

ÉTUDE PAR FILTRATION, EN CONDITIONS PROCHES DES CONTAMINATIONS RESPIRATOIRES, DE L'INFLUENCE DU pH ET DE LA CONCENTRATION SUR L'ÉTAT PHYSICO- CHIMIQUE DU LANTHANE EN SOLUTION

C. PASQUIER, C. SOULEAU
P. LAUNAY, A. LINDENBAUM *

(Manuscrit reçu le 27 mars 1969)

RÉSUMÉ

L'étude du comportement hydrolytique du lanthane en milieu aqueux tamponné (pH 7 à 9), dans un domaine de concentration compris entre 10^{-8} et 10^{-2} M, a été étudié par filtration sur « Millipore ».

Cette technique permet de mettre en évidence l'apparition d'une phase non filtrable à pH 7,2, quelle que soit la concentration.

Par ailleurs, nos résultats ont montré une inversion dans le phénomène de polymérisation du lanthane. Les produits d'hydrolyse augmentent avec la concentration lorsque celle-ci varie de 10^{-8} à 10^{-4} M, puis diminuent entre 10^{-3} et 10^{-2} M, quel que soit le pH étudié.

Ces résultats sont interprétés par l'évolution d'espèces hydrolysées différentes, formées initialement dans les solutions, et les prolongements biologiques dans le domaine de la contamination interne sont discutés.

SUMMARY

The hydrolytic behaviour of Lanthanum in buffered aqueous media (pH 7-9) with concentrations ranging from 10^{-8} M to 10^{-2} M has been studied by "Millipore" filtration.

The technique allowed to show out the occurrence of an unfilterable phase at pH 7,2 whatever the concentration.

Besides, our results showed an inversion in the Lanthanum process of polymerization. Hydrolysates increased with concentration when the latter passed from 10^{-8} M to 10^{-4} M, then decreased between 10^{-3} M and 10^{-2} M, whatever the pH studied.

These results are seen in the light of the evolution of different hydrolysis species, formed in the solutions from the beginning, and their biological developments in the field of internal contamination are discussed.

* Groupe de Recherches Radiobiologiques du Service de Santé des Armées et Commissariat à l'Energie atomique - D.P.S., B.P. n° 6 - 92-Fontenay-aux-Roses.

INTRODUCTION

Dans le but d'étudier le passage de lanthane 140 , émetteur (β , γ) de 40,2 j. de période, à travers la barrière pulmonaire, il nous a paru intéressant de préciser au préalable certains points du comportement hydrolytique « in vitro » de cet élément.

En effet, les propriétés physico-chimiques des radioéléments sont un facteur important de leur rétention et la Commission Internationale de Protection Radiologique insiste sur la nécessité de connaître les différentes formes physiques du radiocontaminant pour remplacer les notions de soluble et insoluble auparavant utilisées [1].

Les principales études concernant la recherche du pH de début de précipitation du lanthane en solution aqueuse sont celles de KREMERS [2], de LEWIS [3], de SCHWEITZER et JACKSON [4]. Ces auteurs ont surtout utilisé des méthodes de centrifugation et de filtration. STARIK et Coll. [5], ont étudié l'adsorption sur verre, pour décider de la nature colloïdale du lanthane en solution diluée.

D'autres recherches comme celles de MATTERN [6], ont essentiellement pour but, l'étude de la complexation du lanthane par différents coordinats; les méthodes d'investigation expérimentales utilisées, reposent sur la spectrophotométrie d'absorption. Enfin, pour atteindre les mécanismes des réactions d'hydrolyse du lanthane, BIEDERMANN et CIAVATTA [7] ont fait appel à des mesures potentiométriques.

Les stades intermédiaires de l'hydrolyse et la polymérisation du lanthane empêchent de considérer le produit de solubilité comme une constante. Ce point a été discuté par DAVYDOV [8]. Ainsi, en ce qui concerne le lanthane, la valeur obtenue pour $La(OH)_3$ à 1.10^{-9} [2], [9] n'est pas valable dans tout le domaine de précipitation de l'hydroxyde.

Il était donc souhaitable d'entreprendre ces études sur les conditions d'hydrolyse du lanthane; nous exposerons en premier, la technique expérimentale que nous avons retenue, puis les résultats expérimentaux; enfin, le dernier chapitre sera consacré à un essai de leur interprétation.

*
*
*

I - TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

La conséquence sur le plan physique comme sur le plan biologique de la présence d'une forme insoluble ou de poids moléculaire élevé est son arrêt par une membrane non biologique comme la cellophane, ou biologique comme la barrière pulmonaire.

In vitro, les biologistes ont souvent fait appel à la dialyse, nous y avons préféré la filtration sur filtre Millipore, pour éliminer, ainsi que nous l'avons vérifié, l'adsorption importante et variable du radioélément sur la membrane de dialyse et surtout pour éviter, grâce à la rapidité de l'opération, la remise en équilibre des espèces, comme cela se produit dans le phénomène de dialyse [10].

I.1. MODE OPÉRATOIRE

Pour évaluer la quantité de précipité d'hydrolyse, en fonction du pH et de la concentration en lanthane, nous avons opéré de la manière suivante :

— dans un flacon pilulier en verre de 30 cm³, renfermant 24 cm³ de solution aqueuse appropriée, nous introduisons rapidement 1 cm³ de chlorure de lanthane marqué avec ¹⁴⁰La, de concentration connue. Les flacons hermétiquement fermés sont agités mécaniquement pendant 2 h 30; ce temps est suffisant pour obtenir un équilibre chimique entre les différentes formes de lanthane en solution. Deux prélèvements sont effectués avec des seringues en verre siliconé. A l'extrémité de chaque seringue est adapté un porte-filtre « Swinnex 13 Millipore » en plastique. Les seringues sont placées sur un appareil à perfusion continue (Perfusor Braun), ce qui permet une filtration sans à-coup, à débit constant.

On recueille successivement à partir de chaque seringue quatre prélèvements de 1 cm³ dans des tubes à hémolyse. Le premier et le quatrième sont recueillis à travers le porte-filtre sans filtre, le deuxième et le quatrième passent à travers un filtre millipore de 13 mm de diamètre.

L'activité γ de chaque tube à hémolyse est mesurée avec un cristal creux I Na (Ti) à 1,6 MeV.

Le rapport des activités de la solution filtrée et de la solution non filtrée fournit le pourcentage de filtrable. Ces expériences sont effectuées à une température de 22° ± 1 °C.

Les cinétiques de formation des produits d'hydrolyse sont également étudiées par filtration. Les prélèvements ont lieu en continu, à partir de 250 ml de chlorure de lanthane en milieu tamponné, soumis à une agitation magnétique. La dérivation vers le filtre millipore est effectuée par une pompe péristaltique à débit constant.

Le filtrat est recueilli au goutte à goutte dans des tubes tarés, puis, compté au cristal creux.

I.2. SOLUTIONS

— Le chlorure de lanthane marqué avec ¹⁴⁰La est fourni par le C.E.A., en milieu chlorhydrique de pH égal ou inférieur à 1. Son activité spécifique est de l'ordre de 1 mCi. mg⁻¹.

— Les solutions de chlorure de lanthane stable, sont obtenues par dissolution de Cl₃La, 6 H₂O, Prolabo, dans l'eau bidistillée.

— Les solutions aqueuses tampons sont des mélanges contenant 25 cm³ de Tri-Hydroxy-Méthyl-Amino-Méthane (0,2 M), x cm³ d'acide chlorhydrique (0,1 M), (75 - x) cm³ d'eau bidistillée.

Compte tenu du mode opératoire que nous avons indiqué, la concentration du Tris dans les solutions soumises aux mesures, est environ 5.10⁻² M, celle du chlorure de lanthane varie de 10⁻² à 10⁻⁸ M, la force ionique des milieux étudiés est donc faible.

Le pH des solutions tampons et des solutions actives est mesuré avec un pH mètre Radiometer (PH M 4 d) à 0,02 unité près.

*
* *

II - EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Ces expériences ont pour but d'étudier certains facteurs susceptibles d'influer sur la reproductibilité des résultats expérimentaux.

II.1. CINÉTIQUE DE FORMATION

La figure 1 montre les pourcentages de lanthane filtrable en fonction du temps à différentes concentrations. La polymérisation est en grande partie accomplie en 5 minutes, mais il faut néanmoins attendre une vingtaine de minutes pour que cette phase initiale soit terminée.

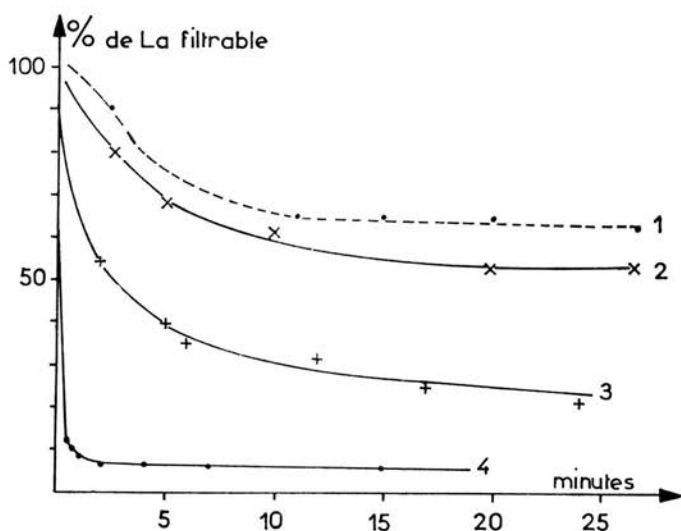


FIG. 1. — Cinétique de polymérisation à $pH = 8,32$ de solutions de Cl_3La à différentes concentrations :

1 : $2 \cdot 10^{-7}$ M 2 : $8 \cdot 10^{-7}$ M
3 : $1 \cdot 10^{-5}$ M 4 : $3 \cdot 10^{-5}$ M

Au delà de ce temps, une polymérisation très lente, d'environ 5 % en 24 heures se poursuit. Outre l'ordre de grandeur de la vitesse de polymérisation, cette figure met en évidence l'influence de la concentration en lanthane sur la cinétique.

La durée de 2 h 30 de polymérisation choisie dans nos expériences permet d'assurer que nous sommes à l'équilibre.

II.2. INFLUENCE DE LA VITESSE DE FILTRATION ET DE LA DIMENSION DES PORES DES FILTRES

En faisant varier les débits de filtration, nous avons constaté que ceux-ci ne modifient pas les résultats dans la gamme des pH étudiés (6,5 à 8,5). Il en est de même en utilisant des filtres dont les pores ont 5 μm ou 50 nm de diamètre.

Dans la suite, nos expériences ont été effectuées à un débit de $0,20 \text{ cm}^3 \text{ mn}^{-1}$ avec des filtres dont les pores ont un diamètre de 200 nm .

II.3. REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS

La figure 2 montre la dispersion des points expérimentaux représentant les pourcentages de lanthane filtrable à partir de milieu de concentration 2.10^{-5} M en élément, lorsque le pH varie: les milieux avaient été préparés à partir de solutions-mères, d'une part, d'âges différents, et d'autre part, d'origines différentes.

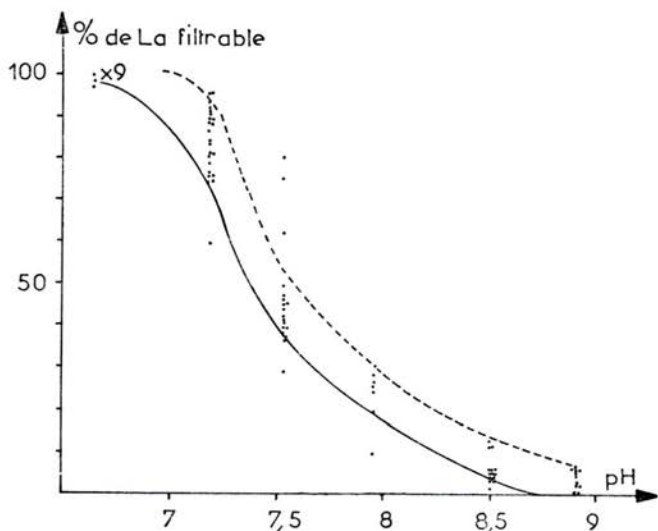


FIG. 2. — Dispersion des résultats exprimés en pourcentage de lanthane filtrable obtenus avec des solutions de pH différents à concentration 2.10^{-5} M .

La dispersion est importante, quelques valeurs sont même totalement aberrantes. Cette dispersion aurait pu s'expliquer par l'apparition de petits polymères pendant le vieillissement des solutions acides (SCHWEITZER), ou par le rôle des poussières ou même de microbulles susceptibles d'amorcer des colloïdes. Mais les filtrations des solutions-mères en fonction de leur âge, ou les expériences de polymérisation en milieu filtré et dégazé sous cloche à vide, n'ont pas permis de retenir ces hypothèses, ni de réduire la dispersion des résultats.

L'utilisation d'une autre technique, la centrifugation, a permis de recouper les résultats, mais comme le montre la figure 3, la dispersion demeure aussi importante, prouvant qu'elle est plus vraisemblablement liée au phénomène lui-même, qu'à la technique utilisée.

II.4. EFFET DU TRIS (Tri-Hydroxy-Méthyl-Amino-Méthane).

Pour explorer le domaine de pH 7 à 9, il est indispensable de travailler en milieu tamponné. En effet, le contact des solutions avec les récipients et avec le gaz

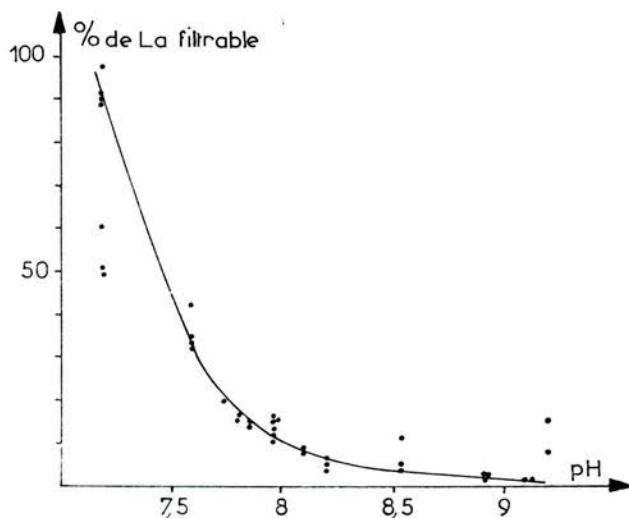


FIG. 3. — Pourcentage de lanthane restant en solution après centrifugation, en fonction du pH et à concentration 10^{-4} M.

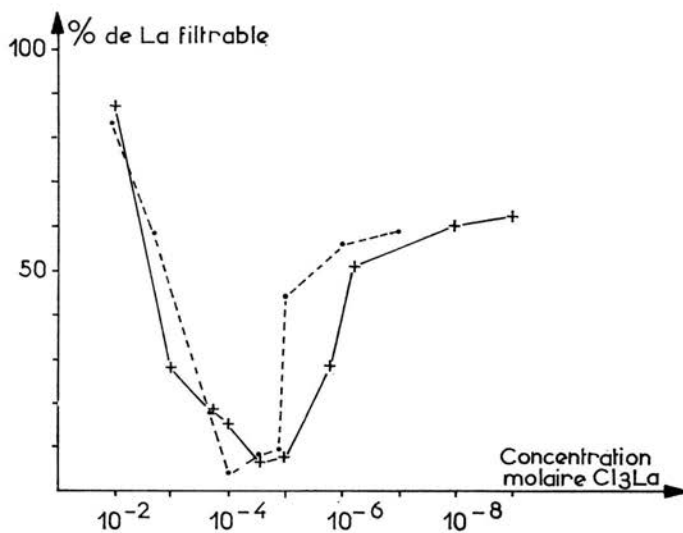


FIG. 4. — Comparaison des courbes de polymérisation en fonction de la concentration en Cl_3La en milieu tampon tris-HCl (—) et tris-HCl O_4 (---).

carbonique de l'air, l'hydrolyse du lanthane ainsi qu'une éventuelle oxolation secondaire peuvent entraîner une importante acidification qui modifie les conditions initiales. Trois impératifs conditionnent le choix du tampon : son pouvoir tampon doit correspondre au domaine de polymérisation du lanthane (pH 7 à 9), il doit être compatible avec les systèmes biologiques, et il ne doit pas complexer l'élément étudié.

Nous avons utilisé la base aminée :

$R - N H_2$, dans laquelle R représente le groupement $- C \equiv (CH_2OH)_3$ et son acide conjugué $R - N H_3^+$, pour maintenir les pH constants. L'intérêt de ce mélange tampon dans des études biologiques a été maintes fois souligné [11], [12], [13].

Il pourrait cependant être complexant par l'intermédiaire des anions Cl^- ou par celui des groupements $R N H_2$.

On peut ignorer la complexation par Cl^- , en effet la stabilité des éventuels complexes chlorés du lanthane est très faible [14]; d'autre part, la recherche de l'ion chlorure par le nitrate d'argent dans les précipités a toujours été négative; enfin, le remplacement de Cl^- par $(Cl O_4)^-$ non complexant ne change pas les résultats (fig. 4).

Par contre le Tris, par l'intermédiaire de sa fonction amine, peut former des complexes. Les résultats reportés sur les courbes de la figure 5, montrent que

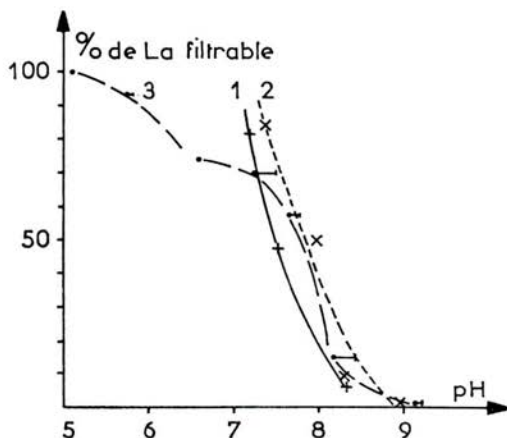


FIG. 5. — pH d'apparition des produits d'hydrolyse non filtrables en milieu tris-HCl (1 et 2) et en milieu non tamponné (3).

par rapport à une étude en milieu non tamponné, le Tris intervient et retarde la polymérisation jusque vers pH 7,2 - 7,4. Au delà, les phénomènes d'hydrolyse prédominent sur la formation du complexe La-Tris, et les courbes obtenues avec ou sans tampon se rejoignent.

Il est donc important de noter qu'une action propre du Tris se manifeste jusque dans les domaines de pH physiologique. Néanmoins, dans notre étude,

cette influence est négligeable devant celle due à d'autres systèmes tampons, ainsi que le prouvent les résultats obtenus avec un tampon acétique à différentes concentrations de lanthane (fig. 6).

* * *

III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III.1. INFLUENCE DU pH ET DE LA CONCENTRATION

Résultats à l'équilibre.

Pour des concentrations en lanthane $C(\text{La})$ comprises entre 10^{-2} et 10^{-8} M, nous avons mesuré en fonction du pH, le pourcentage de lanthane filtrable à

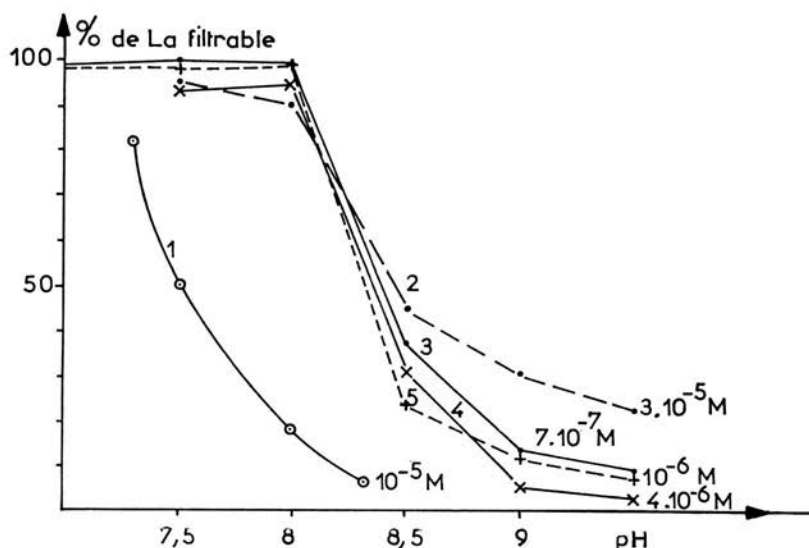


FIG. 6. — pH d'apparition des produits d'hydrolyse du lanthane en milieu tris-HCl (1) et en milieu acétique (2-3-4-5).

partir de solutions à l'équilibre. La figure 7 montre nos résultats pour $C(\text{La})$ variant de $2 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-8} M. Une phase non filtrable apparaît dès pH 7,20. Son importance augmente avec la concentration de l'élément.

Lorsque $C(\text{La})$ croît de 10^{-5} à 10^{-2} M, le pH d'apparition des produits d'hydrolyse est inchangé, mais la relation avec la concentration est inversée.

A partir de l'ensemble de ces données, nous avons tracé le pourcentage de lanthane filtrable en fonction de $C(\text{La})$ pour différents pH (fig. 8). L'inversion du phénomène entre 10^{-3} et 10^{-5} M est très nette. Chaque point est la moyenne de résultats obtenus sur deux séries d'expériences à un an d'intervalle.

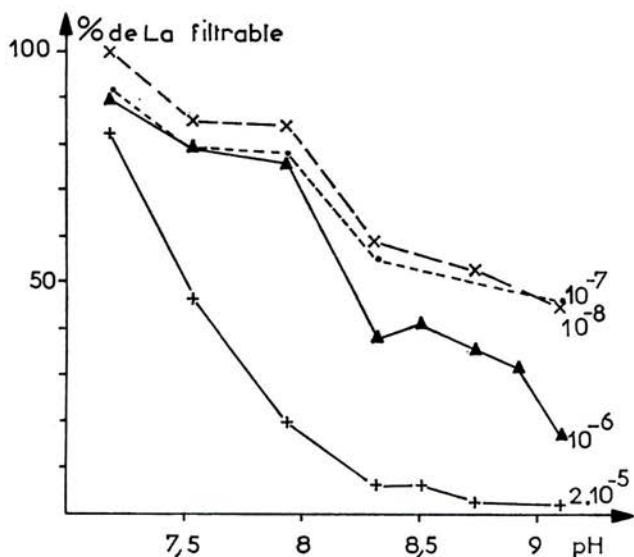


FIG. 7. — Pourcentage de lanthane filtrable en fonction du pH obtenu en milieu tamponné avec des concentrations en chlorure de lanthane variant de 10^{-8} M à 2.10^{-5} M.

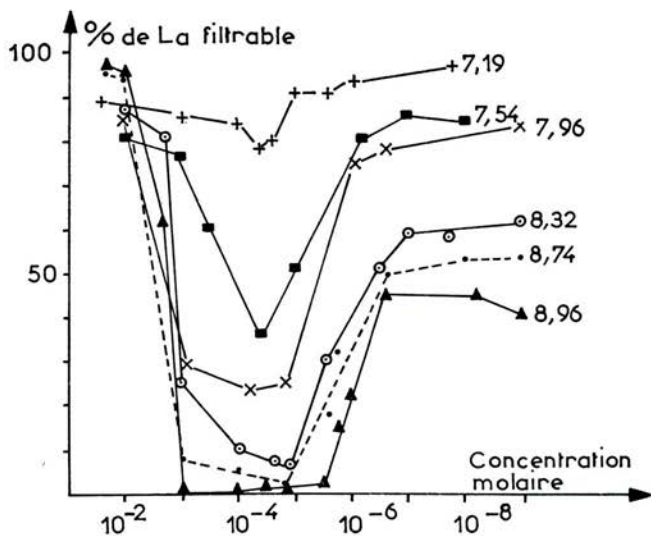


FIG. 8. — Pourcentage de lanthane filtrable en fonction des concentrations en Cl_3La obtenu en milieu tamponné tris-HCl à différents pH.

Comme nous l'avons signalé, il est possible que, vers les *pH* explorés les plus faibles, un effet Tris retarde légèrement l'apparition des produits d'hydrolyse.

Nous avons effectué certaines expériences complémentaires dans les différents domaines de concentration pour vérifier si les phénomènes que nous venons de décrire sont réversibles et éventuellement pour mettre en évidence des différences de structure des espèces hydrolytiques formées.

III.2. RÉVERSIBILITÉ DES PRODUITS D'HYDROLYSE

Nous avons essayé de provoquer le retour du lanthane à l'état filtrable, en utilisant successivement les ultra-sons, un agent chélatant : le DTPA, et en faisant varier la concentration de l'élément.

Des solutions contenant des polymères de lanthane (*pH* 7,4 et *pH* 8,32) ont été soumises à l'action des ultra-sons de 800 kilocycles/seconde (λ air = 0,04 cm — λ eau = 0,2 cm), dans l'espoir de briser les agrégats moléculaires. Les expériences ont été réalisées sur des polymères âgés de 2 h 30, puis sur des polymères de 70 heures. La figure 9 montre que pour des $C(\text{La})$ 10^{-4} et 10^{-6} M, les ultra-sons

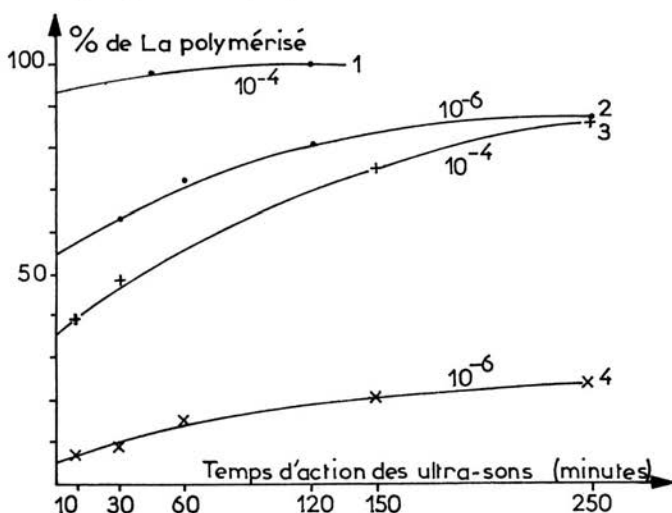


Fig. 9. — Evaluation du pourcentage de polymère en fonction du temps d'action des ultra-sons dans des solutions à *pH* 8,32 (1-2) et 7,5 (3-4).

ont une action favorable à la formation des polymères et que celle-ci se poursuit même après l'arrêt des ultra-sons. Par contre, pour la concentration de lanthane 10^{-2} M, les ultra-sons sont inefficaces pour amorcer la polymérisation. Il apparaît donc que les ultra-sons conduisent à des résultats inverses de ceux espérés, du fait de leur inefficacité pour dépolymériser le lanthane.

Pour étudier l'action d'un chélatant, nous avons choisi le DTPA (acide Diéthylène Triamine Penta Acétique), qui forme avec les Terres Rares, des complexes très stables. Trois types de solutions différentes ont été testées, différentes par le degré de polymérisation du lanthane et par l'âge des polymères.

Pour les solutions dont la concentration en lanthane est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} M, à pH 8,3, tout le lanthane est arrêté par le filtre. L'addition de DTPA en excès sous forme Ca Na_3 DTPA entraîne une dépolymérisation totale, mais les vitesses de dépolymérisation sont nettement différentes en fonction de l'âge des polymères (fig. 10). Une modification de structure est probablement intervenue pendant le vieillissement.

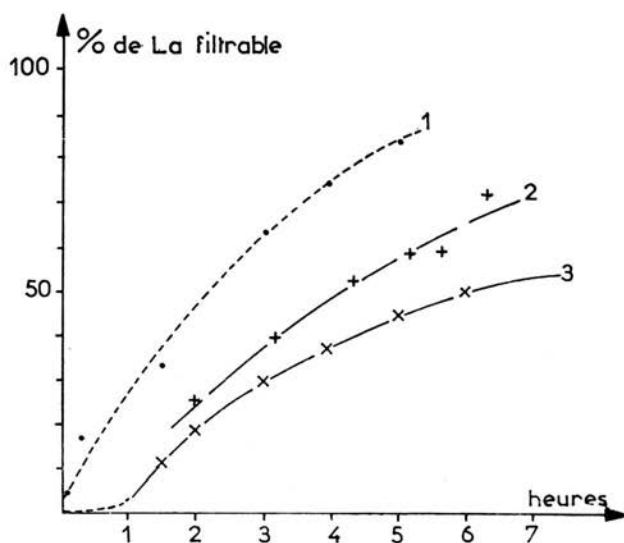


FIG. 10. — Cinétique de dépolymérisation par le DTPA sur des polymères de lanthane d'âges différents : 1 (2 h 30), 2 (1 jour), 3 (2 à 6 jours).

Dans les solutions de concentration 10^{-3} ou 10^{-6} M à pH 7,5, la polymérisation est inférieure ou égale à 25 %; dans ce cas, l'action du DTPA est totale et rapide.

En quelques minutes tout le lanthane est filtrable, que les polymères soient âgés de 2 h 30 ou de 2 jours 1/2. L'action du chélatant est trop rapide pour mettre en évidence le rôle du vieillissement.

Enfin, nous avons utilisé des solutions polymérisées à 75 %, mais obtenues avec des concentrations molaires différentes : ($1,25 \cdot 10^{-4}$ M et $2,5 \cdot 10^{-6}$ M) à pH 8,3, de façon à nous situer sur les parties ascendante et descendante de la courbe donnant le pourcentage de lanthane ionique en fonction de la concentration en lanthane. Les cinétiques de dépolymérisation étant les mêmes dans les deux cas, cette méthode ne permet pas de déceler des espèces différentes dans les deux domaines de concentrations.

L'utilisation d'un chélatant a surtout permis de mettre en évidence un phénomène de vieillissement, nous voyons en effet sur les courbes de la figure 10 que les polymères vieillis ont une cinétique de dépolymérisation plus lente, et que celle-ci nécessite un temps de latence d'une heure avant de commencer à s'effectuer.

De plus, si l'on recherche un ordre global de réaction en appelant P la concentration de polymères d'ordre P et n cet ordre global, on peut écrire, puisque le DTPA est en excès :

$$\frac{dP}{dt} = -K P^n.$$

Sur le graphique de la figure 11, $\log \frac{dP}{dt} = f(\log P)$, on constate que la dépolymérisation des espèces de un ou plusieurs jours, est caractérisée par une droite unique de pente voisine de 1, alors que pour les polymères fraîchement obtenus (2 h 30), la courbe se décompose en deux droites de pente voisine de 1 et 1/3, le vieillissement a donc entraîné une modification de l'ordre global de réaction.

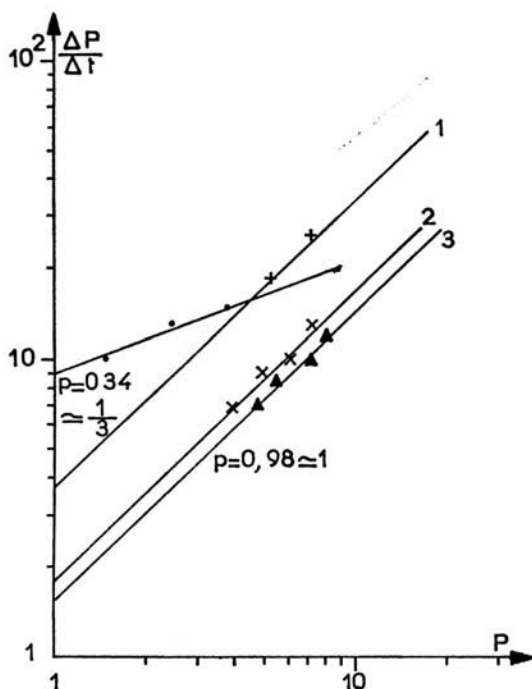


FIG. 11. — Mise en évidence d'ordres de dépolymérisation différents selon l'âge des polymères : 1 (2 h 30), 2 (1 jour), 3 (2 à 6 jours).

Nous avons enfin fait varier la concentration du lanthane pour tester la réversibilité des produits d'hydrolyse. Auparavant, il est intéressant de connaître si le domaine où l'arrêt du lanthane par les filtres est maximal, correspond bien à la zone de neutralité électrique des polymères. Pour cela, nous avons calculé le nombre de protons H^+ libérés pendant la polymérisation. Il est égal au nombre de OH^- ayant participé à la formation des micelles. Ces valeurs ont été obtenues par potentiométrie. La chute de pH provoquée par l'hydrolyse est très rapide.

En quelques minutes, pour les fortes concentrations 10^{-3} M, et en 20 à 30 minutes pour les dilutions de 10^{-5} M, le phénomène de polymérisation semble terminé. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par filtration. Les pH mesurés pendant 4 heures, n'évoluent pas, prouvant que l'équilibre est atteint. Comme nous connaissons le pourcentage de lanthane polymérisé pour chaque concentration molaire, on peut atteindre le rapport des charges dues au cation La^{3+} et des charges négatives dues aux groupements hydroxyles. Il s'agit là, d'un rapport de charges globales et non de charges uniquement localisées en périphérie, qui entraînent le phénomène de double couche.

Les valeurs du rapport calculées pour trois pH différents 8,65 - 8,85 et 9,7 sont présentées en courbes logarithmiques sur la figure 12. Entre 10^{-6} et 10^{-4} M, existe un palier voisin de la neutralité, or, c'est justement dans cette zone que se situe le maximum d'arrêt par les filtres; ceci, serait donc compatible avec une floculation colloïdale.

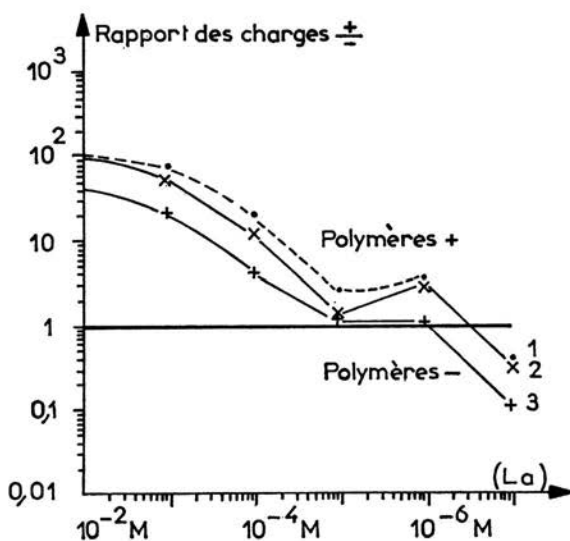


FIG. 12. — Rapport des charges positives et négatives dans les polymères en fonction de la concentration en $Cl_3 La$ et à pH 8,65 (1) 8,85 (2) 9,7 (3).

A partir de ces mesures, on peut également calculer le nombre de groupements OH inclus dans les polymères.

Il est défini par :

$$Z = \frac{\sum p [La_p (OH)_q]}{[La] \text{ Total}}$$

expression dans laquelle $[La_p (OH)_q]$ est la concentration totale en polymères.

Les courbes de la figure 13 rapportent les valeurs de Z, en fonction de la concentration en lanthane. Elles montrent qu'aux fortes concentrations 10^{-2} M,

10^{-3} M, la valeur de Z, reflet de l'hydrolyse est peu élevée par rapport à des concentrations plus faibles (10^{-4} - 10^{-5} M). On recoupe ainsi les renseignements fournis par la filtration. En continuant à diluer, on devrait trouver une diminution de la valeur de Z, puisque nous avons constaté une faible polymérisation pour les concentrations 10^{-6} M, 10^{-7} M, mais ce domaine très dilué est peu accessible par potentiométrie.

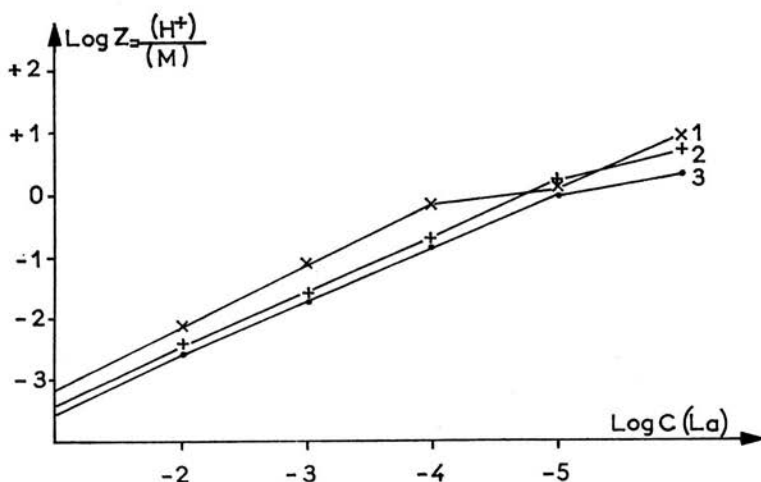


FIG. 13. — Nombre moyen de groupements OH inclus dans les polymères en fonction de la concentration en lanthane à différents pH 8,65 (1) 8,85 (2) 9,7 (3).

Nous avons essayé de recharger électriquement les colloïdes pour passer de la zone de floculation à celle de retour à l'état filtrable. Pour cela, nous augmentons progressivement les concentrations en recherchant l'évolution des pourcentages de filtrable et de l'activité retenue sur le filtre.

Deux cas sont possibles, s'il y a réversibilité du floculat, tout le lanthane redevient filtrable à 90 %, s'il n'y a pas réversibilité, la première partie (10^{-5} M) est polymérisée à 80-90 %, tandis que la quantité ajoutée (10^{-3} M) est au contraire très peu polymérisée, à 10 % environ. Cette quantité ajoutée, est soit du lanthane marqué, soit du lanthane inactif, soit encore du chlorure de magnésium.

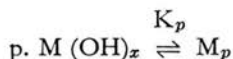
Les calculs liés aux résultats expérimentaux, n'ont jamais permis de conclure à la réversibilité de la phase filtrable.

IV - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L'ensemble de nos résultats montre que l'hydrolyse du lanthane croît lorsque sa concentration augmente de 10^{-8} à 10^{-5} M. Nous interpréterons ce phénomène en premier. En revanche, au delà de 10^{-5} M et jusque vers 10^{-2} M, le pourcentage de lanthane arrêté par le filtre « Millipore » diminue. Nous avancerons plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer ces résultats.

IV.1. DOMAINE DE CONCENTRATION COMPRIS ENTRE 10^{-8} M et 10^{-5} M

La formation réversible de polymères à partir de monomères augmente généralement avec la concentration, on peut alors la symboliser globalement par l'équilibre



où M_p est le polymère de degré p .

Si la filtration arrête toutes les espèces polymérisées, le rapport de la concentration de lanthane filtrable à celle de lanthane total s'écrit :

$$r = \frac{[M(OH)_x]}{[M]} = \frac{[M(OH)_x]}{\sum_{p=1}^p p \cdot K_p [M(OH)_x]^p}$$

En calculant la dérivée partielle de $\log r$ par rapport à $\log M$, on obtient la relation :

$$\frac{\partial \log r}{\partial \log M} = -1 + \frac{1}{\sum p \frac{p \cdot K_p [M(OH)_x]^p}{[M]}}$$

Le dénominateur du 2^e membre représente le degré moyen de polymérisation et l'équation montre que lorsqu'il croît, le rapport : $\frac{\partial \log r}{\partial \log M}$ tend vers -1 .

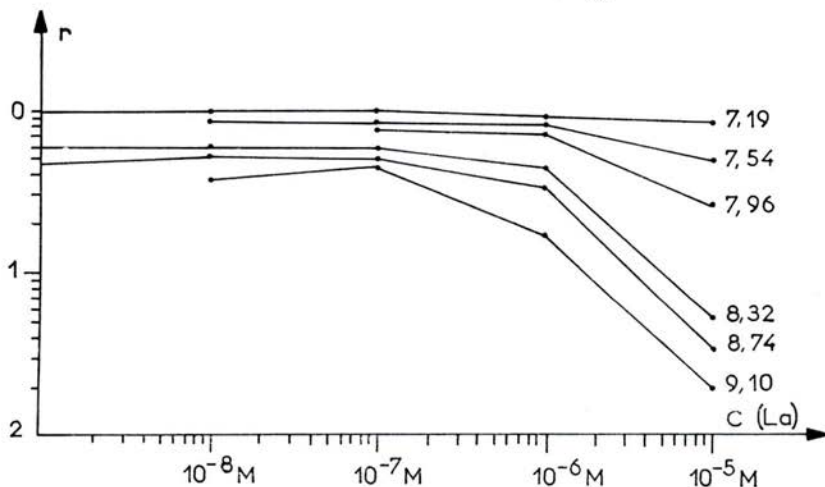


FIG. 14. — Logarithme du rapport de lanthane filtrable en fonction du logarithme de C (La) montrant l'évolution des pentes vers -1 quand on fait croître pH et concentration du lanthane.

Si nous représentons les courbes $\log r$ en fonction de $\log M$, on obtient une pente voisine de -1 , pour les plus grandes concentrations (10^{-6} — 10^{-5} M) à partir de pH 8,32 (fig. 14). Cela montre que dans ce domaine de concentration,

nos mesures peuvent être interprétées par un équilibre entre formes monomères et polymères.

IV.2. CONCENTRATION EN LANTHANE COMPRISE ENTRE 10^{-4} M et 10^{-2} M

Les variations du pourcentage de lanthane filtrable en fonction de sa concentration sont inverses de celles du domaine précédent. La première hypothèse possible est un retour à l'état filtrable par changement de charge électrique; en effet, l'addition progressive d'ions dans une phase colloïdale entraîne parfois une floculation suivie d'un retour à l'état dispersé. La floculation correspond au passage à un état neutre, et la remise en solution à l'apport des charges sur les micelles par les ions que l'on ajoute. L'allure de la courbe expérimentale montrant un passage par un minimum (fig. 8) et le calcul du nombre de charges pouvaient permettre d'envisager que le maximum d'insoluble correspondait au passage par la neutralité. Toutefois, il a été impossible d'obtenir la redispersion parrecharge électrique des agrégats, ce qui est indispensable pour retenir cette possibilité.

La deuxième hypothèse consiste à interpréter nos résultats par la polymérisation d'espèces hydrolysées de départ différentes.

Les travaux de BIEDERMANN et CIAVATTA [7] permettent de conclure à l'existence de trois cations hydroxylés du type $La_p(OH)_q$ en solutions fraîches. Ce sont :

$La(OH)^{2+}$ — $La_2(OH)^{5+}$ — $La_5(OH)_9^{6+}$, dont les constantes de formation β_{pq} à partir de La^{3+} sont :

$$\begin{aligned}\log \beta_{1-1} &= -10,1 \pm 0,1 \\ \log \beta_{1-2} &= -9,95 \pm 0,1 \\ \log \beta_{9-5} &= -71,45 \pm 0,1.\end{aligned}$$

Les expériences qui ont conduit à ces résultats ont été effectuées dans des conditions particulières, différentes des nôtres, force ionique = 3, pH variant de 6,5 à 8,1 et concentration de lanthane variant de 0,1 à 1 M.

On peut néanmoins essayer d'extrapoler ces données.

Les valeurs des constantes de formation permettent d'établir les domaines d'existence de chaque espèce en fonction de $[H^+]$ et de $C(La)$. Le rapport de l'espèce monomère $[La(OH)]$ à la forme ionique $[La^{3+}]$ est constante à un pH donné. Il n'en est pas de même des deux autres formes. On a reporté sur une courbe, le pourcentage des différentes formes en fonction de la concentration totale, mais seulement à pH 7 et à pH 8, afin d'encadrer la zone de pH qui nous intéresse. Le pentamère $La_5(OH)_9$ apparaît à des concentrations supérieures à celles de nos expériences, et les espèces monomère et dimère sont en quantité très faibles, inférieures à 1 %, comme le montre la figure 15.

On note une inversion des prédominances des deux espèces pour la concentration $6 \cdot 10^{-3}$ M, c'est-à-dire que de 10^{-8} à 10^{-3} M, la forme monomérique $La(OH)$ prédomine, mais qu'à partir de 10^{-2} M, c'est le dimère La_2OH qui devient prépondérant dans les solutions fraîches.

Or, c'est précisément aux environs de 10^{-3} M, que s'inverse la courbe expérimentale, puisqu'à 10^{-2} M, la quasi-totalité est redevenue filtrable.

On pourrait donc admettre dans cette hypothèse que la forme La OH qui existe de 10^{-8} à 10^{-3} M permet une polymérisation secondaire tandis qu'au delà, cette polymérisation n'aurait pas lieu avec $\text{La}_2 \text{OH}$.

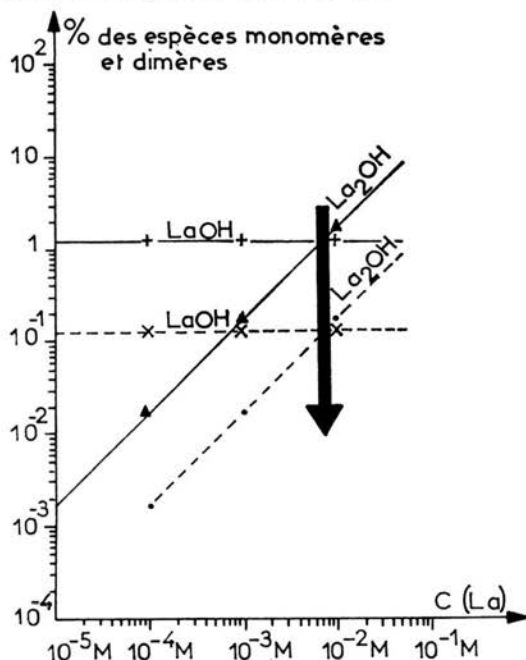
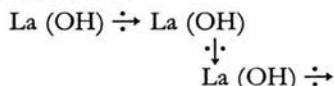


FIG. 15. — Domaines théoriques d'existence des espèces monomère et dimère en fonction de la concentration en lanthane.

Dans le premier cas, l'ion hydroxyle de $\text{La}(\text{OH})$ dispose d'un doublet pour former une liaison avec le lanthane d'un autre monomère. Une polymérisation pourrait s'amorcer selon le schéma :



Dans le cas de l'espèce $\text{La}_2(\text{OH})$, au contraire, les deux doublets de l'oxygène de OH n'étant plus disponibles, la polymérisation ne pourrait pas s'effectuer.

Cette deuxième hypothèse établissant deux domaines d'évolution indépendants, permettrait d'expliquer qu'on ne puisse obtenir la réversibilité d'une espèce dans l'autre, lors des vérifications expérimentales.

*
**

DISCUSSION

Cette étude a permis de dégager quelques propriétés physico-chimiques d'un élément radioactif important, tant comme produit de fission que comme chef

de file des Terres Rares. Répondant à la demande de la Commission Internationale de Protection Radiologique, il est en effet souhaitable de connaître la forme physico-chimique d'un radiocontaminant, et les propriétés qui en découlent. Outre cette connaissance propre, nos résultats ont quelques prolongements biologiques dans le domaine de la contamination interne.

On sait que dans l'organisme, les Terres Rares ont un comportement à prédominance colloïdale. Si nos résultats montrent bien l'apparition de polymères dès $pH = 7,2$, leur faible importance à ce pH , ne permet pas d'expliquer entièrement la rétention du lanthane dans le poumon; il faudra donc rechercher l'intervention d'un autre facteur au niveau de l'alvéole.

D'autre part, l'étude du facteur concentration, explique qu'une contamination à haut niveau (10^{-2} M) puisse traverser la barrière pulmonaire plus aisément qu'une contamination 100 fois moins importante (10^{-4} M), qui se situe alors dans le domaine de polymérisation maximale.

Dans les contaminations par le lanthane, la connaissance de la concentration chimique (présence ou non d'entraîneur) est donc aussi importante que le niveau de radioactivité, puisque c'est la molarité qui va définir la forme physico-chimique, donc le comportement métabolique et le risque encouru.

Enfin, l'étude de réversibilité des polymères par divers agents confirme l'efficacité du D.T.P.A., et met en évidence le vieillissement de ces espèces polymérisées, facteur susceptible d'être retrouvé *in vivo*.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MORROW (P.-E.). A precis of the proposed lung model. (*12th annual bio-assay and analytical chemistry, Gatlinburg*, oct. 13-14, 1966, Conf. 661018, 61-73, 1967).
- [2] KREMERS (H.-E.). Hydrolytic reactions of the rare earths. (Rapport américain, U.S.A.E.C., O R I N S - 12, 12-23, 1956).
- [3] LEWIS (D.-C.). *Chemistry and Industry* (1238, 1957).
- [4] HIETANEN (S.), SILLEN (L.-G.). Methods for deducing the mechanisms of polynuclear hydrolysis reactions. (*Acta Chem. Scand.* 8, 1607-1625, 1954).
- [5] STARIK (I.-E.), AMPELOGOVA (N.-I.), BARBANEL (Ju.), GINSBURG (F.-L.), LL'MENKOVA (L.-I.), ROZOVSKAJA (N.-G.), SKUL'SKIJ (I.-A.), SEJDINA (L.-D.). Sur la nature des colloïdes des éléments radioactifs. (*Radiochimie*, Trad. du russe, 9, 1, 109-118, 1967).
- [6] MATTERN (K.-L.). Complex ions of La in aqueous solutions. (Rapport américain, University of California, Radiation laboratory, UCRL- 1407, 1942).
- [7] BIEDERMANN (G.), CIAVATTA (L.). Studies on the hydrolysis of Metal ions. (*Acta Chemica Scand.* 15, 1347-1366, 1961).
- [8] DAVIDOV (Yu.-P.). Sur la nature des colloïdes des éléments radioactifs. (*Radiochimie*, Trad. du russe, 9, 1, 99-109, 1967).
- [9] CHRÉTIEN (A.). *Chimie des éléments A*. (Edition Claude Hermant, Paris).
- [10] LINDENBAUM (A.), WESTFALL (W.). Colloidal properties of Pu in dilute aqueous solutions. (*Intern. J. applied Rad. Isotopes*, 16, 545-553, 1965).
- [11] BATES (R.-G.). Amine buffers for pH control. (*Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 92, 2, 333-812, 1961).
- [12] RIDDICKS (J.-A.). Amine buffers as acidimetric. (*Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 92, 2, 347-365, 1961).
- [13] GAULTIER (M.), FOURNIER (E.), GERVAIS (P.), BIGNON (J.). Les indications du Tham dans le traitement des intoxications aiguës. (*Thérapie*, 18, 849-865, 1963).
- [14] KRAUS (K.-A.). Hydrolytic behavior of the heavy elements. (Proceedings of the International conference on the peaceful uses of atomic energy, Geneva, 7, 245-257, 1955).