}\text{Se stable}$ $\downarrow \xrightarrow[\sim 25\%]{\text{T.I.}}$ $^{76}\text{Ge}(n,\gamma)^{77}\text{Ge} \xrightarrow[11.4 \text{ h}]{\beta^-} ^{77}\text{As} \xrightarrow[38.8 \text{ h}]{\beta^-} ^{77}\text{Se stable}$

Détection et mesure des rayonnements

Afin de connaître avec précision la répartition de l'activité du radioarsenic entre les différentes formes ⁷⁷As⁰, ⁷⁷As^{III} et ⁷⁷As^V, nous avons spécialement adapté un ensemble de détection et de comptage. Nous disposons d'un dérouleur de chromatogramme associé à un détecteur, qui peut être, soit un tube de Geiger-Müller à fenêtre mince (1.8 mg/cm²) soit un cristal d'anthracène monté sur un tube photomultiplicateur. Dans le second cas la chaîne de comptage fonctionne en sélecteur d'amplitude, la position du discriminateur est réglée avec un seuil tel qu'on élimine le comptage des rayons X mous dus à la capture électronique de ⁷¹Ge. La nature du détecteur est choisie en fonction du problème que pose le comptage du chromatogramme. Aussi bien un tube Geiger-Müller qu'un compteur à scintillations, le signal issu du détecteur est traité simultanément par deux intégrateurs; l'un commande l'enregistreur, l'autre l'échelle de comptage par l'intermédiaire d'un relais, qui déclenche l'arrêt-marche de l'échelle lorsque l'activité instantanée est supérieure à une fois et demie le mouvement propre.

Le dépouillement de nos résultats se réalise de la façon suivante: le pourcentage des différentes activités est calculé en faisant le rapport du taux de comptage de chaque pic (proportionnel à la surface du pic), à l'activité totale du radioarsenic contenu sur la bande de papier. Le mouvement propre intégré en coups par centimètre est calculé et soustrait d'après le temps de passage du pic.

Dans la mesure du possible, on s'arrange toujours pour que les activités inst

tanées soient mesurables sur la gamme de sensibilité: 150 impulsions par seconde des intégrateurs, d'une part pour avoir une bonne précision sur le taux de comptage, d'autre part pour que le tube de Geiger-Müller ne décompte pas. Nous avons vérifié que les pourcentages déterminés par les mesures de surfaces de nos pics, au planimètre, et ceux obtenus par les taux de comptage se recoupent à $\pm 1\%$ près. D'une manipulation à l'autre, les résultats sont reproductibles à $\pm 2\%$.

Séparation des espèces actives

Les solutions à analyser sont préparées par dissolution de 20 mg de GeO_2 irradié au réacteur nucléaire dans 1 cm³ de solution KOH 1.4 N, 10^{-2} M en As^{III} et 10^{-2} M en As^{V} . La séparation par électrophorèse sur papier est réalisée dans les mêmes conditions d'analyse que celles définies pour les espèces inactives, mais cette fois la position des ions est repérée par leur radioactivité (Fig. 2) à l'aide de l'appareillage décrit précédemment.

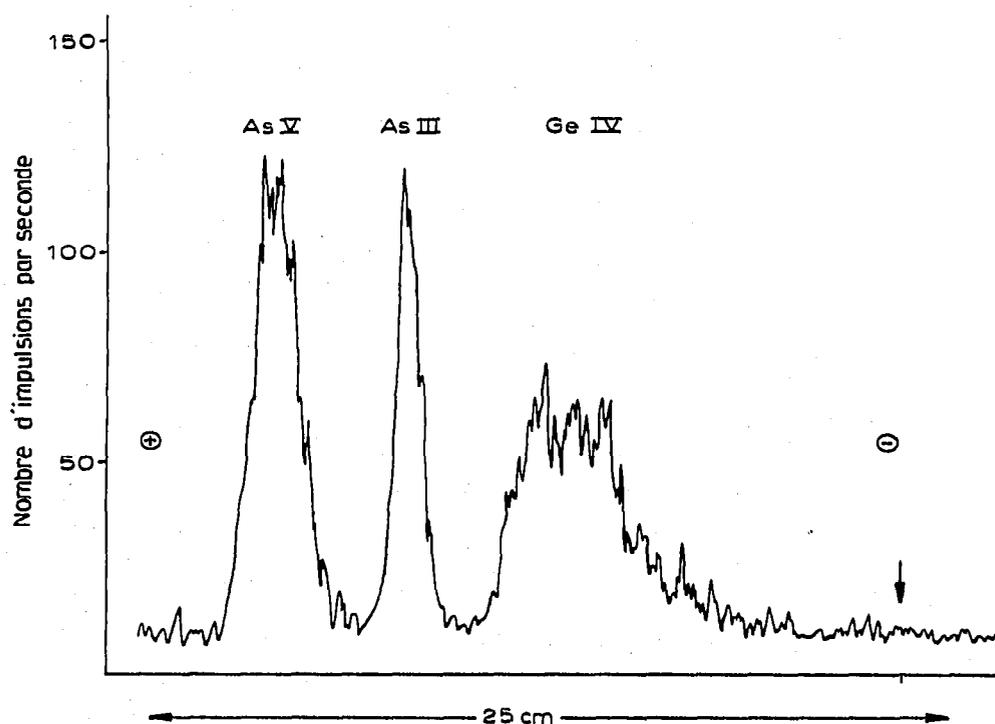


Fig. 2. Enregistrement d'un radiochromatogramme. La flèche indique l'endroit du dépôt des 20 mm³ de solution à analyser.

Ainsi, nous déterminons simultanément le pourcentage relatif de $^{77}\text{As}^{\text{III}}$ et $^{77}\text{As}^{\text{V}}$. Et par exemple, dans les conditions où nous nous sommes placés, c'est-à-dire mise en solution de GeO_2 irradié au réacteur en présence d'entraîneurs de l'arsenic, nous sommes conduits à 85 % $^{77}\text{As}^{\text{III}}$ et 15 % $^{77}\text{As}^{\text{V}}$.

En absence d'entraîneurs (As^{III}) les ions arsénites radioactifs ($^{77}\text{As}^{\text{III}}$) sont entièrement oxydés pendant la séparation. Pour protéger le radioarsenic trivalent contre cette oxydation pendant l'électrophorèse, il faut que la solution à analyser soit au moins 10^{-3} M. en arsénite (nous avons vérifié qu'une concentration de

10⁻⁴ M en arsénite est insuffisante pour empêcher l'oxydation spontanée de ⁷⁷As^{III}). Toutes nos séparations sont donc effectuées en amenant juste avant l'électrophorèse les solutions à une concentration d'environ 3·10⁻² M en As^{III}. Pour le radioarsenic pentavalent, la présence ou l'absence d'entraîneurs dans la solution à analyser ne modifie pas de façon importante sa position sur le chromatogramme. De plus, nous avons vérifié, avec du radioarsenic élémentaire obtenu par réduction cathodique en milieu acide des ions arsénieux radioactifs, que l'espèce As⁰ ne migre pas ou migre peu.

APPLICATION À L'ÉTUDE DE LA RÉACTION ⁷⁷As^{III} + H₂O₂

Les limites de validité de la méthode analytique étant précisées à l'échelle des indicateurs, nous avons entrepris de déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction:



en milieu alcalin.

L'oxyde de germanium utilisé pour préparer les solutions de radioarsenic trivalent sans entraîneurs est recuit, après son irradiation au réacteur nucléaire, pendant 1 h à 750°, avant d'être dissous. Ces précautions sont prises de façon à éliminer le rôle joué par les défauts au moment de la mise en solution de l'oxyde irradié².

Le peroxyde d'hydrogène est préparé synthétiquement par irradiation aux rayons γ du radiocobalt, de solution aérée d'eau tridistillée pendant 20 ou 40 h à un débit de dose de 10¹⁰ eV·cm⁻³·h⁻¹.

Nous avons ainsi suivi l'oxydation d'ions radioarsenic trivalents en solution alcaline KOH 1.4 N, à 20°, par du peroxyde d'hydrogène 1.4·10⁻⁵ M. La réaction est bloquée, à intervalles de temps réguliers, sur chaque partie aliquote, par addition d'une quantité pondérable d'arsénite de façon à obtenir pour l'analyse une solution 3·10⁻² M en As^{III}. Nous sommes alors conduits à une courbe cinétique classique (Fig. 3).

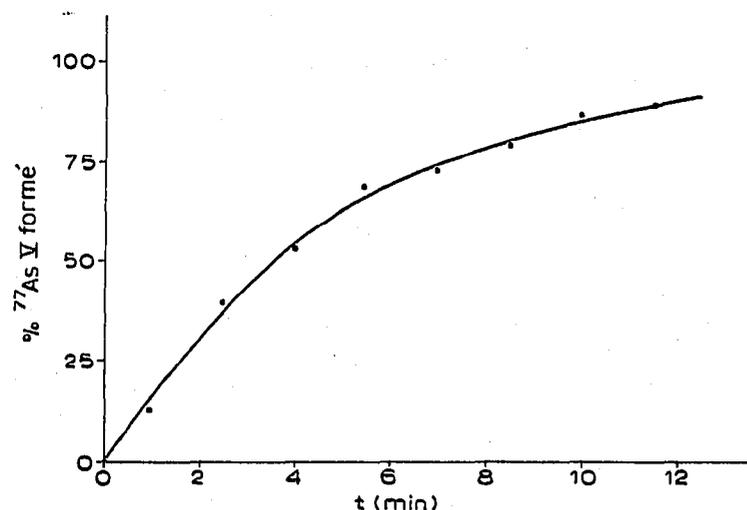


Fig. 3. Courbe cinétique de l'oxydation de ⁷⁷As^{III} "sans entraîneur" en solution KOH 1.4 N par du peroxyde d'hydrogène 1.4·10⁻⁵ M à 20°.

En portant le logarithme de la quantité de $^{77}\text{As}^{\text{III}}$ restant à oxyder en fonction du temps, nous obtenons une droite. On est donc bien ramené à une cinétique du premier ordre comme on pouvait s'y attendre d'après le rapport des concentrations des espèces réagissantes. La constante de vitesse de la réaction (1) calculée d'après la courbe cinétique est de :

$$k_1 = 2.3 \cdot 10^2 M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

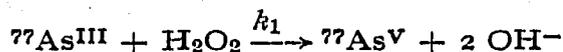
Cette réaction est donc plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide puisque WOODS, KOLTHOFF ET MEEHAN³ ont déterminé qu'en milieu HClO_4 0.1 N :

$$k'_1 = 1.01 \cdot 10^{-2} M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Une méthode d'électrophorèse sur papier a été mise au point; elle permet de séparer en quantité pondérable As^0 , Ge^{IV} , As^{III} , As^{V} . Lorsque l'on se place à l'échelle des indicateurs en utilisant des produits radioactifs, il est indispensable que la solution à analyser contienne une quantité pondérable d'arsénite, sinon le radioarsenic trivalent impondérable se trouve oxydé pendant la séparation.

L'application de cette méthode analytique à l'étude de la réaction :



nous a permis de déterminer, à pH 14, la valeur de la constante de vitesse de cette réaction :

$$k_1 = 2.3 \cdot 10^2 M^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. GENET, *Thèse*, Paris, 1967.
- 2 M. GENET ET C. FERRADINI, *Radiochim. Acta*, soumis pour publication.
- 3 R. WOODS, I. M. KOLTHOFF ET E. J. MEEHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3334.

J. Chromatog., 37 (1968) 527-532