Obtention de particules marquées pour la simulation de certains aérosols provenant d'explosions nucléaires

J. M. KIENTZEL *, J. C. GAUCHET *

(Manuscrit reçu le 13 juin 1975)

RÉSUMÉ

On a utilisé comme substrat un oxyde ferrique marqué dans la masse par des radioéléments de comportements biologiques différents ^{140}La , ^{131}I , ^{134}Cs ; puis des oxydes mixtes de fer, aluminium, magnésium. On obtient des poudres fines de granulométrie voisine du μm qui servent de base pour l'émission d'aérosols par fluidisation.

La solubilité du support et la labilité du marquage ont été étudiées. On a constaté que la solubilité du support variait en raison inverse de la température de formation des oxydes. D'autre part, l'incorporation de radioéléments à un substrat ne change pas sensiblement la solubilité propre aux formes chimiques sous lesquelles se trouvent les radioéléments testés.

ABSTRACT

A ferric oxide and mixed Fe, Al, Mg oxides were labelled by radionuclides with various biological behaviour (^{140}La , ^{131}I , ^{134}Cs). Fine powders (particle size distribution $1\mu\text{m}$) were thus obtained that were used for the emission of aerosols by fluidization. The carrier solubility and the labelling lability were studied. The carrier solubility was indirectly related to the oxide formation temperature. Finally, the internal labelling of the substrate hardly affected the solubility of the chemical forms of the radionuclides investigated.

(*) Établissement Central de l'Armement, 94110 Arcueil.

1. INTRODUCTION.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode d'élaboration de particules radioactives marquées par un seul radioélément donné pour permettre l'étude du dépôt et de l'épuration pulmonaire d'animaux ayant inhalé de telles particules.

Notre objectif était de simuler les débris d'explosions nucléaires aériennes, c'est-à-dire d'obtenir des « poussières » fines de l'ordre du μm , formées essentiellement d'oxydes métalliques marqués dans la masse [1], peu solubles dans les milieux biologiques, mais dont le traceur présente une certaine labilité. Le produit marqué est destiné ensuite à être administré à des animaux par une technique utilisant les lits fluidisés, ce qui permet à la fois une bonne régularité et une reproductibilité satisfaisante de l'émission [2].

Le choix des radionucléides a porté sur le lanthane, l'iode et le césium, ces éléments devant avoir, du moins théoriquement, des labilités très différentes du fait de leurs caractéristiques chimiques. D'autre part, ces trois éléments présentent un grand intérêt en radioprotection, par eux-mêmes et par les familles chimiques dont ils sont le modèle [3].

2. SIMULATION PHYSICOCHIMIQUE DES PARTICULES DE RETOMBÉES.

2.1. MÉCANISME DE FORMATION; STRUCTURE

Depuis le début de l'expérimentation des armes nucléaires, on a porté beaucoup d'attention à l'analyse radiochimique et à la structure physicochimique des particules de retombées.

Pendant la phase initiale et le développement de la boule de feu, les matériaux sont d'abord vaporisés. Puis, par refroidissement, il y a condensation des matières réfractaires en particules très fines, qui peuvent se réunir par coalescence; les éléments les plus volatils se condensent enfin à la surface des noyaux de condensation [4].

Suivant le type, l'environnement et les conditions de l'explosion, la composition chimique des particules est très variée. Ainsi, les particules de retombées recueillies après des explosions sur péniche [5] présentent les composants originaires de l'environnement : carbonate de calcium des coraux, oxydes de fer et, dans une plus faible mesure, carbonates ou oxydes des cations de l'eau de mer. De même, les essais au sol au Nevada engendrèrent des particules riches en silicates d'aluminium, de fer, de calcium [6]. Par contre, les explosions aériennes produisent des particules composées seulement des constituants de l'engin. On a trouvé essentiellement des oxydes de fer ou d'aluminium mélangés avec des produits combustibles n'ayant pas réagi [1]. Dans ce travail, nous avons considéré uniquement la simulation de ce type de particules. Il s'agit de particules sphériques dont la distribution en taille est sensiblement log-normale avec un diamètre modal inférieur à $1\ \mu\text{m}$. Du

point de vue de la structure, on peut assimiler la particule à une solution (solide) très diluée, plus ou moins homogène, de radioéléments (produits de fission ou d'activation) dans une matrice inactive [6]. Dans les particules hétérogènes, la radioactivité semble liée particulièrement aux parties riches en fer. La proportion fer-aluminium est de l'ordre de 2/1 [7] et peut aller jusqu'à 10/1. Cependant, on a trouvé [8] à l'occasion du 8^e essai nucléaire atmosphérique chinois un substrat constitué presque exclusivement d'alumine. Outre ces oxydes, on trouve également en petites proportions, du silicium, du magnésium, du manganèse, du titane...

La densité de ces particules est de l'ordre de 3 à 4 g/cm³, c'est-à-dire très sensiblement inférieure à la densité théorique donnée pour des mélanges d'oxydes de fer et d'aluminium, ceci étant probablement dû à une structure vacuolaire [9].

La solubilité dans les acides et les bases varie suivant la composition du substrat [10], les particules riches en fer ou en aluminium seraient relativement solubles; au contraire, pour des rapports intermédiaire de Fe/Al de 4 à 10, on trouverait un maximum d'insolubilité.

2.2. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES SUBSTRATS

Comme il n'est pas concevable de reproduire en laboratoire les conditions d'une explosion nucléaire, c'est-à-dire l'obtention d'un aérosol par condensation de vapeurs métalliques après un énorme dégagement de chaleur, on a cherché, cependant, à se rapprocher le plus possible de la composition des particules réelles à la lumière des informations dont on dispose et suivant les hypothèses les plus probables. Il semble vraisemblable que l'élément fer est souvent prédominant dans l'infrastructure des engins, accompagné par l'aluminium. On a donc été amené à considérer plus particulièrement un support d'oxyde de fer, puis, dans une seconde étape, des associations d'oxydes, ceux-ci devant mieux simuler la nature chimique réelle du support.

2.2.1. Préparation de l'oxyde ferrique

Il apparaît que l'oxyde de fer, support de la condensation après l'explosion, puisse présenter trois formes chimiques : FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. ADAMS et COLL [11] ont mis en évidence différents types de composés dans les produits résultant d'explosions atmosphériques : une ferrite bicalcique 2 CaO—Fe₂O₃, de la magnétite Fe₃O₄ et dans un troisième type de particules, plus fines, qui proviendrait directement de la condensation initiale, la forme la plus oxydée : Fe₂O₃ [5]. C'est cette forme qui a été retenue.

Le principe de la préparation du substrat est basé sur la précipitation de l'hydroxyde ferreux [12].

On prépare une solution de FeCl₂, 4 OH₂ à 1,60 g p. cent dans l'eau distillée. On précipite par la quantité suffisante de NH₄OH en agitant. Après décantation, on ajoute au résidu de l'éthanol à 95° puis en agitant 1 ml de H₂O₂ à 100 vol. On laisse reposer. On effectue deux lavages avec de l'eau ammoniacquée, on décante, puis on sèche à 200°C. On termine par une calcination à 300°C pendant 5 heures.

On obtient, dans ces conditions, un produit qui, par diffractométrie aux rayons X, s'avère être l'oxyde Fe_2O_3 γ . A la suite d'essais de solubilité du produit, la température de calcination a été portée à 500°C , limite supérieure de stabilité des marquages au césium et à l'iode. Dans ces conditions, la forme de l'oxyde obtenu est le Fe_2O_3 α .

2.2.2. Préparation d'oxydes mixtes

Nous avons étudié l'association fer-aluminium avec possibilité d'y inclure un troisième élément. Dans les particules atmosphériques examinées, le magnésium et le calcium sont fréquemment cités [6], le magnésium étant

Fig. 1. — Précipitation des hydroxydes de Fe-Al-Mg en fonction du pH (concentrations 10^{-2} M).

l'élément qui serait étroitement associé à la radioactivité dans les substrats hétérogènes; aussi, ce métal bivalent a été choisi pour la réalisation d'oxydes triples.

Du point de vue chimique, les combinaisons que peut former le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 avec des oxydes des métaux bi ou trivalents appartiennent au groupe des ferrites :

- avec les métaux bivalents, les oxydes sont du type MFe_2O_4 ,
- pour les ions trivalents, il est possible de substituer Fe^{3+} par Al^{3+} , ce qui donne des ferrialuminates du type

où M^{2+} peut être Fe^{2+} , Mg^{2+} .

On a donc cherché à obtenir de tels composés par voie humide, afin de garder le principe de marquage énoncé plus loin. La préparation consiste

en une coprécipitation des hydroxydes de Fe^{3+} , Al^{3+} et Mg^{2+} par une base, suivie d'une calcination pour obtenir les oxydes [13]. Mais si l'on veut réussir à coprécipiter deux ou trois de ces éléments, le schéma de précipitation des hydroxydes [14] de la figure 1 montre que c'est aux environs de pH 9 que se place la valeur commune limite où l'on pourra tenter de coprécipiter aluminium et magnésium.

Pour éviter les précipitations successives des différents hydroxydes, on opère à chaud en présence d'ions OH^- en excès.

On part des solutions de FeCl_3 , AlCl_3 et MgCl_2 en quantités calculées. Les solutions aqueuses sont mélangées, portées à 90°C , puis versées dans une solution d'ammoniaque au tiers, préalablement portée à 60°C . On ajuste le pH à 8,5 — 9. On laisse reposer le précipité. Après filtration, celui-ci est lavé avec une solution chaude de CINH_4 à 1 p. cent; on termine par une calcination au creuset de platine à 500°C pendant 2 h.

Les oxydes obtenus sont analysés par diffractométrie aux rayons X pour déterminer s'il s'agit d'oxydes mixtes ou de mélanges d'oxydes. Pour différentes proportions relatives, choisies dans des rapports simples, on a obtenu les composés suivants (Tableau I) :

TABLEAU I

Combinaison	Proportions		Analyse R.X.	Rendement global (p. cent)
Fe - Mg	—	1/1	Mg Fe_2O_4	62 - 70
	—	1/3	+ $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Fe - Al	—	1/1	pas d'oxydes mixtes	82 - 90
	—	1/3	mélange $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$	75 - 80
Al - Mg	—	1/1	MgO + Mg Al_2O_4	85 - 93
	—	3/1	MgO + Mg Al_2O_4	87 - 95
Fe - Al - Mg	—	1/3/3	Mg Al_2O_4	85 - 94
	—	1/3/1	[$\text{Al}_{0,91}$; $\text{Fe}_{0,09}$] O ₄ MgO Fe_2O_3	85 - 94

Les combinaisons Fe-Al et Al-Mg présentent de meilleurs rendements globaux que la combinaison Fe-Mg. La préparation par voie humide d'oxydes mixtes doubles est donc possible en partie quand on utilise le magnésium en combinaison avec le fer ou l'aluminium. Par contre, l'obtention d'un ferri-aluminate n'est pas réalisable dans ces conditions; on obtient seulement une

association des oxydes de fer et d'aluminium sous différentes variétés cristallographiques.

Les essais de fabrication d'oxyde triple font apparaître des mélanges des mêmes oxydes trouvés dans les combinaisons des éléments deux à deux.

2.3 MARQUAGE DES SUBSTRATS

2.3.1. *Par activation*

Le principe du marquage est de coprécipiter un élément activable en faible quantité avec l'hydroxyde de l'élément support. En fin d'opération, on active l'élément traceur par une réaction de capture de neutrons lents (n, γ). Le support peut s'activer également. Dans le cas du fer, seul l'isotope ^{58}Fe (0,33 p. cent) s'active avec une section efficace notable ($\sigma_{\text{act}} = 1$ barn) en donnant le fer 59 de période 45 j. Dans le cas de l'aluminium, on obtient l'isotope 28 de période très courte (2,3 min) qui disparaît rapidement. Pour le magnésium, la section efficace est seulement de 0,069 barn, ce qui n'entraîne pas d'activité parasite notable.

TABLEAU II

Quantités	Fe_2O_3	350 mg
	Fe	270 mg
	^{58}Fe	0,9 mg
	^{139}La	0,35 mg
Temps d'irradiation		24 h
Flux de neutrons		$1,5 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{s}$
Activités spécifiques	^{59}Fe	0,22 mCi/g
	^{140}La	4,99 Ci/g
Activités totales	^{59}Fe	60 μCi
	^{140}La	1,74 mCi

Le traceur choisi a été le lanthane [15] car cet élément coprécipite facilement sous forme d'hydroxyde avec le fer, sa section efficace est de 8,4 barns et une des raies gamma caractéristiques du ^{140}La à 1,6 MeV est facile à distinguer, en particulier de celles du fer à 1,10 et 1,29 MeV. La période de 40,2 h est relativement courte, ce qui limite les problèmes de contamination résiduelle, si on considère que le fer 59 est produit en quantités et en activités plus faibles. Un exemple d'élaboration et d'irradiation est donné dans le tableau II.

2.3.2. *Par traceur*

On a étudié successivement le cas de l'iode et du césium.

Le marquage par l'iode en utilisant l'activation d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{NH}_4\text{IO}_3$ ne donne pas de résultat satisfaisant : on obtient l'isotope ^{128}I qui n'a que quelques minutes de période (25 min) avec une raie gamma de 0,45 MeV. Du fait de cette courte période et de la présence d'activités parasites à vie courte telles que le ^{56}Mn provenant de micro-impuretés du fer l'utilisation de ce procédé n'est pas possible. Aussi a-t-on été conduit à effectuer la préparation à partir de l'iode 131 (émetteur gamma de 0,36 MeV et de période 8 j) [16]. La préparation est effectuée en coprécipitant l'hydroxyde ferrique et l'iodure d'argent suivant les réactions suivantes :

et les conditions du tableau III :

TABLEAU III

Quantité	— Fe_2O_3	100 mg
	— Fe	70 mg
	— ^{131}I	$8,07 \cdot 10^{-8} \text{ g}$
	— NaI	$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ (entraîneur)
Activité — totale		10 mCi
— spécifique	—	9,9 Ci/g

On obtient ainsi un produit marqué sans activité parasite; il y a cependant l'inconvénient d'être obligé de travailler en boîte à gants et des précautions doivent être prises au stade de la calcination, en utilisant un four tubulaire avec circulation de gaz et piégeage des vapeurs d'iode émises. En effet, le rendement de marquage n'est au maximum que de 70 p. cent du produit mis en œuvre du fait des pertes principalement dues au traitement thermique, bien que, théoriquement, l'iodure d'argent entraîneur ne se décompose que vers 552°C . La technique de sédimentation permet de déterminer la nature volumique du marquage. Le composé soumis à une analyse cristallographique par diffraction aux rayons X a permis d'établir que l'on a la variété α de l'oxyde ferrique cristallisant dans le système rhomboédrique; quant à l'iodure d'argent, il possède une structure hexagonale.

Le marquage par le radiocésium a d'abord fait l'objet d'essais de marquage surfacique par adsorption. L'adsorption de césium radioactif 134 sur de l'hydroxyde de fer en formation [17] a montré des rendements faibles

de l'ordre de 3 à 4 p. cent. L'utilisation de radiocésium 137 sans entraîneur n'améliore pas sensiblement le rendement de marquage [18]. Enfin, les essais d'adsorption sur oxydes de fer très purs préparés par précipitation de l'oxalate de fer aboutissent à des rendements de fixation voisins de 0 à 2 p. cent.

On a donc utilisé une autre méthode. Celle-ci consiste à coprécipiter hydroxyde de fer et bleu de Prusse. Ce dernier donne par échange potassium-césium, un bon rendement de fixation (environ 80 p. cent) [16, 17]. Ce procédé met en œuvre les réactions chimiques suivantes :

Après coprécipitation en milieu aqueux, la calcination du précipité conduit à un mélange d'oxydes Fe_2O_3 , Cs_2O_3 , et d'oxydes mixtes CsFeO_2 ou $\text{CsFe}_7\text{O}_{11}$.

La préparation est la suivante : A 12 g de FeCl_3 anhydre dissous dans 200 ml d'eau distillée, on ajoute la solution radioactive de césium en agitant vivement. On verse alors rapidement l'équivalent de 24 g de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, 3 OH_2 en solution presque saturée. Il y a formation d'un épais précipité bleu. On laisse décanter. On filtre sur fritté n° 4. Après 3 lavages à l'eau distillée froide, le précipité recueilli est séché à 60°C puis broyé en boîte à gants. La calcination finale est effectuée dans un four tubulaire à 550°C sous courant d'air pendant 2 h. On obtient ainsi 10 g de produit marqué avec un rendement de fixation supérieur à 95 p. cent de l'activité mise en œuvre. Dans le cas de la préparation d'oxydes mixtes, les rendements varient énormément suivant les proportions relatives des constituants, comme on peut le voir dans le tableau IV.

TABLEAU IV
Rendements de fixation du Cs*

Composition du support	Proportions	Rendement (p. cent)
Fe		85-95
Al		3
Mg		1
Al - Fe	3.1	84
Al - Fe	6.1	29
Mg - Fe	1.1	78
Mg - Fe	2.1	54
Al - Mg - Fe	3.3.1	6
Al - Mg - Fe	3.1.1	80

L'alumine et la magnésie, quand elles sont en proportions importantes, dépriment nettement le rendement lors de la formation d'oxydes mixtes, ce qui tend à démontrer que, seul, l'oxyde de fer joue un rôle dans la fixation du césium, notamment par la formation de composés du type FeCsO_2 et $\text{Fe}_7\text{CsO}_{11}$.

2.4. CONTROLES GRANULOMÉTRIQUES

Les mesures granulométriques des poudres obtenues ont été réalisées par mesures dimensionnelles sur un millier d'éléments au microscope photomique à l'objectif à immersion et pour les particules submicroniques, au microscope électronique.

Fig. 2. — Granulométries d'oxydes ferriques marqués.

Les courbes obtenues montrent que l'on obtient des distributions sensiblement log-normales lorsque la représentation en fréquences cumulées est réalisée sur papier log-statistique.

Fig. 3. — Granulométries d'oxydes mixtes.

Les diamètres médians des particules sont compris entre 0,8 et 2 μm suivant la nature du support ou le type de marquage (Tableau V) :

TABLEAU V
Mesures granulométriques

Composé	Diamètre médian (μm)	Ecart type
Fe_2O_3 (La)	0,84	1,9
Fe_2O_3 (I)	2,0	1,7
Fe_2O_3 (Cs)	1,0	1,9
Fe_2O_3 MgO (1/1)	1,1	1,5
Fe_2O_3 Al_2O_3 (1/1)	1,15	2,1
Al_2O_3 MgO (1/1)	1,55	1,5

La granulométrie des poudres obtenues est relativement dispersée et on note la présence de particules supérieures à 4 μm . L'élutriation des poudres par fluidisation lors de la génération d'aérosols permet de couper le spectre granulométrique vers le haut en éliminant les plus grosses particules.

3. SOLUBILITÉ EN MILIEUX AQUEUX ET SÉRIQUE

3.1. SOLUBILITÉ DU SUBSTRAT

Avant d'étudier la labilité de l'élément marqué incorporé au composé, il est nécessaire de connaître la solubilité propre au substrat dans des conditions de milieux identiques.

Ce milieu devra être un fluide biologique semblable au sérum du sang, KANAPILLY et COLL. [19-20] ont fait une étude de dissolution d'aérosols : dans des solutions NaClO , 154 M, dans des simulants du sérum et dans du sérum de chien. L'influence de la concentration d'agents chélatants, des constituants comme les phosphates et carbonates qui peuvent former des précipités, des fortes concentrations en ions H qui vont diminuer l'hydrolyse, nous ont fait préférer l'utilisation de sérums humains plutôt que celle d'un milieu synthétique de reconstitution. Les aérosols utilisés par KANAPILLY [19] sont formés de particules d'argile traitées à 1 100°C avec incorporation d'éléments marqués tels que Sr, Cs et Ce, ou d'un oxalate de Zr ayant subi un traitement thermique à 250°C, 500°C ou 900°C et les essais ont été conduits également à différents pH — 7,4, 3,0 et 2,0 [20] pour une température de 23°C. Au cours de nos essais, nous nous sommes limités au pH 7,4 correspondant au milieu sérique.

L'essai de solubilité proprement dit peut être réalisé suivant diverses techniques : écoulement direct à travers un filtre, écoulement indirect ou « léchage » statique (procédé utilisé par KANAPILLY [19]) ou agitation directe du produit dans le milieu. Nous avons retenu ce dernier procédé.

Une quantité importante d'hydroxyde ferrique est préparée suivant la méthode décrite en 1.2. Cet hydroxyde est fractionné et calciné dans plusieurs creusets de platine aux températures : 300°C, 500°C et 800°. Les poudres obtenues après broyage au mortier sont vérifiées du point de vue granulométrie et envoyées au CEA pour irradiation neutronique dans un réacteur afin d'en activer le fer suivant la réaction : $\text{Fe}(n, \gamma) {}^{59}\text{Fe}$.

Ces trois oxydes sont comparés à un échantillon d'hématite (Fe_2O_3), variété rouge à polir du commerce, utilisée par le Commissariat à l'Énergie Atomique et le Centre d'Études et de Recherches des Charbonnages de France pour tester la capacité d'autoépuration du poumon après empoussiérage, à la fois chez l'animal et chez l'homme [21].

3.1.1. Solubilité dans le sérum humain

Dans un volume déterminé, par exemple 50 ml de sérum à température constante de 37°C, une quantité connue de Fe_2O_3 (à des concentrations

allant de 0,41 à 2,35 g/l) est agitée en continu pendant 48 h, des prises d'essais sont effectuées à des temps $t_1, t_2, \dots, t_n$. Ces prises de 5 cm³ sont accompagnées à chaque fois d'un prélèvement témoin d'1 cm³ et c'est la moyenne de ces valeurs témoins qui sera retenue. Les prises de 5 cm³ sont centrifugées et filtrées sur membrane Millipore de porosité 0,22 μ m et 1 cm³ du filtrat est ensuite prélevé afin d'avoir une mesure de radioactivité γ comparative avec

Fig. 4. — Solubilité des différents oxydes en fonction du temps.

le prélèvement témoin. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une chaîne de spectrométrie gamma avec cristal d'iodure de sodium, les deux pics photo-électriques du ⁵⁹Fe à 1 100 et 1 290 keV sont intégrés pour les calculs.

L'hématite C.E.A. a été filtrée sur membrane Millipore 0,025 μ m et des particules sont encore passées dans le filtrat, il a donc fallu décanter pendant 24 h, avant de prélever l'échantillon de 1 cm³.

Le tableau VI et la figure 4 récapitulent l'ensemble des résultats obtenus.

D'après ces valeurs il apparaît que :

- la solubilité augmente avec la durée de contact mais semble tendre vers une limite;
- la quantité dissoute est constante pour un même temps d'agitation et pour un oxyde donné, quelle que soit la concentration initiale;
- la température de calcination joue un rôle très important, la solubilité décroît en fonction de la température de calcination; l'oxyde fourni par le CEA a des valeurs très proches de celles correspondant à l'oxyde 500°C.

TABLEAU VI
Solubilité en g/100 cm³ de Fe₂O₃ dans le sérum

type d'oxyde temps d'agitation	valeur moyenne pour Fe ₂ O ₃ 300°C	valeur moyenne pour Fe ₂ O ₃ 500°C	valeur moyenne pour Fe ₂ O ₃ 800°C	valeur moyenne pour Fe ₂ O ₃ C.E.A.
1 h 30	8	1,6	0,25	2,7
4 h	12	2,3	0,2	4,3
8 h		3	0,3	
24 h	22,5	5,3	0,45	6
48 h	35,5	6	0,75	7,6

3.1.2. Solubilité dans l'eau et le glycérol

Des essais ont été effectués avec les oxydes 500°C et CEA qui ont une solubilité comparable, dans l'eau et dans une solution de glycérol, afin de savoir si cette solubilité est particulière au milieu sérique. La solution de glycérol choisie est de viscosité 2,1 centipoises, comparable à celle du sérum, laquelle est comprise entre 1,7 et 2 centipoises.

TABLEAU VII
Solubilité en g/100 cm³ dans différents milieux

temps d'agitation (h)	0 < t < 12			12 < t < 48		
type d'oxyde milieu	sérum	eau	glycérol	sérum	eau	glycérol
Fe ₂ O ₃ 500°C	2,5	2,6	2,6	6	3,6	4,2
Fe ₂ O ₃ C.E.A.	3,5	5	2,7	7,5	4	6,2

D'après le tableau VII nous voyons que la solubilité dans ces milieux est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec le sérum.

3.2. LABILITÉ DU MARQUAGE

3.2.1. Marquage au ¹⁴⁰La

Le principe de marquage est basé sur la coprécipitation rapide de l'hydroxyde ferreux et de l'hydroxyde de lanthane comme décrit précédemment en

1.3. Ce marquage est volumique, ce qui a été déterminé par une méthode de sédimentation. La quantité de chlorure de lanthane introduite au début est telle que le lanthane entre dans la proportion de 1 p. mille dans le produit final, ce qui correspond pour nos essais à 0,35 mg pour 350 mg de Fe_2O_3 .

Après mise en suspension de la poudre dans l'eau et centrifugation, aucune activité notable n'est décelée dans le liquide surnageant.

3.2.2. Marquage à ^{131}I

Comme on l'a vu plus haut, la méthode retenue est la coprécipitation d'hydroxyde ferrique et d'iodure d'argent. La préparation de 100 mg de Fe_2O_3 marqué à 1 p. cent en iodure, est réalisée avec $1,2 \cdot 10^{-3}\text{g}$ de INa inactif servant d'entraîneur. Après lavage et séchage, le précipité est passé au four à 300°C pendant 5 h; à cette température l'iodure d'argent doit rester stable. Cependant, une faible partie se trouve libérée lors du traitement thermique ainsi que l'atteste la mesure de l'activité des deux flacons laveurs disposés à la sortie du four.

Les mesures de solubilité du composé dans des sérums humains sont effectuées en maintenant, sous agitation permanente pendant 24 h, à une température constante de 37°C , des quantités connues d'oxyde ferrique marqué à ^{131}I .

Deux prélèvements à différents temps ont lieu :

- l'un de 1 cm^3 qui sert de témoin;
- l'autre de 5 cm^3 , après centrifugation, 1 cm^3 du surnageant est prélevé pour la mesure comparative avec le précédent. Les mesures des activités indiquent une solubilité qui correspond à celle particulière à l'oxyde ferrique, il n'y a aucune labilité de l'élément iode à partir du composé étudié.

3.2.3. Marquage au ^{137}Cs

Le marquage par coprécipitation de sels de fer et de radiocésium par l'intermédiaire du bleu de Prusse fournit, après calcination au four pendant 2 h à 550°C , un produit peu stable en milieu aqueux.

Dans l'eau le composé va libérer instantanément une partie du Cs, cette dissolution varie de 53 à 90 p. cent suivant la grosseur des grains, elle atteint même 96 p. cent pour des granulométries très fines (inférieures à $1\text{ }\mu\text{m}$), alors qu'à partir du bleu de Prusse seul elle est de 95 p. cent. Cette différence vient probablement de ce que le césium se trouve sous un état plus dispersé dans la poudre à forte teneur en Fe_2O_3 , par suite les molécules d'eau ne peuvent s'infiltrer à l'intérieur des grains que difficilement, ce qui diminue la solubilité.

Des essais analogues dans du cyclohexane, solvant non polaire, de la poudre obtenue à partir d'une préparation avec le bleu de Prusse sans coprécipitation avec l'hydroxyde ferrique, indiquent une insolubilité totale.

Par contre, la solubilité dans du sérum humain porté à 37°C donne des résultats absolument identiques à ceux obtenus dans l'eau, au point de vue

quantité et vitesse de dissolution, quelle que soit la méthode de préparation de la poudre d'oxyde.

La solubilité du césium entrant dans la composition des différents oxydes mixtes est la même que celle obtenue avec l'oxyde de fer seul, soit de 80 à 90 p. cent sauf pour le mélange Fe_2O_3 , $6\text{Al}_2\text{O}_3$ où elle n'est que de 35 p. cent, ce qui semble confirmer l'hypothèse de la dispersion des formes solubles du césium à l'intérieur de la poudre, donc ici une plus grande difficulté d'attaque.

4. DISCUSSION

La solubilité des particules d'aérosols radioactifs est fonction de nombreux paramètres qui ne peuvent être tous considérés. La surface de contact particule-solvant est liée en particulier à la granulométrie du produit considéré, la vitesse de dissolution étant plus grande pour les particules fines, même très peu solubles. De même, la structure du grain, son hétérogénéité peuvent favoriser la pénétration du solvant. Cependant, la forme chimique de la particule est prépondérante, en particulier la température de calcination joue un rôle important. Ainsi, dans le cas de la préparation d'oxydes ferriques à diverses températures comprises entre 300 et 800°C, les différences de solubilité peuvent s'expliquer par la persistance aux faibles températures de petites quantités d'hydrates incomplètement dissociés. Le milieu de dissolution intervient également par ses caractéristiques de viscosité et surtout de pH dont dépendent étroitement les conditions d'hydrolyse de certains radioéléments. La présence éventuelle de molécules susceptibles de former des complexes est aussi un facteur important. La complexité du milieu sérique due aux nombreuses protéines en présence, est difficile à reproduire et conduit à utiliser, de préférence, le produit biologique pour des essais *in vitro*. L'agitation directe dans le milieu que nous avons utilisé donne, peut-être, des valeurs de solubilité plus fortes que celles obtenues dans des dispositifs à circulation ou à léchage, mais elle présente une bonne garantie de reproductibilité des essais. Enfin l'expérimentation a été réalisée seulement à la température de 37°C, température représentative de celle de l'organisme humain.

La labilité du marquage dépend à la fois des propriétés du marqueur et de celles du substrat. Le marqueur doit présenter une certaine stabilité physique et chimique mais ce sont ses caractéristiques de solubilité propre qui influent le plus sur la labilité du marquage. Le lanthane sous forme d'oxyde et, dans une moindre mesure, l'iode sous forme d'iodure d'argent représentent des marqueurs très stables sur oxyde ferrique; leur solubilité étant respectivement de $4 \cdot 10^{-3}$ et $3 \cdot 10^{-6}$ g pour mille à 30°C. Par contre, le césium sous forme d'oxyde passe immédiatement en solution aqueuse à partir du grain. Le substrat, de par sa cohésion, influe également sur la labilité du marquage. Même quand celui-ci est volumique, si le grain n'est pas homogène, il y a pénétration du solvant et dégradation du support. C'est peut-être le cas du marquage au radiocésium, où l'on constate pratiquement le passage rapide en solution de 90 p. cent de l'activité fixée sur la particule. Ce passage

en solution serait, cependant, plutôt expliqué par l'attaque rapide des sites du césium dans le grain, ce qui entraînerait, de proche en proche, le délitement de la particule.

5. CONCLUSION

Il apparaît clairement que les conditions de traitement du substrat sont prépondérantes pour l'interprétation des rendements de solubilité du produit, c'est le cas, notamment, de la température de calcination au cours de la préparation de l'oxyde ferrique. Par ailleurs, la rétention du radioélément dans le grain n'est pas due uniquement aux forces de cohésion et à la structure de celui-ci, mais elle dépend étroitement de la plus ou moins grande solubilité de la forme chimique sous laquelle le radioélément est inclus dans la particule.

RÉFÉRENCES

- [1] FREILING E. C., KAY M. A. Radionuclide fractionation in air burst debris. *Nature*, 1966, **209**, 236-238.
- [2] KIENTZEL J. M. Méthode d'élaboration, de contrôle et d'administration d'un aérosol radioactif. 6^e Congrès SFRP, Bordeaux, 1972.
- [3] DUCOUSOU R., GIRERD E., PASQUIER C. Traitement d'urgence des radiocontaminations respiratoires; générateurs autonomes d'aérosols de D.T.P.A. *Radioprotection*, 1974, **9**, 173-186.
- [4] KLEMENT A. W. Radioactive fallout phenomena and mechanisms. *Health Physics*, 1965, **11**, 1265-1274.
- [5] SCHELL W. R. Identification of micron sized, insoluble solids fallout particles collected during operation Redwing. Rapport USNRDL-TR-364, 1959.
- [6] BENCK R. F., CRISCO C., RUNQUIST A. W., HOLDSWORTH E. F. Characterization of fallout particles from electron microprobe X-ray analyses. *Health Physics*, 1973, **25**, 188-191.
- [7] BJORNERSTEDT R., EDVARSON K. Physics, chemistry and meteorology of fallout. *Ann. Rev. nucl. Sci.*, 1963, **13**, 505-534.
- [8] PERSSON G., SISEFSKY S. Radioactive particle from the eighth Chinese nuclear test. *Health Physics*, 1971, **21**, 421-428.
- [9] BENSON F. A., NATHANS M. W., AMOS A., LEVENTHAL L. The density of fallout particles from airbursts. *Health Physics*, 1967, **13**, 1331-1335.
- [10] MAMURO T., MATSUNAMI T., MAKI N. Solubility of fallout particles. *Health Physics*, 1965, **11**, 316-320.
- [11] ADAMS C. E., FARLOW N. H., SCHELL W. R. The Compositions, structures and origins of radioactive fallout particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, **18**, 42-56.
- [12] BOUGAULT H., GONIN A. Génération d'aérosols radioactifs. Rapport RAE n° 2/2240/1968 LCA/EM.
- [13] GEFFROY G. Préparation d'oxydes mixtes de fer, aluminium et magnésium. Rapport RAE 5/645/1974 LCA/MS.
- [14] CHARLOT G. *Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale*. Paris, Masson (1969).
- [15] CASSE M. Méthode de génération, de contrôle et d'inhalation d'un aérosol radioactif. Rapport RAE 2/645/1971 LCA/MS.

- [16] LARCHER J. Méthode de préparation d'un aérosol d'oxyde ferrique marqué à l'iode 131. Rapport RAE 3/645/1972 LCA/MS.
- [17] L'HOTE J. P. Elaboration d'un aérosol d'oxyde ferrique et d'oxydes mixtes marqués au radiocésium. Rapport RAE 4/645/1973 LCA/MS.
- [18] BLONDIAUX G. Étude de marquage de différents oxydes métalliques par du radiocésium — mesure de solubilité. Rapport RAE 7/645/1974 LCA/MS.
- [19] KANAPILLY G. M., RAABE O. G., GOH C. H. T., CHIMENTI R. A. Measurement of *in vitro* dissolution of aerosol particles for comparison to *in vivo* dissolution in the lower respiratory tract after inhalation. *Health Physics*, 1973, **24**, 497-507.
- [20] KANAPILLY G. M., GOH C. H. T. Some factors affecting the *in vitro* rates of dissolution of respirable particles of relatively low solubility. *Health Physics*, 1973, **25**, 225-237.
- [21] LE BOUFFANT L.; HENIN J. P.; MARTIN J. C., DANIEL H. Étude expérimentale de l'épuration pulmonaire. Action de l'empoussiérage sur la capacité d'épuration. Application à l'homme. *Lille Médical*, 1972, **17**, 1091-1101.