



COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**OPTIMISATION DES PROTOCOLES DE MESURAGE**

**DE  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$**

**ÉTABLISSEMENT D'UNE MÉTHODOLOGIE**

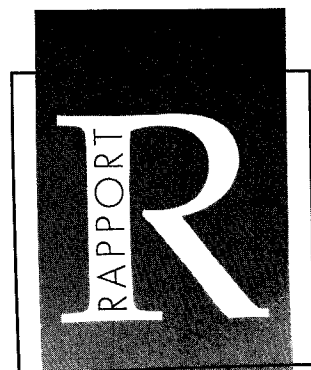
**ADAPTÉE AUX ÉCHANTILLONS DE L'ENVIRONNEMENT**

*par*

**Carole FRECHOU**

INSTITUT DE PROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE  
DÉPARTEMENT DE PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT  
SERVICE D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES  
RADIOÉCOLOGIQUES DANS LES MILIEUX NATURELS

CEA / Saclay



DIRECTION DES TECHNOLOGIES  
DE L'INFORMATION

**RAPPORT  
CEA-R-5947**

INSTITUT DE PROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

**RAPPORT CEA-R-5947 – Carole FRECHOU**

**OPTIMISATION DES PROTOCOLES DE MESURAGE DE  $^{129}\text{I}$  ET  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . ETABLISSEMENT D'UNE METHODOLOGIE ADAPTEE AUX ECHANTILLONS DE L'ENVIRONNEMENT.**

**Résumé** -  $^{129}\text{I}$ , isotope de période radioactive longue (15,7 millions d'années) est un élément naturel qui est également produit artificiellement dans le combustible nucléaire. Il est rejeté dans l'environnement au sein des effluents, liquides et gazeux, faiblement radioactifs des usines de retraitement du combustible irradié. Il est ensuite intégré dans tous les compartiments biologiques à des niveaux d'activités très variables selon leur localisation par rapport aux sources d'émission et la capacité des espèces à métaboliser et stocker l'iode.

Ce travail a permis d'évaluer les performances des méthodes de mesure de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  : Analyse par Activation Neutronique, Spectrométrie de Masse par Accélérateur, spectrométrie  $\gamma$ -X directe et scintillation liquide. Une attention particulière a porté sur l'adaptation et l'optimisation des phases radiochimiques préparatoires, associées aux deux premières techniques ci-dessus, en fonction des caractéristiques des matrices environnementales.

Dans un premier temps, les protocoles radiochimiques ont été développés et validés. Puis, différents exercices d'intercomparaison portant sur des matrices environnementales variées, caractérisées par des niveaux d'activité en  $^{129}\text{I}$  différents, ont montré la cohérence des résultats obtenus pour une gamme d'activité comprise entre 0,2 et 200  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{sec}$ .

En conclusion de ce travail, une procédure de mesurage de  $^{129}\text{I}$  dans les échantillons de l'environnement est proposée. Elle intègre un diagramme décisionnel en fonction du type de matrice, des limites de détection et du temps de réponse souhaité.

Des études d'applications complémentaires ont été menées : étude des pertes de  $^{129}\text{I}$  lors de la calcination d'une algue, étude de la variation interspécifique de  $^{129}\text{I}$  dans les algues sous l'influence des rejets liquides de La Hague, dans des thyroïdes de bovins dans le Cotentin et dans des échantillons végétaux prélevés dans l'environnement terrestre du site de Marcoule.

*2000 – Commissariat à l'Energie Atomique - France*

**RAPPORT CEA-R-5947 – Carole FRECHOU**

**OPTIMISATION OF THE MEASUREMENT PROTOCOLS OF  $^{129}\text{I}$  AND  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . METHODOLOGY ESTABLISHMENT FOR THE MEASUREMENT IN ENVIRONMENTAL MATRICES.**

**Abstract** -  $^{129}\text{I}$  is a natural long-lived isotope, with a half-life of 15,7 million years, also artificially produced in nuclear power plant. It is then released in the liquid and gaseous effluents of the nuclear fuel reprocessing plants.  $^{129}\text{I}$  is integrated in all biological compartments at different activity levels, depending on their distance from the emission source and their ability to metabolise iodine.

Performances of the different  $^{129}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  measurement techniques available : Radiochemical Neutron Activation Analysis, Accelerator Mass Spectrometry, direct  $\gamma$ -X spectrometry and liquid scintillation were evaluated. Associated radiochemical preparation steps of the two first techniques were optimized and adapted to the characteristics of the major environmental matrices.

In a first step, the radiochemical protocols were developed and validated. In a second step, intercomparison exercises have been lead on various environmental samples presenting different  $^{129}\text{I}$  activity levels. They showed the good agreement between the results given by the three techniques on different environmental matrices with activities between 0,2 and 200  $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  dry weight.

As a conclusion, a methodology for the measurement of  $^{129}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ratio in environmental samples is proposed. It includes a decisional diagram taking into account the characteristics of the matrices, the detection limits and the answer delay.

A study on the losses of  $^{129}\text{I}$  during the calcination of an algae was lead by direct  $\gamma$ -X spectrometry and application studies were made to measure  $^{129}\text{I}$  levels in different biological compartments issued from various locations:  $^{129}\text{I}$  activity interspecific variation in different species of seaweeds from the French channel coast under the relative influence of La Hague,  $^{129}\text{I}$  levels in bovine thyroids from the Cotentin area and  $^{129}\text{I}$  in vegetal samples collected around the nuclear fuel reprocessing plant of Marcoule.

*2000 – Commissariat à l'Energie Atomique - France*

- Rapport CEA-R-5947 -

CEA/Saclay

Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire

Département de Protection de l'Environnement

Service d'Études et de Recherches radioécologiques dans les milieux NATurels

OPTIMISATION DES PROTOCOLES DE MESURAGE DE  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .  
ÉTABLISSEMENT D'UNE MÉTHODOLOGIE  
ADAPTÉE AUX ÉCHANTILLONS DE L'ENVIRONNEMENT.

par

Carole FRECHOU

- Décembre 2000 -

*N° d'ordre : 6239*

**UNIVERSITE DE PARIS SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XI- ORSAY**

Discipline : Radiochimie

Présentée et soutenue publiquement par

**CAROLE FRECHOU**

**OPTIMISATION DES PROTOCOLES DE MESURAGE DE  $^{129}\text{I}$  ET  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .  
ETABLISSEMENT D'UNE METHODOLOGIE ADAPTEE AUX  
ECHANTILLONS DE L'ENVIRONNEMENT.**

Directeur de thèse : M. Michel Genet

Composition du Jury :

M. Michel GENET  
M. Dominique CALMET  
M. Bernd GRAMBOW  
M. Elis HOLM  
Mme Susan PARRY  
M. Rolf MICHEL  
M. Marc Himbert

Directeur de thèse  
Responsable IPSN  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Invité

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à exprimer mes remerciements à M. Genêt pour avoir accepté d'être le directeur de thèse universitaire de ce travail.

Que M. Grambow, du laboratoire SUBATECH de l'Ecole des Mines de Nantes, et M. Holm, du Department of Radiation Physics de L'Hôpital Universitaire de Lund, soient remerciés d'avoir accepté de lire ce manuscrit pendant l'été et d'en juger le contenu.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme Parry, de la Huxley School of Environment à l'Imperial College d'Ascot, et M. Michel, du Zentrum für Strahlenschutz de l'Université d'Hanovre, pour leur venue et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je tiens à remercier M. Himbert, du CNAM, d'avoir accepté de participer à ce jury.

M. Dominique Calmet a été l'initiateur de cette thèse et m'a suivie, et souvent précédée même, durant trois années. Il m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Qu'il soit remercié pour tout le temps qu'il m'a consacré et pour son soutien permanent, en particulier lors de la rédaction de ce mémoire. Ces quelques mots ne suffisent pas à exprimer toute mon admiration et le plaisir que j'ai eu à travailler à ses côtés.

Que M. Denis Piccot et M. André Gaudry, du Laboratoire Pierre Süe, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance. Leur disponibilité a permis de développer une collaboration des plus fructueuses.

Que Mme Françoise Yiou et M. Grant Raisbeck, du CSNSM de Gif sur Yvette, soient ici remerciés de m'avoir permis de disposer de mesures au Tandétron et du regard attentif qu'ils ont porté sur mon travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement le personnel du LMRE pour m'avoir aidée quotidiennement pendant ces trois années. Leur aide et leur disponibilité ont été précieuses. En particulier Messieurs Bouisset, Cagnat, Kerlau et Mekhlouche, qui ont su gérer les arrivées massives d'échantillons et à qui je dois tous les résultats de spectrométrie  $\gamma$  qui figurent dans ce travail.

Mme Goutelard a été d'une aide précieuse pour mes débuts en radiochimie. Son dynamisme a été un atout sérieux pour le démarrage de ce travail.

Je tiens aussi à remercier M. Fournier pour les discussions que nous avons eu quelquefois jusque tard le soir. Il a toujours été une oreille attentive et de bon conseil.

Je n'oublie pas Aline, Nathalie, Sandrine, Evelyne et Raymonde qui ont supporté les odeurs marines que j'ai souvent diffusées dans le labo. Des remerciements particuliers vont à Nathalie et Aline qui ont effectuées pour moi les analyses de CHN.

Cette thèse n'aurait pas été si aisée si je n'avais pas reçu l'aide de plusieurs personnes qui ont bien voulu me transmettre leur savoir.

Tout d'abord, je tiens à vivement remercier Mme Catherine Cossonet, de l'IPSN/DPHD, qui en réouvrant ses anciens cahiers de laboratoire m'a permis de gagner un temps inestimable.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Arthur Lally, M. Tony Dell et M. Peter Hodson qui m'ont accueillie au Central Veterinary Laboratory à Londres dans des conditions idéales.

Je tiens aussi à remercier le personnel du SCA-Cnrs de Lyon, en particulier M. Imbert et M. Viscogliosi, pour avoir accepté de me confier tous les secrets du mesurage de l'iode stable.

M. Maro et M. Hébert, du SERNAT/LERFA, ont été les premiers à m'initier à la radiochimie sur l'iode. Je les en remercie.

Mme Françoise Lévy, de COGEMA-Marcoule, m'a permis d'effectuer une campagne de prélèvements à Marcoule dans les meilleures conditions, qu'elle en soit remerciée.

Je tiens à remercier Mme Dubois du Service Vétérinaire de l'abattoir de Cherbourg, qui nous a fourni les échantillons de thyroïdes.

J'ai gardé un souvenir mémorable de mon passage à Carreau. Cette campagne de prélèvements a été un véritable baptême plutôt salé! Claude et Elisabeth, du Centre Océanographique de Marseille, et Hervé Thébault de l'antenne de La Seyne du SERNAT/LERCM en gardent sûrement un bon souvenir.

Une mention spéciale pour quelques-uns de mes compagnons de route qui ont jalonné ou suivi ces trois ans.

Corinne, Bernard et Olivier m'ont vu débarquer au 130 et ils ont bien voulu m'adopter... Que leur courage soit ici salué. Arnaud et Marielle qui ont partagé mon bureau un an chacun auraient dû les prévenir... Mais ils n'ont pas vendu la mèche! Je les en remercie.

Céline, chère Chairwoman, j'ai beaucoup aimé ces coups de fil des derniers mois qui m'ont toujours permis de prendre des fous rires mémorables. Bon courage pour la suite...

En tant que co-disciple, je te salue Patrice! Je suis heureuse de voir que tu t'engages, toi aussi, sur la voie de la connaissance. Et n'oublie jamais LE proverbe de Lao Tseu et assieds toi au bord de la rivière plus souvent.

Enfin, voilà les quelques uns sans qui je n'aurais pas eu à écrire ce manuscrit.

Papa, Maman, Ben, votre soutien de tous les instants a été indispensable pour moi. On choisit ses amis pas sa famille, moi je vote pour la mienne!

Patrice, Astrid et Jérôme, les quelques mois de travail à vos côtés m'ont apporté beaucoup, surtout l'envie de me lancer dans cette aventure de trois ans au long desquels j'ai beaucoup repensé à vous trois. Merci d'avoir su me donner envie de faire une thèse et d'avoir été de bons exemples.

Enfin, je ne remercierai jamais assez M. Didier Louvat pour m'avoir mis le pied à l'étrier dans le domaine de la recherche.

*"- Deux ans! dit Dantès, vous croyez que je pourrais apprendre toutes ces choses en deux ans?"*

*- Dans leur application, non; dans leurs principes, oui : apprendre n'est pas savoir; il y a les sachants et les savants : c'est la mémoire qui fait les uns, c'est la philosophie qui fait les autres."*

Alexandre Dumas

"Le Comte de Monte Cristo" Tome I

# SOMMAIRE





## SOMMAIRE

<b>I PROBLÉMATIQUE</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1 GÉNÉRALITÉS SUR L'IODE</b> .....	<b>3</b>
I.1.1 CHIMIE DE L'IODE .....	3
I.1.2 CYCLE DE L'IODE DANS LES BIOTOPES .....	4
I.1.3 ETAT DE L'IODE DANS LES ORGANISMES VIVANTS .....	5
I.1.4 MÉTABOLISME CHEZ LES MAMMIFÈRES .....	7
<b>I.2 IODE 129</b> .....	<b>7</b>
I.2.1 CARACTÉRISTIQUES NUCLÉAIRES .....	8
I.2.2 MODES DE PRODUCTION NATURELS .....	9
I.2.3 MODES DE PRODUCTION ARTIFICIELS : APPORTS ANTHROPIQUES .....	9
<b>I.3 MÉTHODES DE MESURAGE</b> .....	<b>11</b>
I.3.1 INTÉRÊT DE LA CONNAISSANCE DE $^{129}\text{I}$ .....	11
I.3.2 MESURAGES NUCLÉAIRES ET ISOTOPIQUES .....	12
I.3.2.1 Mesurages directs .....	12
I.3.2.2 Mesurages après radiochimie .....	12
I.3.3 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON POUR LA MESURE - RADIOCHIMIE .....	13
<b>I.4 CONCLUSION PROBLÉMATIQUE</b> .....	<b>15</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>18</b>
<b>II. MATÉRIELS ET MÉTHODES</b> .....	<b>21</b>
<b>II.1. VALIDATION ET QUALIFICATION DES TECHNIQUES DE MESURE</b> .....	<b>23</b>
II.1.1. STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE .....	23
II.1.1.1 Matériaux de référence .....	24
II.1.1.1.1 Matériaux de référence internationaux pour l'iode stable .....	24
II.1.1.1.2 Matériau de référence FC98 .....	25
II.1.1.2 Ensemble d'échantillons de même espèce couvrant une gamme d'activité .....	26
II.1.1.3 Ensemble d'échantillon présentant des natures et espèces différentes .....	27
II.1.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET SOUS-ÉCHANTILLONNAGE .....	27

## SOMMAIRE

<b>II.2. MESURAGE DE L'IODE STABLE.....</b>	<b>29</b>
II.2.1.    TECHNIQUE D'EXTRACTION.....	29
II.2.2.    TECHNIQUE DE MESURE.....	30
II.2.2.1    Séparation : colonnes Dionex AS11.....	31
II.2.2.2    Détection ampérométrique.....	32
<b>II.3. MESURAGES DE L'IODE-129 .....</b>	<b>34</b>
II.3.1.    SPECTROMÉTRIE $\gamma$ -X DIRECTE AVEC CORRECTION D'AUTO-ATTÉNUATION .....	34
II.3.1.1    Mesurages des activités .....	35
II.3.1.2    Mesurages des transmissions.....	36
II.3.2.    MÉTHODES DE MESURES AVEC RADIOCHIMIE .....	38
II.3.2.1    Etapas du tronc commun .....	39
II.3.2.1.1    Mise en solution .....	39
II.3.2.1.2    Extraction sélective.....	39
II.3.2.2    Mesurage du rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ par RNAA .....	40
II.3.2.2.1    Précipitation du $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ .....	40
II.3.2.2.2    Irradiation.....	40
II.3.2.2.3    Radiochimie post-irradiation.....	42
II.3.2.2.4    Mesurages par spectrométrie $\gamma$ des produits d'irradiation .....	42
II.3.2.2.5    Méthode d'étalonnage quasi-absolue – Méthode du $k_0$ .....	44
II.3.2.3    Mesurage du rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA) ...	46
II.3.2.3.1    Dilution isotopique.....	46
II.3.2.3.2    Précipitation de la cible d'iodure d'argent .....	47
II.3.2.3.3    Principe du Tandétron.....	47
II.3.2.4    Mesurage de $^{129}\text{I}$ par scintillation liquide .....	49
II.3.2.4.1    Chaîne de mesure .....	49
II.3.2.4.2    Liquides scintillants .....	49
II.3.2.4.3    Seuil de décision et limite de détection.....	50
<b>Bibliographie.....</b>	<b>51</b>
<b>III. RÉSULTATS - DISCUSSION .....</b>	<b>53</b>
<b>III.1.    QUALIFICATION DU MATERIAU DE REFERENCE .....</b>	<b>55</b>
III.1.1.    COMPOSITION MULTI-ÉLÉMENTAIRE DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE.....	55
III.1.2.    VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE .....	56
III.1.2.1    Mesurages de transmission .....	56

## SOMMAIRE

III.1.2.2	Mesurage de l'iode stable .....	57
III.1.3.	CONCLUSION PARTIELLE SUR LE MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE.....	57
<b>III.2.</b>	<b>QUALIFICATION DE LA METHODE D'ANALYSE DE L'IODE STABLE .....</b>	<b>58</b>
III.2.1.	OPTIMISATION DES CONDITIONS DE MISE EN ROUTE .....	59
III.2.2.	DOMAINE DE LINÉARITÉ DU SYSTÈME.....	59
III.2.3.	LIMITE DE DÉTECTION DE LA MÉTHODE DE MESURE .....	61
III.2.4.	VALIDATION DE LA MÉTHODE .....	61
III.2.4.1	Essais sur le matériau de référence GBW 7407 .....	62
III.2.4.2	Essais sur les poudres de lait BCR 151 et SRM 1549.....	62
III.2.4.3	Matériau de référence FC98.....	64
III.2.5.	CONCLUSION PARTIELLE .....	65
<b>III.3.</b>	<b>OPTIMISATION DE LA RADIOCHIMIE.....</b>	<b>67</b>
III.3.1.	OPTIMISATION DE LA MASSE DE PRISE D'ESSAI.....	67
III.3.2.	PROTOCOLE DE LA FUSION ALCALINE .....	68
III.3.2.1	Montée en température.....	68
III.3.2.2	Choix du récipient.....	69
III.3.3.	CONDITIONS D'EXTRACTION SÉLECTIVE.....	70
III.3.4.	CONCLUSION PARTIELLE SUR LES PROTOCOLES RADIOCHIMIQUES .....	70
<b>III.4.</b>	<b>TESTS PRÉLIMINAIRES .....</b>	<b>72</b>
III.4.1.	TESTS DE "REMISE EN ROUTE" DE LA RNAA .....	72
III.4.1.1	Démarche expérimentale.....	72
III.4.1.2	Mesurages des sources étalons synthétiques.....	73
III.4.2.	CONCLUSION PARTIELLE .....	75
<b>III.5.</b>	<b>INTERCOMPARAISONS .....</b>	<b>77</b>
III.5.1.	INTERCOMPARAISON 1 - MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE FC98 .....	77
III.5.1.1	Démarche expérimentale.....	77
III.5.1.2	Résultats .....	78
III.5.1.3	Comparaison des répétabilités et moyennes.....	79
III.5.1.4	Détermination des valeurs recommandées en $^{129}\text{I}$ et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .....	80
III.5.1.5	Conclusion partielle .....	82
III.5.2.	INTERCOMPARAISON 2 - ECHANTILLONS DE MÊME NATURE ET DE NIVEAUX DIFFÉRENTS	82
III.5.2.1	Démarche expérimentale.....	82
III.5.2.2	Cas des échantillons de <i>Fucus serratus</i> .....	83

## SOMMAIRE

III.5.2.2.1	Résultats.....	83
III.5.2.3	Ecarts à la moyenne .....	84
III.5.2.4	Cas des échantillons de <i>Xanthoria parietina</i> .....	85
III.5.2.4.1	Résultats.....	85
III.5.2.4.2	Ecarts à la moyenne .....	87
III.5.2.5	Conclusion partielle .....	87
III.5.3.	INTERCOMPARAISON 3 - ECHANTILLONS DE NATURES DIFFÉRENTES.....	88
III.5.3.1	Démarche expérimentale.....	88
III.5.3.2	Résultats .....	89
III.5.3.3	Conclusion partielle sur l'intercomparaison 3 .....	91
<b>III.6.</b>	<b>SCINTILLATION LIQUIDE.....</b>	<b>92</b>
III.6.1.	EXTRACTION PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.....	92
III.6.1.1	Première série d'essais.....	92
III.6.1.1.1	Démarche expérimentale .....	92
III.6.1.1.2	Résultats.....	94
III.6.1.1.3	Conclusion partielle .....	95
III.6.1.2	Deuxième série d'essais.....	95
III.6.1.2.1	Démarche expérimentale 2 .....	95
III.6.1.2.2	Résultats.....	96
III.6.1.2.3	Conclusion partielle .....	97
III.6.2.	MESURE APRÈS COMBUSTION EN FIOLE DE SCHÖNIGER.....	98
III.6.2.1	Démarche expérimentale.....	98
III.6.2.2	Résultats .....	99
III.6.2.3	Conclusion partielle .....	100
III.6.3.	CONCLUSION SUR L'ÉTUDE DE SCINTILLATION LIQUIDE ET PERSPECTIVES.....	100
<b>III.7.</b>	<b>CONCLUSION - MÉTHODOLOGIE POUR LE MESURAGE DE <math>^{129}\text{I}</math> ET <math>^{129}\text{I}/^{127}\text{I}</math>.....</b>	<b>102</b>
<b>III.8.</b>	<b>APPLICATIONS .....</b>	<b>106</b>
III.8.1.	ETUDE DES PERTES D'IODE LORS DE LA CALCINATION D'UN FUCUS SERRATUS .....	106
III.8.1.1	Contexte .....	106
III.8.1.2	Protocole expérimental.....	107
III.8.1.3	Résultats .....	107
III.8.1.4	Pertes en $^{129}\text{I}$ lors de la calcination .....	108
III.8.1.5	Corrélation entre les pertes en $^{129}\text{I}$ et en iode stable.....	109
III.8.1.6	Modification du rapport isotopique lors de la calcination.....	111

## SOMMAIRE

---

III.8.1.7	Conclusion partielle sur l'étude de calcination.....	111
III.8.2.	VARIATION INTERSPÉCIFIQUE DE LA CONCENTRATION EN $^{129}\text{I}$ DANS LES ALGUES .....	113
III.8.2.1	Contexte .....	113
III.8.2.2	Résultats .....	114
III.8.2.3	Etude des variations en $^{129}\text{I}$ .....	115
III.8.2.4	Variation du rapport isotopique.....	116
III.8.2.5	Calcul des Facteurs de concentration et évaluation de $^{129}\text{I}$ dans l'eau de mer .....	117
III.8.2.6	Conclusion sur l'étude des variations interspécifiques .....	119
III.8.3.	IODE-129 DANS DES THYROÏDES DE BOVINS DANS LE COTENTIN .....	121
III.8.3.1	Contexte .....	121
III.8.3.2	Démarche expérimentale.....	121
III.8.3.3	Résultats .....	123
III.8.3.4	Discussion .....	124
III.8.3.5	Evolution des rapports isotopiques au cours du temps.....	125
III.8.3.6	Conclusion partielle sur les mesurages de thyroïdes.....	126
III.8.4.	ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU SITE DE MARCOULE.....	128
III.8.4.1	Démarche expérimentale.....	128
III.8.4.2	Résultats .....	129
III.8.4.3	Discussion .....	130
III.8.4.4	Conclusion sur l'étude du site de Marcoule .....	130
	<b>Bibliographie.....</b>	<b>132</b>
	<b>IV. CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>133</b>

## LISTE DES TABLEAUX

### I - PROBLEMATIQUE

• Tableau I-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'iode.....	3
• Tableau I-2 : Nombres d'oxydations et espèces communes associées.....	3
• Tableau I-3 : Concentration en iode stable dans différentes matrices environnementales. ....	6
• Tableau I-4 : Caractéristiques nucléaires de l'iode-129.....	8

### II - MATERIELS ET METHODES

• Tableau II-1 : Caractéristiques des colonnes Dionex AS11.....	31
• Tableau II-2 : Caractéristiques des détecteurs germanium hyper pur type-n utilisés pour le mesurage par spectrométrie $\gamma$ . Le détecteur 000 est un type plan. ....	35
• Tableau II-3 : Caractéristiques du réacteur OSIRIS. $\phi_{th}/\phi_r$ : rapport flux thermique sur flux rapide..	41
• Tableau II-4 : Emissions $\gamma$ de $^{130}\text{I}$ .....	41
• Tableau II-5 : Emissions $\gamma$ de $^{126}\text{I}$ .....	41
• Tableau II-7 : Procédure de mesure des différents éléments irradiés. ....	43
• Tableau II-8 : Facteurs correctifs appliqués dans le cas d'un mesurage à 0,5 cm du détecteur.....	43

### III - RESULTATS - DISCUSSION

• Tableau III-1 : Composition élémentaire du matériau de référence de <i>Fucus serratus</i> FC98 mesurée par INAA et CHN. ....	55
• Tableau III-2 : Coefficients d'atténuation massique mesurés à 6 énergies sur 8 aliquotes de 60 g du matériau de référence interne FC98. ....	56
• Tableau III-3 : Résultats des mesurages d'iode stable obtenus sur 6 aliquotes de l'échantillon de référence de <i>Fucus serratus</i> par chromatographie ionique après combustion en fiole de Schöniger. ....	57
• Tableau III-4 : Concentrations d'iode stable en ppm dans des matériaux de référence internationaux certifiés.....	63
• Tableau III-5 : Concentrations en iode stable du matériau de référence interne de <i>Fucus serratus</i> FC98 mesurée par chromatographie ionique au LMRE, au SCA-Lyon et par INAA au LPS.....	64
• Tableau III-6 : Résultats de mesurages par RNAA sur des échantillons synthétiques. $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ calc : rapport calculé, $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mes : rapport mesuré, * : irradiations réalisées sur ORPHEE. ....	73
• Tableau III-7 : Rendements chimiques des étapes radiochimiques pour la mesure par RNAA. ....	75
• Tableau III-8 : Résultats des mesures en $^{129}\text{I}$ et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ sur le matériau de référence FC98 par spectrométrie $\gamma$ -X directe, SMA et RNAA associées à la Chromatographie ionique. ....	78
• Tableau III-9 : Résultats en $^{129}\text{I}$ , I stable et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ obtenus par les trois méthodes de mesure sur les échantillons de <i>Fucus serratus</i> prélevés sur six stations de la côte française de la Manche.....	83

## SOMMAIRE

- Tableau III-10 : Résultats en  $^{129}\text{I}$ , I stable et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus par les trois méthodes de mesure sur les échantillons de *Xanthoria parietina* prélevés sur six stations de la côte française de la Manche..... 85
- Tableau III-11 : Résultats des mesurages par RNAA et par Spectrométrie  $\gamma$ -X sur les matrices prélevées sur le transect de l'estran de Goury. \* : matrice pour lesquelles un ajout d'iode stable a été effectuée en début de radiochimie. .... 90
- Tableau III-12 : Caractéristique de la série d'échantillons synthétiques utilisés pour les essais après séparation chromatographique. .... 93
- Tableau III-13 : Résultats exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur les 10 cycles de comptage, le temps de comptage umulé des 10 cycles est reporté dans la deuxième colonne. .... 94
- Tableau III-14 : Caractéristiques de la série d'échantillons synthétiques. .... 95
- Tableau III-15 : Résultats obtenus sur la deuxième série d'échantillons synthétiques marqués exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur 10 cycles de comptages de 100 minutes... 96
- Tableau III-16 : Descriptif des solutions synthétiques utilisées dans la troisième série d'essais. .... 98
- Tableau III-17 : Résultats obtenus sur les échantillons synthétiques, composés de différents mélanges d'hydrate d'hydrazine et de scintillant, exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur 10 cycles de comptage de 100 minutes..... 99
- Tableau III-18 : résultats des mesurages des activités en  $^{129}\text{I}$  dans les échantillons calcinés du matériau de référence FC98. NM : Non Mesuré..... 108
- Tableau III-19 : résultats de concentrations en iode stable, carbone, hydrogène et azote dans l'échantillon après chaque étape de calcination..... 111
- Tableau III-20 : Résultats des mesurages des activités en  $^{129}\text{I}$ , des concentrations en iode stable et du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans différentes espèces d'algues classées selon leur répartition verticale sur l'estran de Goury, de la ligne de haute mer à la ligne de basse mer. \* : la quantité d'échantillon disponible n'était pas suffisante pour remplir une géométrie de comptage. L'appartenance des algues aux grands groupes est indiqué entre parenthèses : B – Brunnes, R – Rouges, V – Vertes..... 114
- Tableau III-21 : Valeurs des facteurs de concentration et de  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer calculées à partir des mesurages de I stable et  $^{129}\text{I}$  dans différentes espèces d'algues lors de deux campagnes de prélèvements. .... 118
- Tableau III-22 : Résultats en  $^{129}\text{I}$ , I stable et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus par spectrométrie  $\gamma$ -X et INAA sur les thyroïdes de bovins élevés dans la région du Nord-Ouest Cotentin. .... 123
- Tableau III-23 : Résultats des activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, concentrations en iode stable mesurées par INAA et rapports isotopiques des thyroïdes de bovins prélevées en 1980. .... 125
- Tableau III-24 : Résultats en iode stable, activité en  $^{129}\text{I}$  et rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , obtenus sur les échantillons prélevés dans l'environnement du site de retraitement de Marcoule. .... 129



**LISTE DES FIGURES**

**I - PROBLEMATIQUE**

- Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix pour  $[I]=50$  mg/l..... 4
- Figure I-2 : Abondance de l'iode dans les compartiments physiques de l'environnement [6]. ..... 5
- Figure I-3 : Taux de production, en atome/an, de  $^{129}I$  dans les principaux compartiments environnementaux ..... 9

**II - MATERIELS ET METHODES**

- Figure II-1 : Estran de Goury à marée basse (coefficient proche de 110) où a été prélevé le matériau FC98..... 25
- Figure II-2 : Localisation des stations de prélèvement le long du littoral de la Manche. .... 26
- Figure II-3 : Etagement des différentes espèces sur l'étage littoral..... 27
- Figure II-4 : Combustion en fiole de Schöniger. .... 30
- Figure II-5 : Synoptique du système de chromatographie ionique DIONEX. .... 31
- Figure II-6 : Cellule de détection ampérométrique ED40..... 32
- Figure II-7 : Dispositif utilisé pour les mesurages des transmissions avec une source étalon et un échantillon en place..... 37
- Figure II-8 : Schéma des procédures radiochimiques utilisées conduisant à l'élaboration des différentes sources nécessaires aux mesurages du rapport  $^{129}I/^{127}I$  par RNAA et SMA. .... 38
- Figure II-9 : Configuration de la navette contenant la source  $Pb(IO_3)_2$  à irradier..... 40
- Figure II-10 : Spectrogramme gamma d'un précipité d'iode d'argent après irradiation après séparation de l'iode..... 44
- Figure II-11 : schéma synoptique du Tandétron de Gif/Yvette issu de [24]..... 48

**III - RESULTATS – DISCUSSION**

- Figure III-1 : Résultats en aire obtenus sur une gamme d'étalonnage comprise entre 1 et 200 ppb. ... 60
- Figure III-2 : Résultats de l'intercomparaison interlaboratoire sur le matériau de référence FC98 pour la concentration en iode stable..... 65
- Figure III-3 : Distribution des résultats d'activités de  $^{129}I$  obtenus sur des parties aliquotes du matériau de référence FC 98 par les différentes méthodes de mesure. n représente le nombre de duplicats, la barre horizontale indique la valeur moyenne des n duplicats et la verticale représente l'écart type à  $2\sigma$ ..... 80
- Figure III-4 : Représentation des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesure classés par ordre croissant avec superposition de l'enveloppe de la distribution des valeurs. .... 81

## SOMMAIRE

- Figure III-5 : Résultats obtenus par les trois méthodes analytiques exprimés en % d'écart à la moyenne des trois résultats d'activité en  $^{129}\text{I}$  obtenus à chaque station de prélèvement. .... 84
- Figure III-6 : Activités mesurées dans les échantillons de *Xanthoria parietina* prélevés sur six stations du littoral de la Manche. .... 86
- Figure III-7 : Résultats obtenus par les trois méthodes de mesure exprimés en % d'écart à la moyenne des trois résultats d'activité en  $^{129}\text{I}$  obtenus à chaque station de prélèvement. .... 87
- Figure III-8 : Schéma des protocoles de mesurage de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . .... 104
- Figure III-9 : Schéma de la méthodologie proposée pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  et du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les matrices de l'environnement. Les temps de réponse sont mentionnés à titre indicatif considérant que les installations nécessaires sont disponibles dès réception de la source à mesurer. .... 105
- Figure III-10 : Tracé du pourcentage de  $^{129}\text{I}$  restant après calcination. .... 109
- Figure III-11 : évolution des concentrations en iode stable et des activités en  $^{129}\text{I}$  pendant la calcination du matériau de référence FC98. .... 110
- Figure III-12 : étagement vertical des différentes espèces végétales sur un faciès rocheux de la côte atlantique en mode battu et en mode abrité [12]. .... 113
- Figure III-13 : résultats des concentrations en iode stable et des activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées sur les algues prélevées à Goury en octobre 1998. Les algues sont classées par famille. .... 115
- Figure III-14 : Rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés dans les différentes espèces d'algues prélevées lors des deux campagnes de prélèvements d'octobre 1998 et mars 1999. .... 116
- Figure III-15 : Résultats de l'activité en  $^{129}\text{I}$  de l'eau de mer calculée à partir des mesurages de  $^{129}\text{I}$  et de I stable dans différentes espèces d'algues. .... 119
- Figure III-16 : Carte de la région du Nord-Ouest Cotentin où sont reportés les localités des élevages des bovins dont la thyroïde a été analysée. Quatre classes du rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ont été définies. .... 122
- Figure III-17 : Roses des vents de l'usine de La Hague à 100m par temps sec et temps de pluie. ... 124
- Figure III-18 : Valeurs des rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés dans des thyroïdes de bovins élevés dans la région Nord-Cotentin comparés aux rejets gazeux annuels émis par le centre de retraitement de La Hague. .... 126
- Figure III-19 : Carte du site des environs de l'usine de retraitement de Marcoule. Les stations de prélèvements sont matérialisées par des points accompagnés des numérotations des échantillons correspondants. .... 128

## IV - CONCLUSION GENERALE

- Figure IV-1 : Méthodologie pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les échantillons de l'environnement. .... 139



## LEXIQUE<sup>1</sup>

**Echantillon global** : Quantité constituée en réunissant et, si le produit le permet, en mélangeant les prélèvements élémentaires.

**Echantillon réduit** : Quantité provenant, si nécessaire, de la réduction de l'échantillon global et représentative du lot.

**Echantillon pour laboratoire** : Quantité déterminée de l'échantillon global ou de l'échantillon réduit telle qu'elle est envoyée au laboratoire.

**Essai d'aptitude** : Méthodes de vérification des performances d'un laboratoire en matières d'essais, au moyen d'essais interlaboratoires.

**Essai d'aptitude de type B** : Cas où des échantillons subdivisés, choisis de manière aléatoire, provenant d'une source ayant un degré d'homogénéité convenable sont distribués simultanément aux laboratoires d'essais participant.

**Essai d'intercomparaison** : Organisation, réalisation et évaluation d'essais sur de mêmes ou similaires objets ou matériaux, par deux ou plusieurs laboratoires différents, conformément à des conditions prédéterminées.

**Étalon** : Mesure matérialisée, appareil de mesure ou système de mesure destiné à définir, réaliser, conserver ou reproduire une unité ou une ou plusieurs valeurs connues d'une grandeur pour les transmettre par comparaison à d'autres instruments de mesure.

**Étalon collectif** : Ensemble de mesures matérialisées ou d'appareils de mesure semblables pour remplir en commun le rôle d'étalon.

**Exactitude de mesure** : Étroitesse entre l'accord entre le résultat d'un mesurage et la valeur (conventionnellement) vraie de la grandeur mesurée. Note : l'emploi du terme précision au lieu d'exactitude doit être évité.

**Incertitude de mesure** : Estimation caractérisant l'étendue des valeurs dans laquelle se situe la valeur vraie d'une grandeur mesurée.

**Lot** : Proportion déterminée de la livraison présumée être des mêmes caractéristiques (même variété, même degré de maturité, même calibre, même type d'emballage, etc) et permettant d'estimer sa qualité.

**Mesurage** : Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer la valeur d'une grandeur.

**Méthode de mesure** : Ensemble des opérations théoriques et pratiques, en termes généraux, mises en œuvre lors de l'exécution de mesurages selon un principe donné.

---

<sup>1</sup> Les définitions reportées dans ce lexique sont issues de :

- Norme NF X 07-001, Normes fondamentales – Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie.
- Guide ISO 43-1, Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison – Partie 1: Développement et mise en œuvre des systèmes d'essais d'aptitude.

**Méthode de mesure directe** : Méthode de mesure dans laquelle la valeur d'une grandeur à mesurer est obtenue directement, plutôt que par mesurage d'autres grandeurs liées fonctionnellement à la grandeur à mesurer.

**Métrologie** : Domaine des connaissances relatives aux mesurages

**Mesurande** : Grandeur soumise à mesurage.

**Mode opératoire (de mesure)** : Ensemble des opérations théoriques et pratiques mises en œuvre lors de l'exécution de mesurages selon une méthode donnée

**Prélèvement élémentaire** : petite quantité de marchandise prélevée en un point du lot

**Processus de mesure** : Totalité des informations, équipements et opérations relatifs à un mesurage donné.

**Répétabilité des mesurages** : Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande effectués avec l'application de la totalité des conditions suivantes :

- Même méthode de mesure,
- Même observateur
- Même instrument de mesure
- Même lieu
- Mêmes conditions d'utilisation
- Répétition sur une courte période de temps

*Note : la répétabilité peut s'exprimer quantitativement par une caractéristique de dispersion des résultats.*

**Reproductibilité des mesurages** : Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, dans le cas où les mesurages individuels sont effectués en faisant varier les conditions telles que :

- méthode de mesure,
- observateur,
- instrument de mesure,
- lieu,
- conditions d'utilisation,
- temps.

**Série d'étalons** : Ensemble d'étalons ayant des valeurs choisies spécialement pour reproduire individuellement ou par combinaison convenable une série de valeurs d'une grandeur sur une étendue connue.

**Etalon primaire** : Etalon qui présente les plus hautes qualités métrologiques dans un domaine spécifié.

**Etalon secondaire** : Etalon dont la valeur est fixée par comparaison avec un étalon primaire.

**Etalon international** : etalon reconnu par un accord international pour servir de base international à la fixation des valeurs de tous les autres étalons.

**Etalon national** : Etalon reconnu par une décision officielle nationale pour servir de base dans un pays à la fixation des valeurs de tous les autres étalons de la grandeur concernée.

**Etalon de référence** : Etalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné, duquel dérivent les mesurages effectués en ce lieu.

**Etalon de travail** : Etalon qui, habituellement étalonné par comparaison à un étalon de référence, est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des mesures matérialisées ou des appareils de mesure.

**Etalon de transfert** : Etalon utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons, des mesures matérialisées ou des appareils de mesure.

**Etalon voyageur** : Etalon, parfois de construction spéciale, prévu pour son transport en des lieux différents.

**Étalonnage** : Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs indiquées par un appareil de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée, et les valeurs connues correspondantes d'une grandeur mesurée.

**Matériau de référence** : Matériau ou substance dont une ou plusieurs propriétés sont suffisamment bien définies pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux.

**Matériau de référence certifié** : Matériau de référence dont une ou plusieurs valeurs des propriétés sont certifiées par une procédure techniquement valide, ayant un certificat ou un autre document à cet effet, qui l'accompagne ou qui peut lui être rapporté, qui est délivré par un organisme de certification.

**Valeur (d'une grandeur)** : Expression d'une grandeur sous la forme d'un nombre et d'une unité de mesure appropriée.



# **I - PROBLEMATIQUE**





# I PROBLEMATIQUE

## I.1 - GENERALITES SUR L'IODE

### I.1.1 - CHIMIE DE L'IODE

En 1811, B. Courtois, en attaquant un échantillon d'algues (varech) par de l'acide sulfurique chaud, a constaté l'apparition d'une vapeur violette qui se condensait sur les parois de la verrerie. En 1813, Davy et Gay-Lussac identifièrent ce nouvel élément et le nommèrent "iode" d'après le mot grec signifiant "violet". Cet élément est classé dans la famille des halogènes. L'iode est un solide cristallin, gris ardoise et sublimable. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I-1.

IODE	
Nombre atomique	53
Masse atomique	126,905 g.mol <sup>-1</sup>
Configuration électronique	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>
Point de fusion	113,7°C
Point d'évaporation	185,2°C
Rayon covalent	133 pm
Rayon ionique de I <sup>-</sup>	220 pm
Etats d'oxydation stables	-1, 0, 1, 5, 7

Tableau I-1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'iode.

L'existence de nombreux degrés d'oxydation rend la chimie de l'iode complexe. Le Tableau I-2 associe les différents états de valence aux composés iodés les plus courants.

Nombre d'oxydation	Espèce	Nomenclature
-1	HI	acide iodhydrique
	I <sup>-</sup>	anion iodure
0	I <sub>2</sub>	iode élémentaire
1	HOI	acide hypoïodeux
5	HIO <sub>3</sub>	acide iodique
	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	anion iodate
7	HIO <sub>4</sub>	acide periodique
	IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	anion periodate

Tableau I-2 : Nombres d'oxydations et espèces communes associées.

Le diagramme de Pourbaix (Figure I-1) représente les domaines de stabilité des espèces de l'iode, en milieu aqueux, en fonction du pH et du potentiel rédox de la solution pour une concentration donnée. La volatilité de l'iode, sous sa forme élémentaire  $I_2$ , impose un contrôle de son état de valence en milieu aqueux afin d'éviter toute perte sous forme gazeuse. Ce contrôle sera réalisé en maîtrisant trois paramètres : concentration en iode total, pH et potentiel rédox de la solution.

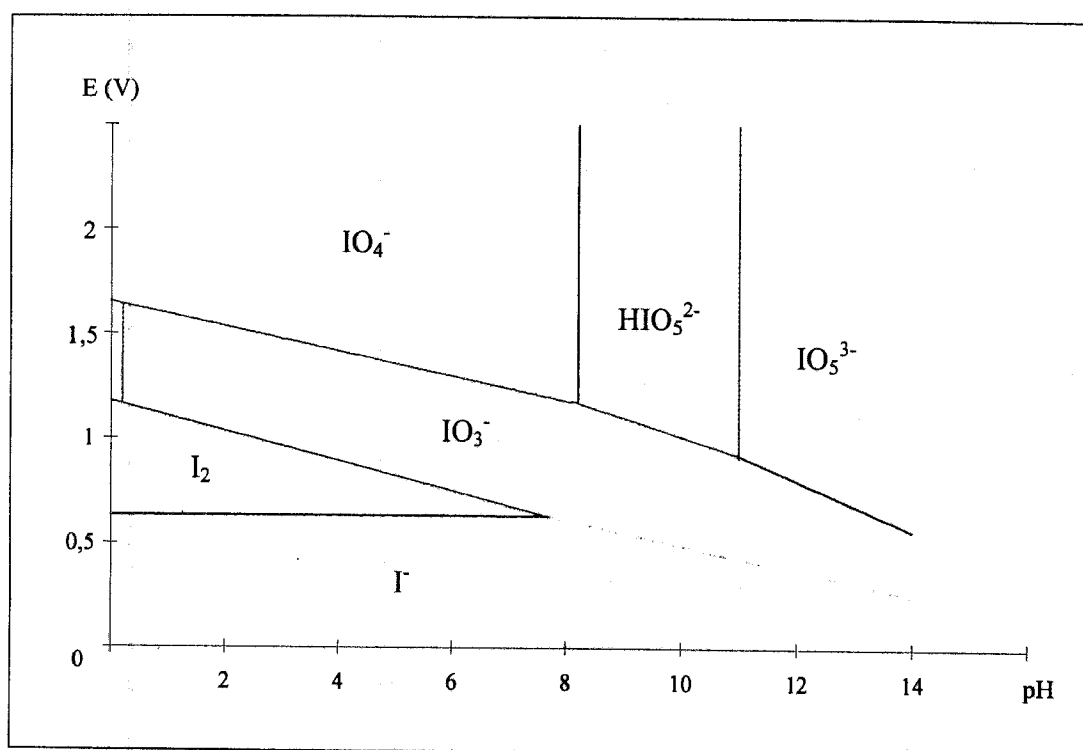


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix pour  $[I]=50$  mg/l

### I.1.2 - CYCLE DE L'IODE DANS LES BIOTOPES

L'iode est le quarante-septième élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est présent dans tous les compartiments environnementaux, sous différentes formes chimiques, et à des concentrations comprises dans une large gamme.

Dans l'eau de mer, il apparaît essentiellement sous forme d'iodure et d'iodate ainsi qu'en très petite quantité sous forme organique, en particulier dans les eaux de surface [1]. Par contre, il apparaît fortement lié à la matière organique dans les sols et les sédiments [2]. Dans l'atmosphère, l'iode est adsorbé sur les aérosols et la seule forme gazeuse d'hydrocarbure iodé détectée est celle de l'iodure de méthyle [3].

L'iode est introduit dans la biosphère par le biais du volcanisme, et est remis en circulation par les mécanismes d'érosion et de remobilisations sédimentaires (Figure I-2). Le réservoir principal d'iode biodisponible est l'hydrosphère, plus particulièrement les océans où, compte tenu de son temps de résidence, il s'est accumulé au cours des temps géologiques. Ainsi, 99% de l'iode libre se trouve dans les océans et les sédiments et l'iode présent dans l'atmosphère et la biosphère dériverait principalement de ces sources [2, 4]. Les concentrations d'iode sont donc toujours plus importantes dans les composantes du milieu marin et ses concentrations dans l'atmosphère et la biosphère diminuent quand la distance à l'océan augmente [5].

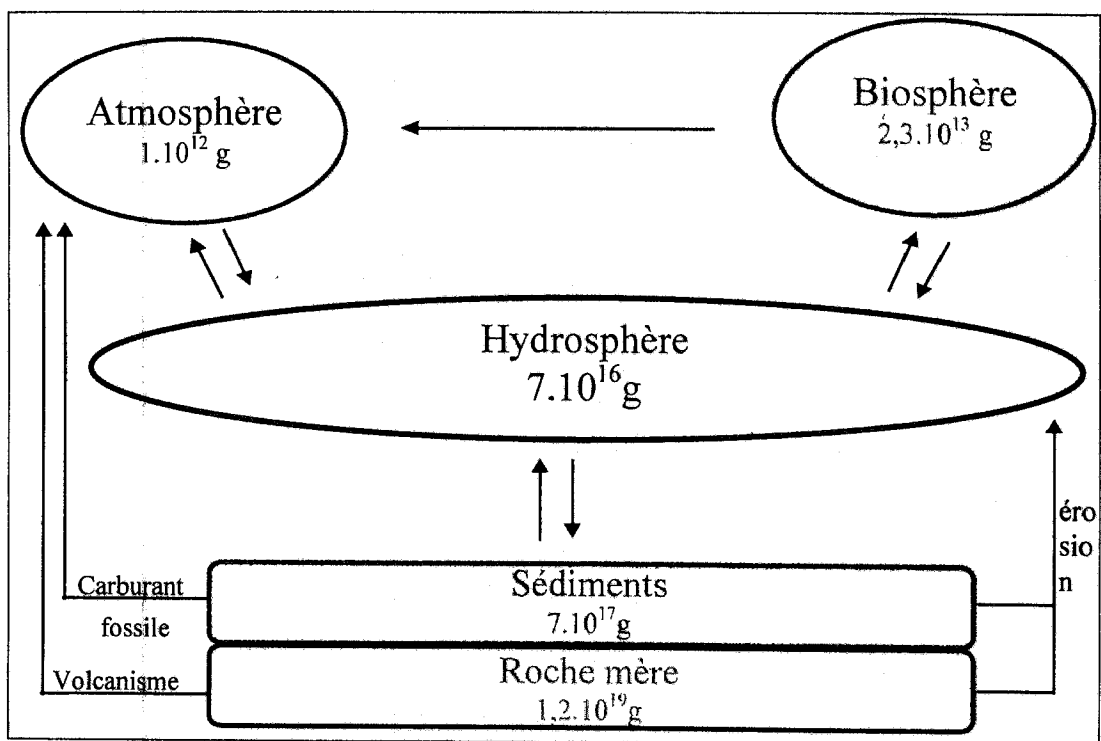


Figure I-2 : Abondance de l'iode dans les compartiments physiques de l'environnement [6].

### I.1.3 - ETAT DE L'IODE DANS LES ORGANISMES VIVANTS

Les concentrations varient fortement d'une matrice biologique environnementale à l'autre, allant de quelques ppm ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) dans des végétaux terrestres à plusieurs milliers de ppm pour les végétaux marins comme les algues (Tableau I-3). De plus, pour une même matrice, la gamme de concentrations rencontrée peut être assez large selon le milieu dans lequel elle se trouve (milieu marin ou continental) ou l'état physiologique (phase du cycle de la reproduction par exemple). Ainsi, la concentration d'iode dans les algues varie en fonction

de l'espèce considérée, de leur localisation et de la saison, facteurs qui conditionnent leur état physiologique [7].

Dans les végétaux, marins ou terrestres, l'iode semble être majoritairement sous une forme inorganique non liée lors de la phase anabolique ou présent en tant que dépôt atmosphérique sur la surface des feuilles ou des parties aériennes [2]. Par contre, dans la thyroïde des mammifères il est intégré aux hormones thyroïdiennes (§ I.1.4 - ). Dans le lait, il se trouve sous forme d'iodure.

Nature	Lieu	I stable	Référence
Sol	Danemark	5,92 mg.kg <sup>-1</sup>	[8]
	Mid Wales	1,3-5,9 mg.kg <sup>-1</sup>	[5]
	japon	1-58,9 mg.kg <sup>-1</sup>	[9]
Eau de mare	Japon	3,1 µg.l <sup>-1</sup>	[10]
Eau de mer	Danemark	30 µg.l <sup>-1</sup>	[8]
	Atlantique	54-58,9 µg l <sup>-1</sup>	[11]
Eau de pluie	Japon	2,5-6,6 µg l <sup>-1</sup>	[10]
	Inde	25,2-51,3 µg l <sup>-1</sup>	[12]
Herbe	Danemark	0,5-1 mg.kg <sup>-1</sup>	[8]
Aiguilles de pin	Japon	0,22-0,95 mg.kg <sup>-1</sup>	[10]
Lait	Inde	123 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
	Chine	11-76 µg.kg <sup>-1</sup>	[14]
Lait humain	Corée	185-2466 µg l <sup>-1</sup>	[15]
Œuf	Inde	507 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
	Chine	195-543 µg.kg <sup>-1</sup>	[14]
Poisson eau douce	Inde	790 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
Poivre	Inde	356 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
Pomme	Inde	53 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
Pomme de terre	Inde	19 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
	Chine	90-292 µg.kg <sup>-1</sup>	[14]
Raisin	Inde	96 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
Riz	Inde	438 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
Crevette	Inde	113 µg.kg <sup>-1</sup>	[13]
<i>Fucus serratus</i>	Atlantique/Manche	255-1448 mg.kg <sup>-1</sup>	[7]
<i>Fucus vesiculosus</i>	Danemark	277-375 mg.kg <sup>-1</sup>	[8]
<i>Codium fragile</i>	Chine	154 mg.kg <sup>-1</sup>	[16]
<i>Laminaria japonica</i>	Chine	3040 mg.kg <sup>-1</sup>	[16]

Tableau I-3 : Concentration en iode stable dans différentes matrices environnementales.

#### **I.1.4 - METABOLISME CHEZ LES MAMMIFERES**

L'iode est l'un des plus importants oligo-éléments pour les espèces animales. Il est un des composants naturels des hormones métabolisées par la thyroïde des mammifères : la thyroxine T4 et la tri-iodothyronine T3. Pour les humains, l'apport quotidien en iode varie en fonction des modes de nutrition et des régions mais la quantité d'hormones produite est remarquablement stable, impliquant des mécanismes efficaces de régulation [17].

A tout âge, une carence en iode entraîne des troubles de la santé. La glande thyroïde fonctionne déjà chez le fœtus et une carence en iode durant la grossesse peut entraîner des avortements spontanés ou des retards sévères et irréversibles du développement psychomoteur chez l'enfant. A la puberté, l'iode permet la poussée de croissance en s'associant avec l'hormone de croissance et les hormones sexuelles. Plus tard, une déficience en iode ou un excès de consommation peuvent provoquer respectivement des hypo ou hyperthyroïdies (goitre).

Ces troubles n'existent pas dans la plupart des pays développés où la population consomme du sel enrichi en iode ou des produits cultivés sur des sols non carencés. Les effets associés aux quantités journalières ingérées par l'homme dans le régime alimentaire sont classées comme suit [18] :

- déficience : inférieur à 0,015 mg/jour,
- normalité : 0,1 à 0,2 mg/jour,
- toxicité : au-delà de 2 mg/jour et
- dose létale : à partir de 35000 à 350000mg/jour.

Dans le cas d'une absorption de gaz I<sub>2</sub> par inhalation, la dose létale est de 10-100 mg/l.

#### **I.2 - IODE 129**

L'iode possède 33 isotopes radioactifs caractérisés par des masses comprises entre 115 et 141 [19]. Les isotopes 123, 125 et 131 de périodes radioactives respectives, 13,2 heures, 59,9 jours et 8 jours, sont employés dans le cadre d'applications médicales diagnostiques (faibles doses) ou thérapeutiques (fortes doses) [20].

L'iode-131, de période courte, est généré par les activités nucléaires. C'est l'un des produits de fission de l'uranium-235 utilisé dans les réacteurs électrogènes.

L'iode-129 est également produit durant l'utilisation du combustible nucléaire dans les installations électrogènes. De part sa période longue de 15,7 millions d'années, il devient prépondérant dans le combustible irradié par rapport à l'iode-131, qui disparaît plus rapidement. L'iode 129 a la particularité d'être un isotope radioactif produit également naturellement dans l'environnement.

### I.2.1 - CARACTERISTIQUES NUCLEAIRES

L'iode-129 est un émetteur  $\beta$ - $\gamma$ -X faible énergie dont la période radioactive est de  $15,7 \cdot 10^6$  ans. Il a une activité spécifique de  $6,5 \text{ MBq} \cdot \text{g}^{-1}$ . L'énergie maximale de la décroissance bêta est 150 keV. Les caractéristiques nucléaires de l'iode-129 sont reportées dans le Tableau I-4.

Radiation	Désintégration	Energie d'émission (keV)
<b>Non pénétrant</b>		
$\beta^-$	1	48,4
électrons de conversion K	0,8018	5
électrons de conversion L	0,0884	34,5
électrons de conversion M	0,0294	38,6
électrons Auger KLL	0,0639	24,4
électrons Auger KLX	0,0277	28,5
électrons Auger KXY	0,0045	32,6
électrons Auger LMM	0,7087	3,1
électrons Auger MXY	1,7026	0,9
Total		
<b>Pénétrant</b>		
$\gamma$	0,0801	39,5
$K\alpha_1$ rayonnement X	0,3814	29,7
$K\alpha_2$ rayonnement X	0,1968	29,4
$K\beta_1$ rayonnement X	0,1052	33,6
$K\beta_2$ rayonnement X	0,0221	34,5
L rayonnement X	0,1134	4,1

Tableau I-4 : Caractéristiques nucléaires de l'iode-129.

**I.2.2 - MODES DE PRODUCTION NATURELS**

Les différents modes de production naturels de l'iode-129 sont la spallation du xénon en haute atmosphère (rayonnement cosmique), les réactions neutroniques,  $^{128}\text{Te}(n,\gamma)$  et  $^{130}\text{Te}(n,2n)$ , et la fission spontanée de  $^{238}\text{U}$ .

Cette production naturelle conduit à un inventaire de  $8,6 \cdot 10^{26}$  atomes dans les océans (Figure I-3) [6]. Considérant une concentration moyenne d'iode dans l'océan de 60 ppb, le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pour la période pré-nucléaire dans ce compartiment est estimé à  $2,2 \cdot 10^{-12}$ . Ce rapport est variable et plus élevé à la surface terrestre et dans les eaux de sources.

Des mesures effectuées sur des échantillons datant de la période pré-nucléaire ont confirmé ces estimations. Des dépôts naturels de sels d'iodure d'argent australiens ont un rapport compris entre  $2,2 \cdot 10^{-15}$  et  $3,3 \cdot 10^{-15}$  [21]. Des thyroïdes d'humain et de bétail datant de la période pré-nucléaire présentent des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  compris entre  $4 \cdot 10^{-11}$  et  $2,5 \cdot 10^{-9}$  [22].

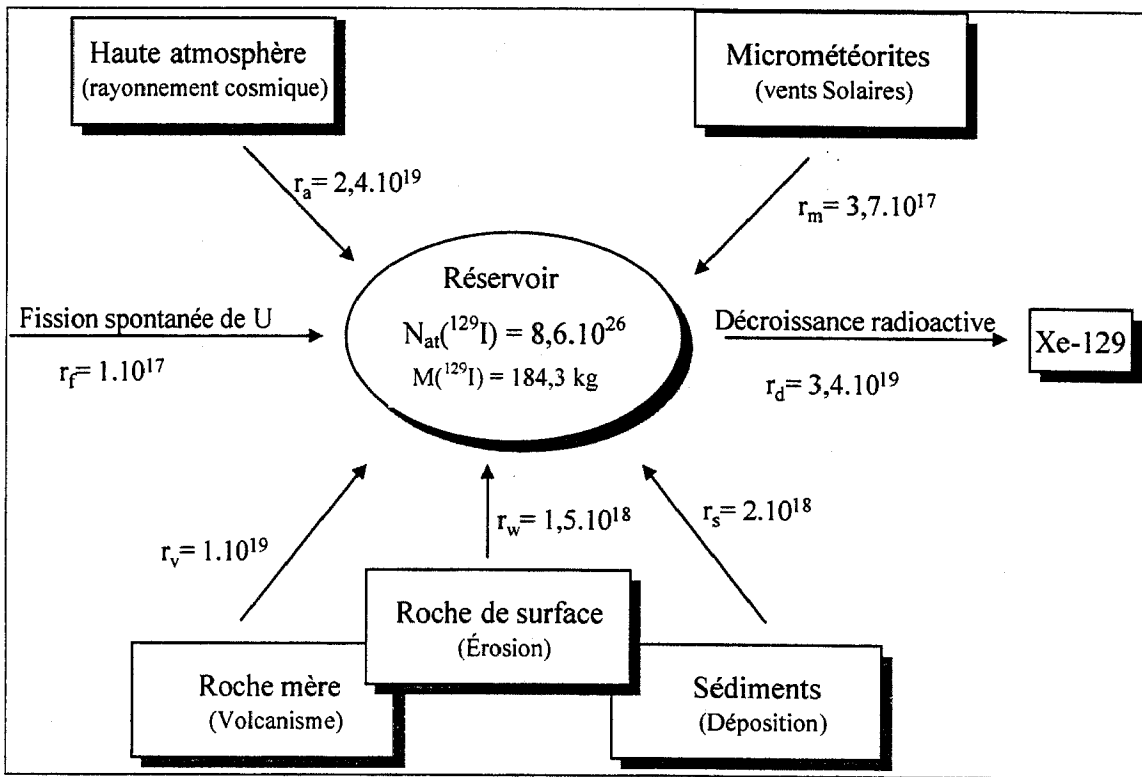


Figure I-3 : Taux de production, en atome/an, de  $^{129}\text{I}$  dans les principaux compartiments environnementaux .

**I.2.3 - MODES DE PRODUCTION ARTIFICIELS : APPORTS ANTHROPIQUES.**

A partir de 1945, l'iode-129 a été généré artificiellement par les différentes activités nucléaires. Il a été libéré dans l'atmosphère lors des essais d'explosions d'engins nucléaires à



des taux voisins de 1,11 à 1,85 TBq/ktonne équivalent TNT, ce qui conduit pour l'ensemble des essais à 370 GBq (10 Ci) soit 56 kg [23]. Il est également produit lors de la fission de  $^{235}\text{U}$  dans le combustible nucléaire électrogène. La production nette de  $^{129}\text{I}$  dans un réacteur thermique est de environ 37 kBq/mégawatt jour, dépendant du flux de neutrons et du temps d'irradiation.

En situation normale, l'iode-129, comme tous les produits de fission générés dans le combustible nucléaire, reste confiné dans le combustible irradié jusqu'à son retraitement. Il sera libéré lors de la dissolution du combustible pendant les opérations de retraitement. Les principales sources de  $^{129}\text{I}$  anthropiques sont donc les effluents liquides et gazeux des usines de retraitement du combustible irradié. Or, sa période longue,  $15,7 \cdot 10^6$  ans, fait qu'il va se comporter comme l'isotope stable, pour être peu à peu intégré à tous les compartiments de l'environnement et constituer ainsi des ajouts irréversibles à l'inventaire naturel préexistant.

Ainsi, depuis le début des activités nucléaires une augmentation drastique du rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  a été constatée. De nos jours, les valeurs de ce rapport varient de  $10^{-9}$ , pour les sites non directement influencés par des apports anthropiques directs, à  $10^{-5}$ , dans l'environnement directement soumis à l'influence d'une usine de retraitement de combustible irradié.

Cette augmentation marquée, due aux apports anthropiques, des niveaux en iode 129 dans l'environnement a été mise en évidence lors de plusieurs études. Le profil d'une carotte sédimentaire prélevée dans le delta du Mississipi, zone non influencée par les rejets d'usine de retraitement, montre des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  qui s'échelonnent de  $5 \cdot 10^{-12}$  à une profondeur de 90cm, correspondant à des dépôts sédimentaires de la période pré-nucléaire, à  $4,1 \cdot 10^{-10}$  pour une profondeur correspondant aux années 1960 où les retombées d'essais en atmosphère ont été maximales [24]. La valeur mesurée dans les sédiments de surface récents est de  $1,5 \cdot 10^{-10}$ . Sur une carotte glacière prélevée dans les alpes suisses, le marquage du début des activités de retraitement en Europe, La Hague en France et Sellafield en Angleterre, apparaît très clairement dès 1965 [25]. Le Groupe Radioécologie Nord Cotentin a estimé les quantités de  $^{129}\text{I}$  rejetées par l'installation de La Hague depuis sa mise en marche en 1966 jusqu'en 1996. Ainsi, 1305 kg auraient été rejetés sous forme liquide et 58 kg sous forme gazeuse [26].

Actuellement, trois niveaux de fond distincts peuvent être considérés dans l'environnement pour la période nucléaire [27] selon que le site est :

- très faiblement influencé par les retombées des essais d'explosion d'engins nucléaires dans l'atmosphère, et non directement marqué par les rejets d'installation industrielle (essentiellement hémisphère sud). Le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est inférieur ou égal à  $10^{-9}$ ,
- exposé aux retombées des essais d'explosion d'engins nucléaires dans l'atmosphère mais pas aux rejets d'installation (de nombreuses régions de l'hémisphère nord). Le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est compris entre  $10^{-9}$  et  $10^{-7}$ ,
- exposé aux retombées des essais, pas aux rejets chroniques d'installations industrielles, mais touchés par les retombées d'accidents nucléaires majeurs, comme Chernobyl par exemple, avec  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  supérieur à  $10^{-7}$ .

### **I.3 - METHODES DE MESURAGE**

#### **I.3.1 - INTERET DE LA CONNAISSANCE DE $^{129}\text{I}$**

L'iode-129 est l'un des radionucléides volatils générés par l'activité industrielle des usines de retraitement du combustible nucléaire irradié. Il est considéré avec le krypton-85 et le carbone-14, comme un des contributeurs majeurs en terme de dose efficace [26]. Il fait donc partie des isotopes justifiant des études de types radioécologiques, en particulier des études sur son transfert dans les chaînes alimentaires conduisant à l'homme. De nombreuses études ont été menées pour établir le devenir de l'iode présent dans les rejets d'iode d'effluents radioactifs gazeux et liquides des usines de retraitement du combustible nucléaire irradié, en particulier de sa dispersion dans l'environnement au voisinage ou à longue distance des installations [28-30].

La connaissance des activités en  $^{129}\text{I}$  dans des échantillons provenant de sites contaminés par les retombées d'accidents nucléaires majeurs, comme celui de Tchernobyl, permet l'estimation rétrospective des activités atmosphériques et des dépôts d'iode-131 au moment de l'accident [31].

Plus récemment, avec l'apparition de techniques permettant d'améliorer le niveau de détection, l'iode-129 a été utilisé comme traceur hydrologique de la circulation des masses d'eau océaniques et de leur datation [32, 33] ainsi que pour la qualification du rayonnement cosmique [34].

### I.3.2 - MESURAGES NUCLEAIRES ET ISOTOPIQUES

L'iode-129 étant un émetteur  $\beta$ - $\gamma$ -X de faible énergie, les méthodes de détection nucléaires classiques, spectrométrie  $\gamma$ , scintillation liquide et compteur proportionnel, ont jusqu'à présent été peu employées pour son mesurage. Son activité spécifique faible en faisait un radioélément peu aisément détectable par ces méthodes. Par contre, son mesurage par activation neutronique et spectrométrie de masse par accélérateur a été développé pour des niveaux relevant du domaine des traces et ultra-traces.

Deux grands types de protocoles sont utilisés. L'iode-129 peut être mesuré directement dans la matrice ou bien être extrait par une première étape radiochimique avant d'être mesuré sous la forme d'une source adaptée à la géométrie de comptage choisie selon la technique de mesure utilisée.

#### I.3.2.1 - Mesurages directs

Les raies d'émission  $\gamma$ -X de  $^{129}\text{I}$  étant à des énergies très faibles (29,7 et 39,5 keV), le phénomène d'auto-atténuation de la matrice est la principale difficulté dans le mesurage direct de cet isotope par spectrométrie  $\gamma$ -X. Des études récentes ont permis la mise au point d'une méthode de mesure de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec une correction d'auto-atténuation expérimentale [35]. Cette technique permet d'atteindre, dans des conditions de mesure classiques dans un laboratoire de surface (détecteur GeHp d'efficacité supérieure à 50% et pour un temps de comptage de 80000s) une limite de détection de  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$  de matière.

#### I.3.2.2 - Mesurages après radiochimie

Le mesurage de l'émission bêta, nécessite, du fait de la non-sélectivité entre deux radionucléides, une purification de la source à mesurer.

L'analyse par activation neutronique (NAA) est la méthode la plus employée depuis les années soixante [36-40]. En effet, elle permet de générer, par irradiation de l'iode-129, l'iode-130 de période plus courte (12,4 h) et d'activité spécifique plus importante qui est plus facilement mesurable par spectrométrie  $\gamma$ . Cette technique permet d'atteindre, en moyenne selon les installations, des limites de détection du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'ordre de  $10^{-11}$ .

En général, pour les éléments à vie longue, ( $T_{1/2} > 10^4$  ans) les mesurages par spectrométrie de masse sont plus favorables. Le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par

spectrométrie de masse à accélérateur (SMA) ou Tandétron a été développé à partir des années 1980. Parmi l'ensemble des techniques disponibles, c'est celle qui permet d'atteindre les limites de détection les plus basses pour le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-15}$ , selon les installations considérées. Les niveaux naturels de la période pré-nucléaire sont donc mesurables et cette technique a permis d'ouvrir de nombreuses perspectives pour l'utilisation de la connaissance des niveaux de  $^{129}\text{I}$  à l'état d'ultra-traces. Cependant, les problèmes d'effets mémoires, souvent évoqués pour ce type de mesurage, imposent de travailler sur des sources présentant un rapport isotopique au moins inférieur à  $10^{-10}$  [32]. Afin d'éviter toute contamination de la ligne de mesure, une dilution isotopique est alors nécessaire lorsque les échantillons sont des matrices environnementales datant de l'époque nucléaire.

Des essais de mesurage de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie de masse à couplage plasma (ICP-MS) ont permis d'obtenir des limites de détection de  $0,35 \text{ Bq.l}^{-1}$  pour la solution préparée pour le mesurage [41]. Cependant, les effets mémoires et les interférences par des isobares ou des espèces poly-atomiques restent des problèmes mal résolus pour cette technique de mesure. Une autre difficulté réside dans la préparation de l'échantillon qui doit être solubilisé. Cette étape préliminaire est souvent l'objet de conséquences inattendues, comme l'apparition d'interférences chimiques, au niveau de la mesure elle-même [42].

### **I.3.3 - PREPARATION DE L'ECHANTILLON POUR LA MESURE - RADIOCHIMIE**

A l'exception de la mesure par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, qui ne nécessite qu'une homogénéisation de l'échantillon séché, l'iode doit être extrait de la matrice environnementale et mis sous la forme d'une source adaptée à la technique de mesurage. Pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  ou du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , le nombre de techniques radiochimiques d'extraction utilisées est au moins aussi important que le nombre de techniques de mesure. Pour la RNAA des sources d'iodate de plomb ou d'iodure de palladium sont préférentiellement préparées alors que c'est un précipité d'iodure d'argent qui est fabriqué pour le mesurage par SMA et une solution pour le mesurage par ICP-MS ou par scintillation liquide.

Dans tous les cas la première étape sera la décomposition de l'échantillon afin d'extraire l'iode dans une phase soluble. Or, comme nous l'avons vu plus haut (§1.1.1.), l'iode en milieu aqueux peut être sous différents états de valence et un passage en solution nécessite un contrôle rigoureux des conditions physico-chimiques afin d'éviter des pertes par volatilisation. Plusieurs techniques de décomposition sont employées :

- la fusion alcaline : l'échantillon séché et broyé est solubilisé en milieu fortement basique et chauffé à haute température [43],
- la combustion en système clos sous flux d'oxygène : les échantillons sont calcinés dans un four annulaire sous flux d'oxygène et l'iode est piégé, sur filtre ou en solution, en sortie du four [44]. Pour les échantillons organiques, la combustion peut être réalisée dans une fiole saturée en oxygène et l'iode est piégée dans une phase aqueuse en fond de fiole [45],
- la digestion sous pression en four micro-onde est plus rarement utilisée [46],
- le leaching par le tetramethylhydroxyde ammonium (TMAH) est une méthode qui est apparue plus récemment [47, 48].

Cette première étape de décomposition est suivie d'une phase d'extraction sélective de l'iode composée de plusieurs étapes d'extraction liquide/liquide. Ces étapes mettent en jeu des réactions d'oxydo-réductions et la forte affinité de l'iode, sous sa forme  $I_2$ , pour un composé organique comme le tétrachlorure de carbone ou le toluène.

La dernière étape est, dans la plupart des cas, la précipitation d'un sel d'iodure ou d'iodate pour la fabrication de la source sous la géométrie adéquate au mesurage.

#### I.4 - CONCLUSION PROBLEMATIQUE

L'iode, halogène volatil et oligo-élément essentiel à la croissance de l'homme, est présent à des niveaux variables dans les différentes matrices environnementales. Il possède un isotope stable,  $^{127}\text{I}$ , et 33 isotopes radioactifs parmi lesquels,  $^{131}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$ , les plus courants dans l'industrie nucléaire.

L'iode-129 est un isotope émetteur  $\beta$ - $\gamma$ -X faible énergie et de période longue 15,7 millions d'années. Il est produit naturellement et artificiellement. L'apparition des activités nucléaires à partir des années 40 a induit un apport d'iode-129 dans l'inventaire préexistant et généré une augmentation très importante du rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Ce rapport, compris entre  $10^{-14}$  et  $10^{-12}$  pour la période pré-nucléaire, atteint  $10^{-5}$  dans l'environnement immédiat des usines de retraitement du combustible nucléaire irradié qui sont autorisées à le rejeter sous forme d'effluents gazeux ou liquides faiblement radioactifs.

Ses caractéristiques nucléaires en font un radioélément "difficilement mesurable" à très faibles niveaux par les méthodes de mesure nucléaires classiques, basées sur la détection de son émission  $\beta$  ou  $\gamma$  : scintillation liquide, compteur proportionnel ou spectrométrie  $\gamma$ . Les mesures de masse, ICP-MS ou SMA, et l'analyse par activation neutronique, paraissent plus favorables pour le mesurage de ce radioélément.

Il apparaît que les différentes méthodes de mesurage de  $^{129}\text{I}$  présentent chacune un domaine d'application particulier. L'activation neutronique a été plus souvent utilisée dans le cadre d'études radioécologiques ou de transfert et plus particulièrement pour des matrices présentant des rapports isotopiques supérieurs à  $10^{-10}$  correspondant à des échantillons prélevés dans des environnements sous l'influence directe des rejets d'installation de retraitement de combustible irradié.

Par contre, les mesures de masse par SMA ont jusqu'à présent été surtout utilisées dans le cadre d'études hydrologiques ou de datation de masse d'eau ainsi que pour tracer les rejets des usines de retraitement à très longue distance sur des échantillons ayant des rapports isotopiques inférieurs à  $10^{-10}$ .

Un des problèmes inhérent au mesurage de  $^{129}\text{I}$  ou du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est l'absence quasi-totale de matériau de référence international certifié, représentatif d'une matrice environnementale. Ce type d'échantillon est pourtant nécessaire pour le suivi qualité des

mesurages en routine ainsi que pour la réalisation d'exercices d'intercomparaison et la mise au point de nouvelles méthodes de mesure.

Il est donc actuellement très difficile pour un laboratoire de respecter les règles de base de fonctionnement d'un laboratoire d'essai et d'assurer un programme d'assurance qualité tant pour la mise en place d'une technique de mesure, de l'évolution des protocoles en fonction des matrices, que pour le contrôle qualité à associer au mesurage de  $^{129}\text{I}$  en routine. Il est donc également difficile de qualifier de nouvelles méthodes de mesure. Afin de palier à l'absence de matériau de référence certifié, un échantillon de référence spécifique des matrices couramment mesurées doit être constitué. En complément, le laboratoire doit participer à des exercices d'intercomparaison interlaboratoire afin de vérifier que les niveaux obtenus par la technique mise en place ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par les autres laboratoires.

Cependant, un exercice d'intercomparaison interlaboratoire, mené sous l'égide de l'AIEA en 1997, sur la mesure du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par spectrométrie de masse à accélérateur a montré que les écarts entre les résultats, sur des échantillons de l'environnement traités par chaque laboratoire participant, pouvaient atteindre deux ordres de grandeur alors qu'ils étaient concordants si l'intercomparaison portait sur des sources préparées et fournies à chaque laboratoire [49]. Cette intercomparaison a donc bien mis en évidence l'importance de la phase de préparation de l'échantillon, différente selon les laboratoires, par rapport à la phase de mesure proprement dite.

La diversité des matrices concernées par les études radioécologiques ainsi que celle des formes chimiques de l'iode dans ces matrices rend l'optimisation des méthodes de préparation radiochimiques assez complexe. De plus, les idées reçues sur l'iode, découlant essentiellement du fait que c'est un élément volatil, sont nombreuses et assez souvent contradictoires. Or, des méthodes de préparation sont actuellement disponibles et adaptées, non seulement aux matrices environnementales à traiter, mais aussi aux techniques de mesurage.

Ce travail présente les résultats obtenus pour optimiser des protocoles radiochimiques (décomposition de l'échantillon et extraction de l'iode) adaptés aux matrices caractéristiques d'échantillons de l'environnement, l'étude des performances de ces protocoles développés pour chaque méthode de mesure et l'établissement d'une méthodologie pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  ou du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  en fonction des niveaux attendus.

Dans une première partie, les différentes méthodes de mesure sont présentées ainsi que la stratégie de validation des techniques et de leur intercomparaison choisie. En particulier le choix et la fabrication du matériau de référence sont détaillés.

Dans la deuxième partie, les résultats obtenus, justifiant les choix retenus pour optimiser les phases de radiochimie nécessaires pour le mesurage par RNAA et SMA, sont exposés. Les différents exercices d'intercomparaison, utilisant les méthodes de mesure par RNAA, SMA et spectrométrie  $\gamma$ -X directe, menés sur des échantillons de l'environnement "naturellement" marqués en  $^{129}\text{I}$  sont ensuite présentés. L'ensemble des résultats obtenus par les différentes techniques de mesure étudiées débouche sur une proposition de méthodologie de mesurage de  $^{129}\text{I}$  dans les échantillons de l'environnement, tenant compte des performances de chaque technique de mesure et des performances recherchées en terme de limite de détection, de temps de réponse et de nature d'échantillon.

Enfin, dans la dernière partie, les résultats obtenus par l'application de cette méthodologie à différentes situations radioécologiques sont présentés.



BIBLIOGRAPHIE

1. Wong G.T.F., *The marine geochemistry of iodine*. Reviews in aquatic sciences, (1991). 4(1): p. 45-73.
2. Whitehead D.C., *The distribution and transformations of iodine in the environment*. Environment International, (1984 ou 1983?). 10(4): p. 321-339.
3. Korzh V.D., *Exchange of Iodine between the Ocean and the Atmosphere*. Oceanology, (1982). 22(5): p. 575-578.
4. Chameides W.L. and Davis D.D., *Iodine : its possible role in tropospheric photochemistry*. Journal of Geophysical Research, (1980). 85(C12): p. 7383-7398.
5. Fuge R., *et al.*, *Aspects of the atmospheric contribution of iodine to the environment*. (?)
6. Edwards R.R. and Rey P., *Terrestrial occurrence and distribution of iodine-129*. (1968), Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University: Pittsburgh.
7. Patti F., *et al.*, *Temporal variations of iodine-127, potassium-40 and technetium-99 concentrations in fucus serratus in the English Channel*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, articles, (1990). 142(2): p. 467-480.
8. Hou X., *et al.*, *Determination of 129I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis*. Analyst, (1999). 124: p. 1109-1114.
9. Muramatsu Y. and Yoshida S., *Neutron Activation Analysis of iodine in soil*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, (1993). 169(1): p. 73-80.
10. Muramatsu Y. and Ohmomo Y., *Iodine-129 and iodine-127 in environmental samples collected from Tokaimura/Ibaraki, Japan*. The Science of the Total Environment., (1986). 48: p. 33-43.
11. Luther III G.W., Branson Swartz C., and Ullman W.J., *Direct determination of iodide in seawater by cathodic stripping square wave voltammetry*. Analytical chemistry, (1988). 60: p. 1721-1724.
12. Sadavisan S., *Trace constituents in cloud water, rainwater and aerosol samples collected near the west coast of India during the southwest monsoon*. Atmospheric Environment, (1980). 14: p. 33-38.
13. Mahesh D.L., Deosthale Y.G., and Narasinga Rao B.S., *A sensitive kinetic assay for the determination of iodine in foodstuffs*. Food chemistry, (1992). 43: p. 51-56.
14. Hou X., *et al.*, *The study of iodine in Chinese total diets*. The science of the total environment, (1997). 193: p. 161-167.
15. Moon S. and Kim J., *Iodine content of human milk and dietary iodine intake of Korean lactating mothers*. International Journal of Food Sciences and nutrition., (1999). 50: p. 165-171.
16. Hou X., *et al.*, *Determination of bromine and iodine in biological and environmental materials using epithermal neutron activation analysis*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, (1997). 357: p. 1106-1110.
17. Thivolet C., *Endocrinologie - Fonction thyroïdienne et explorations fonctionnelles*. Cours de la Faculté RTH Laënnec, (1999). <http://cri-cirs-wnts.univ-lyon1.fr>.
18. Bowen H.J.M., *Environmental chemistry of the elements*, ed. A. press. (1979), London: Academic Press.

19. Kahn M. and Kleinberg J., *Radiochemistry of iodine*. (1977), National Academy of Sciences-National Research Council.
20. Piechowski J. and Coquin Y., *Gestion des déchets radioactifs hospitaliers*. Contrôle - La revue de l'autorité de sûreté nucléaire., (1997). **118**.
21. Srinivasan B., Alexander E.C., and Manuel O.K., *Iodine in terrestrial ores*. Science, (1971). **173**: p. 327.
22. Brauer F.P., et al., *Natural iodine and  $^{129}\text{I}$  in mammalian thyroids and environmental samples taken from sites in the USA*. (1973), International Atomic Energy Agency: Vienna.
23. NCRP Report No. 75., *Iodine-129 : evaluation of releases from nuclear power generation*. (1983), National Council on Radiation Protection and Measurements.
24. Oktay S.D., et al., *The  $^{129}\text{I}$  iodine bomb pulse recorded in Mississippi river delta sediments : results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb and C*. Geochimica et Cosmochimica Acta, (2000). **64**(6): p. 989-996.
25. Wagner M.J.M., et al., *Increase of  $^{129}\text{I}$  in the environment*. Nuclear Instruments and methods in physics research B, (1996). **113**: p. 490-494.
26. Groupe Radioécologie Nord Cotentin., *Inventaire des rejets radioactifs des installations nucléaires*. (1999).
27. Handl J., et al., *Biospheric  $^{129}\text{I}$  concentrations in the pre-nuclear age*. Health Physics, (1993). **65**(3): p. 265-271.
28. Wershofen H. and Aumann D.C., *Iodine-129 in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant : VII. Concentrations and chemical forms of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in the atmosphere*. Journal of Environmental Radioactivity, (1989). **10**: p. 141-156.
29. Daly J.C., et al., *Iodine-129 levels in milk and water near nuclear fuel reprocessing plant*. Health Physics, (1974). **26**(April): p. 333-342.
30. Doshi G.R., Joshi S.N., and Pillai K.C.,  *$^{129}\text{I}$  in soil and grass samples around a nuclear reprocessing plant*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Letters, (1991). **155**(2): p. 115-127.
31. Straume T., et al., *The feasibility of using  $^{129}\text{I}$  to reconstruct  $^{131}\text{I}$  deposition from the Chernobyl reactor accident*. Health Physics, (1996). **71**: p. 733-740.
32. Raisbeck G.M., et al. *Anthropogenic  $^{129}\text{I}$  in the Kara Sea in International conference on environmental radioactivity in the arctic and Antarctic*. (1993). Kirkenes, Norway.
33. Raisbeck G.M., et al., *I-129 from Nuclear fuel reprocessing facilities at Sellafield (U.K.) and La Hague; potential as an oceanographic tracer*. Journal of Marine Systems, (1995). **6**: p. 562-570.
34. Nishiizumi K., et al., *Measurements of I-129 in meteorites and lunar rocks by tandem accelerator mass spectrometry*. Nature, (1983). **305**: p. 611.
35. Bouisset P., et al., *Direct gamma-X spectrometry measurement of  $^{129}\text{I}$  in environmental samples using experimental self-absorption corrections*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, (1999). **437**: p. 114-127.
36. Purkayastha B.C. and Martin G.R., *The yields of  $^{129}\text{I}$  in natural and in neutron-induced fission of uranium*. Canadian Journal of Chemistry, (1956). **34**: p. 293-300.
37. Muramatsu Y., et al., *Iodine separation procedure for the determination of  $^{129}\text{I}$  and  $^{127}\text{I}$  in soil by neutron activation analysis*. J radioanal nucl chem letter, (1985). **94**: p. 329-338.

38. Norman B.R. and Iyengar V., *The application of preirradiation combustion and neutron activation analysis technique for the determination of iodine in food and environmental reference materials*. Biological Trace Element Research, (1998). **63**: p. 221-229.
39. Wilkins B.T. and Stewart S.P., *A sensitive method for the determination of Iodine-129 in environmental materials*. International journal of applied radiation and isotopes, (1982). **33**: p. 1385-1388.
40. Parry S.J., et al., *The determination of I-129 in milk and vegetation using neutron activation analysis*. The science of the total environment, (1995). **173/174**: p. 351-360.
41. Bienvenu P., Brochard E., and Excoffier E. *Détermination de l'iode-129 par ICP-MS dans des échantillons de l'environnement marin in Journées Techniques CETAMA - Mesures et analyses dans les matrices environnementales et biologiques*. (1999). INSTN/Cadarache: CEA.
42. Noé M. and Hérés A., *Optimizing the characterization of Iodine-129 and Technetium-99 in radioactive waste using inductively coupled plasma-mass spectrometry*, in *Applications of Inductively coupled plasma-mass spectrometry to radionuclide determinations*, R.W. Morrow and J.S. Crain, Editors. (1996). p. 29-37.
43. Gros R., et al., *Dosage de l'iode 129 dans les thyroïdes*. (1975), CEA-R-4691.
44. Muramatsu Y., Uchida S., and Ohmomo Y., *Determination of I-129 and I-127 in soil and tracer experiments on the adsorption of iodine in soil*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, (1990). **138(2)**: p. 377-384.
45. Schöniger W., *Eine mikroanalytische schnell bestimmung von halogen in organischen substanzen*. Mikrochim. Acta., (1955). **1**: p. 123-129.
46. Knapp G., et al., *iodine determination in biological materials. Options for sample preparation and final determination*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, (1998). **362**: p. 508-513.
47. Cho T., Akabane I., and Murakami Y., *A basic study on the application of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) alkaline digestion for the determination of some volatile elements by ICP-MS*, in *Plasma source mass spectrometry*. (??).
48. Schramel P. and Hasse S., *Iodine determination in Biological materials by ICP-MS*. Mikrochimica Acta, (1994). **116**: p. 205-209.
49. Roberts M.L., Caffee M.W., and Proctor I.D., *<sup>129</sup>I Interlaboratory comparison*. (1996), Center for Accelerator Mass Spectrometry, Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA 94551 USA.

**II – MATERIELS**

**ET**

**METHODES**



## II. MATERIELS ET METHODES

### II.1 - VALIDATION ET QUALIFICATION DES TECHNIQUES DE MESURE

Afin de valider et comparer les différentes méthodes optimisées et mises en place dans le cadre de ce travail, il a été décidé d'effectuer un exercice d'intercomparaison suivant les recommandations ISO [1, 2]. Afin de réaliser un exercice d'intercomparaison de type B selon ces recommandations, il faut disposer d'un matériau de référence qui pourrait être mesuré par les trois méthodes retenues.

Le seul matériau de référence international certifié en activité en  $^{129}\text{I}$  est le sol référencé AIEA-375 contaminé par les retombées de l'accident de Tchernobyl. La valeur recommandée pour la teneur en  $^{129}\text{I}$  est de  $12,2 \cdot 10^8 \text{ atom.g}^{-1}$  soit  $1,71 \text{ mBq.kg}^{-1}$  qui est une activité inférieure aux limites de détection atteintes par la spectrométrie  $\gamma$ -X directe. De plus, son rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  n'est pas certifié. Ce rapport a été évalué lors de différentes études qui donnent des valeurs dispersées [3, 4].

Afin d'étudier les performances des différentes techniques analytiques sur des matrices environnementales sans avoir recours à des "dopages-marquages" artificiels, qui ne reproduiraient pas les espèces chimiques présentes dans les matrices environnementales, il a été décidé d'utiliser le marquage "naturel" de l'environnement du site de rejet du centre de retraitement du combustible irradié de La Hague. Ce marquage des échantillons environnementaux diminue progressivement avec l'éloignement au point de rejet des effluents. Les variations des niveaux d'activité des échantillons prélevés le long du littoral de la Manche permettaient d'envisager d'étudier les performances des méthodes de mesure pour des matrices de natures diverses et ce, sur un gradient d'activité significatif.

Il a donc été décidé de choisir un matériau de référence représentatif des matrices environnementales mesurées au LMRE. L'analyse statistique des échantillons mesurés en routine pour la surveillance du littoral atlantique montre que 25% des matrices biologiques analysées sont des algues et plus spécifiquement du *Fucus serratus*.

#### II.1.1 - STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

La stratégie d'échantillonnage a été définie pour répondre aux différents objectifs de ce travail. Ainsi, l'optimisation, la validation et la comparaison des performances des différentes techniques de mesure nécessitaient différents échantillons :

- Un matériau de référence qui devait présenter une activité en  $^{129}\text{I}$  supérieure à la limite de détection la plus haute de toutes les techniques de mesure et présent en quantité suffisante pour permettre d'effectuer un test d'intercomparaison de type B. Le matériau destiné à ce type d'intercomparaison doit pouvoir "être subdivisé en aliquote de manière aléatoire et son homogénéité doit être garantie afin d'assurer la représentativité des mesurages effectués sur chacun d'eux" [2].

- un ensemble d'échantillons de la même espèce (même matrice environnementale) présentant un gradient d'activités en  $^{129}\text{I}$ , qui permette de comparer les différentes méthodes sur une gamme d'activités couvrant au moins un ordre de grandeur.

- différents types de matrices permettant la constitution d'un ensemble d'échantillons de matrices environnementales différentes avec des niveaux d'activités en  $^{129}\text{I}$  différents qui permette de comparer les différentes méthodes pour des échantillons de l'environnement de natures et d'espèces variées.

Le littoral Nord Cotentin et la côte française de la Manche dans son ensemble, sont sous l'influence des rejets d'effluents liquides faiblement radioactifs de l'usine de retraitement de combustible irradié de La Hague [5, 6]. Les échantillons de l'environnement marin prélevés dans ces zones présentent des niveaux d'activité en radionucléides, initialement présents dans les rejets liquides, supérieurs aux niveaux de fond du territoire français.

Ces niveaux varient selon l'éloignement du point de prélèvement au site de rejet de La Hague et selon l'espèce considérée. Afin de constituer les différents matériaux nécessaires à notre étude, des échantillons de nature et d'espèces différentes et se développant à des distances variables de l'usine de retraitement ont été prélevés sur la côte du Nord Cotentin et sur le littoral de La Manche (Figure II-2).

### II.1.1.1 - Matériaux de référence

#### II.1.1.1.1 - Matériaux de référence internationaux pour l'iode stable

Plusieurs matériaux de référence internationaux certifiés en iode stable ont été sélectionnés pour qualifier la méthode de mesurage de l'iode stable (cf certificats en Annexe 2):

- GBW 7407 : chinese soil, valeur certifiée en iode :  $19,3 \pm 1,1$  ppm,

- SRM 1549 : National Institute of Standards and Technology, poudre de lait dégraissé, valeur certifiée en iode :  $3,38 \pm 0,02 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,
- BCR 151 : Community Bureau of Reference, poudre de lait écrémé tracé, valeur certifiée en iode :  $5,35 \pm 0,14 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

#### II.1.1.1.2 - Matériau de référence FC98

Les algues accumulent les radionucléides et réagissent rapidement aux variations de concentration des radioisotopes dans l'eau. Elles sont considérées comme des indicateurs de type "sentinelle". Les algues brunes, en particulier, concentrent l'iode avec des facteurs de concentration (FC) qui peuvent atteindre 40000 pour certaines laminaires [7]. La valeur recommandée par l'AIEA est de 1000 et la gamme est comprise entre 500 et 5000 [8]. L'algue brune la plus couramment prélevée pour la surveillance de la radioactivité du littoral atlantique est le *Fucus serratus* [9].



Figure II-1 : Estran de Goury à marée basse (coefficient proche de 110) où a été prélevé le matériau FC98.

Les niveaux d'activités en  $^{129}\text{I}$  mesurés dans cette espèce, prélevée au voisinage de l'usine de La Hague, sont de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ . Cette partie du littoral du Nord-Cotentin, et en particulier la plage de Goury, est sous l'influence directe des rejets d'effluents liquides de La Hague [6, 9]. Le matériau de référence FC98 a donc été



constitué à partir d'un échantillon global de 100 kg frais de *Fucus serratus* prélevés le 12 janvier 1998 sur une zone homogène de l'estran à la sortie du port de Goury (Figure II-1).

### II.1.1.2 - Ensemble d'échantillons de même espèce couvrant une gamme d'activité

L'étage littoral atlantique est caractérisé par l'apparition des mêmes espèces végétales sur les mêmes types de substrats. Il est donc possible de prélever la même espèce végétale à plusieurs stations de la côte. De plus, il a été montré que le gradient de contamination des radionucléides artificiels décroît lorsque l'éloignement de la station de prélèvement au point de rejet de La Hague augmente. Il a donc été décidé de profiter de ces deux facteurs pour constituer deux ensembles d'échantillons de même espèce présentant un gradient en activité en  $^{129}\text{I}$ .

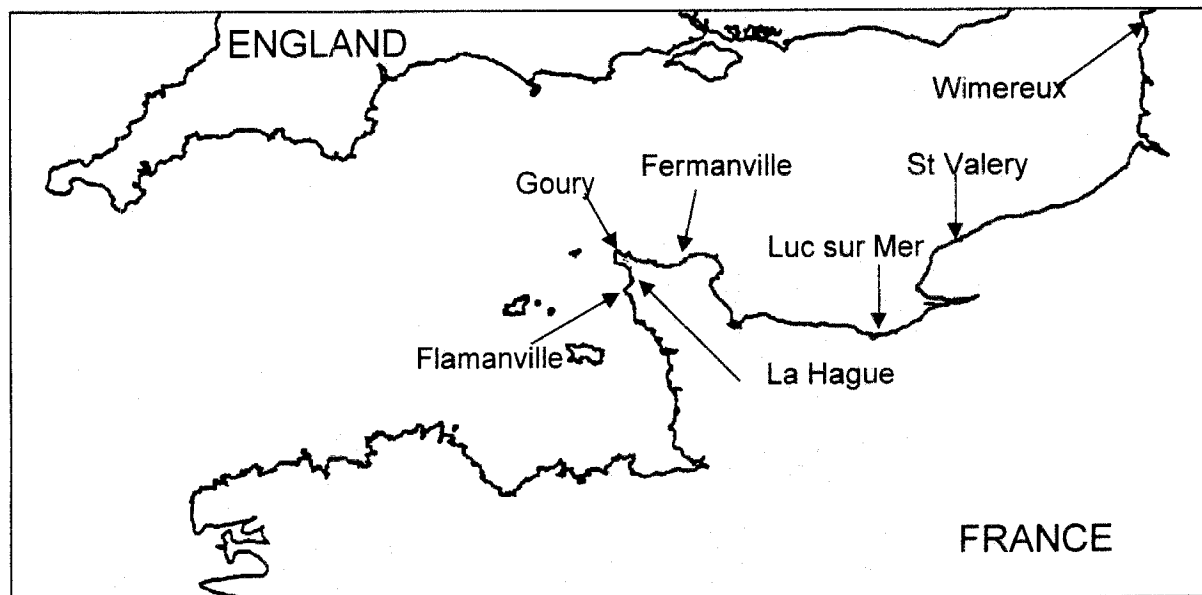


Figure II-2 : Localisation des stations de prélèvement le long du littoral de la Manche.

Deux types d'échantillons, une algue brune et un lichen, ont été collectés lors d'une même campagne qui s'est déroulée entre le 25 et le 28 octobre 1999 sur la côte du Nord Cotentin et l'ensemble du littoral de la Manche, entre Flamanville et Wimereux. A chaque station de prélèvement (Figure II-2) environ 2,5 kg de *Fucus serratus* frais ont été prélevés. Les espèces de lichen sont également utilisées comme des organismes sentinelles pour étudier les niveaux de pollution de tout type. Quelques grammes de *Xanthoria parietina*, bioindicateur terrestre, ont été prélevés simultanément aux mêmes stations.

**II.1.1.3 - Ensemble d'échantillon présentant des natures et espèces différentes**

La composition élémentaire des matrices environnementales est susceptible d'interférer sur la mesure de  $^{129}\text{I}$ . Ainsi, afin de vérifier la cohérence des résultats obtenus par les différentes techniques analytiques sur des matrices environnementales de natures différentes, une campagne de prélèvements a été organisée en octobre 1998.

Des échantillons de végétaux marins et terrestres ont été prélevés suivant un transect perpendiculaire à l'estran de la plage de Goury, allant de l'étage infralittoral à l'étage supralittoral. L'ensemble est donc constitué de diverses espèces d'algues présentes à différents étages de l'estran et des matrices terrestres de l'étage supralittoral comme des lichens, de l'herbe et des fruits (Figure II-3).

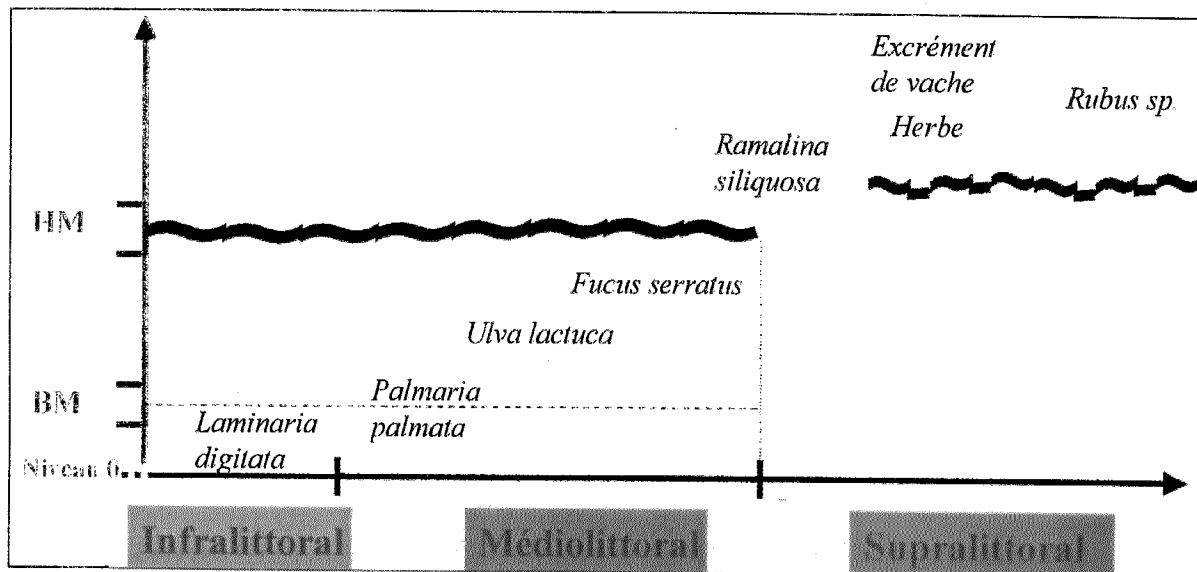


Figure II-3 : Etagement des différentes espèces sur l'étage littoral.  
HM : ligne de Haute Mer, BM : ligne de Basse Mer.

**II.1.2 - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET SOUS-ECHANTILLONNAGE**

Les échantillons ont été préparés en vue de leur mesurage en tenant compte des recommandations des normes AFNOR suivantes :

- guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons [10]
- guide général pour la préparation des échantillons [11]
- guide général pour l'échantillonnage d'indicateurs biologiques du milieu marin [12]
- méthode de prélèvement d'échantillons de sol [13].

Compte tenu de la nature volatile de l'iode et de la méconnaissance de ses formes chimiques exactes dans les matrices environnementales, une attention particulière a été portée à la régulation de la température de séchage des échantillons. De plus, la granulométrie ayant une influence directe sur la représentativité du résultat de mesurage sur une partie aliquote de l'échantillon [14], des précautions particulières ont été prises pour le broyage et l'homogénéisation.

Après le prélèvement, et un premier nettoyage/rinçage avec de l'eau de mer du site sur le terrain, l'espèce est identifiée et les informations nécessaires à l'identification de l'échantillon sont reportées sur une fiche de prélèvement (Annexe 1.1). L'échantillon est rapatrié au laboratoire et séché en étuve ventilée à une température fixe et régulée entre 60 et 80°C. Lorsqu'une masse sèche constante est atteinte, l'échantillon est débarrassé de la faune et de la flore épiphytes restantes et grossièrement broyé dans un broyeur à couteaux Waring blender de 1 litre. Il est ensuite broyé plus finement à l'aide d'un broyeur ultra-centrifuge Retsch. Ce type d'appareillage, équipé d'un tamis calibré, permet de définir la taille maximum des particules.

Dans le cas des échantillons de grande taille (plus de 1 kg de matière sèche), après homogénéisation, la subdivision en sous-échantillons, parties aliquotes de l'échantillon global, est réalisée à l'aide d'un répartiteur automatique PT1000 de Retsch (Annexe 1.1). Il a été démontré que ce type de répartition pour le sous-échantillonnage donnait une meilleure homogénéité entre les échantillons réduits et donc la meilleure représentativité de l'échantillon global [15].

*Remarque : les instruments utilisés sont lavés puis séchés à l'éthanol entre chaque échantillon traité.*

## II.2 - MESURAGE DE L'IODE STABLE

Le mesurage de l'iode stable associe une extraction de l'iode de la matrice par combustion en fiole de Schöniger [16] à une mesure par chromatographie ionique à détection ampérométrique (Annexe 1.2).

La connaissance des concentrations en iode stable est nécessaire pour calculer le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  à partir de l'activité mesurée en  $^{129}\text{I}$  ou à l'inverse au contraire pour remonter à l'activité en  $^{129}\text{I}$  à partir de la mesure du rapport isotopique en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{^{129}\text{I}}{^{127}\text{I}} = \frac{A(^{129}\text{I}) \times M_{129} \times T}{0,693 \times N_A \times ^{127}\text{I}} \quad \text{Équation 1}$$

où:  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  rapport isotopique en  $\text{g.g}^{-1}$   
 $A(^{129}\text{I})$  : activité en  $^{129}\text{I}$  de l'échantillon en  $\text{Bq.kg}^{-1}$   
 $M_{129}$  : masse molaire de  $^{129}\text{I}$  en  $\text{g.mol}^{-1}$  (129  $\text{g.mol}^{-1}$ )  
 $T$  : période de  $^{129}\text{I}$  en seconde ( $4,95.10^{14}$  s)  
 $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,02.10^{23}$   $\text{atom.mol}^{-1}$ )  
 $^{127}\text{I}$  : concentration en iode stable de l'échantillon en  $\text{g.kg}^{-1}$ .

### II.2.1 - TECHNIQUE D'EXTRACTION

Une prise d'essai de masse comprise entre 20 et 30 mg de l'échantillon séché et finement broyé est introduite dans un sachet de terphène. Ce sachet est conditionné dans une bande de papier filtre sans cendre repliée. Le tout est déposé dans un panier en platine suspendu au bouchon de la fiole.

10 ml d'une solution d'hydrate d'hydrazine 1% fraîchement préparée sont introduits dans la fiole. Celle-ci est ensuite saturée en oxygène ultra-pur. La bande de papier filtre entourant le sachet de terphène est allumée et le bouchon est mis sur la fiole. La jupe de la fiole est ensuite remplie d'eau distillée afin de faire joint pour éviter toute fuite (Figure II-4).

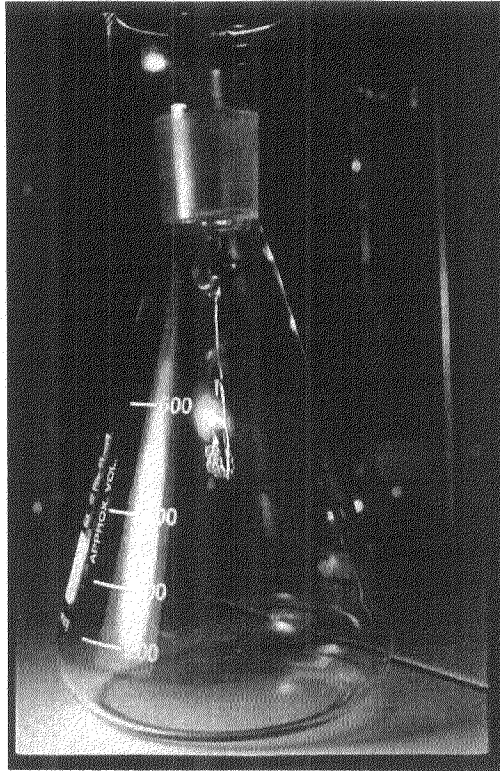


Figure II-4 : Combustion en fiole de Schöniger.

Après combustion, la fiole est agitée quelques secondes puis laissée au repos pendant au moins une heure. L'hydrate d'hydrazine piège l'iode sous forme iodure et est récupéré dans une fiole jaugée.

### II.2.2 - TECHNIQUE DE MESURE

La chromatographie ionique couple un système de séparation spécifique, composé de résines ioniques, à un système de détection qui est choisi en fonction des gammes de concentration de travail.

Trois types de détection sont possibles : détecteur ultra-violet avec une réaction post-colonne, cellule conductimétrique ou cellule ampérométrique. C'est cette dernière qui a été sélectionnée puisqu'elle permet d'atteindre les concentrations les plus basses, inférieures au ppb. La Figure II-5 schématise le système Dionex DX500 utilisé au LMRE.

Le protocole de mesure des iodures par chromatographie ionique à détection ampérométrique est décrit dans une note technique éditée par Dionex [17].

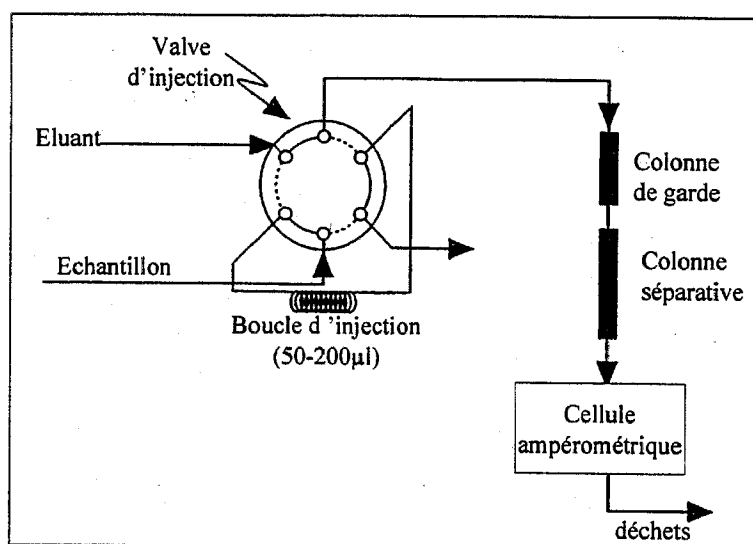


Figure II-5 : Synoptique du système de chromatographie ionique DIONEX.

### II.2.2.1 - Séparation : colonnes Dionex AS11.

Les résines présentes dans les colonnes Dionex sont dites pelliculaires, elles permettent d'obtenir des temps de stabilisation très rapides et de grandes efficacités. Elles sont chimiquement inertes et compatibles avec des milieux au pH allant 0 à 14. Le support est de type styrène/divinylbenzène. Ces polymères supports sont sulfonés en surface et portent une couche de microbilles poreuses de latex fonctionnalisée par des groupements aminés. Les caractéristiques des colonnes Dionex AS11 sont rappelées dans le Tableau II-1.

Diamètre des particules	13 $\mu\text{m}$
Réticulation du substrat	55%
Diamètre des latex	85nm
Réticulation des latex	6%
Groupements fonctionnels	Amine quaternaire sur VBC/DVB latex
Capacités $\mu\text{eq}/\text{colonne}$	40 $\mu\text{eq}$
Caractéristique du latex	très hydrophile
Limite en pH	NaOH
Compatibilité solvants	0-100%

Tableau II-1 : Caractéristiques des colonnes Dionex AS11.

L'ensemble de séparation installé pour le mesurage d'iodures en solution est une colonne de garde AG11 associée une colonne de séparation AS11. L'élué se fait avec de

l'acide nitrique 15 mM. Dans ces conditions, le temps d'élution des ions iodures est compris entre 9 et 10 minutes.

### II.2.2.2 - Détection ampérométrique.

Le bloc constituant la cellule ampérométrique ED40 (Figure II-6) est constituée d'une électrode de référence Ag/AgCl, d'une électrode de travail en métal reliée par un pont en graphite à une électrode en or et d'une contre-électrode en titane.

La détection ampérométrique est basée sur la mesure du courant généré par l'oxydation ou la réduction d'une espèce chimique à la surface de l'électrode de travail réalisée par l'application d'un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Lors d'une réaction d'oxydation, les électrons sont transférés des molécules vers l'électrode de travail dans la cellule ampérométrique. Inversement, lors d'une réaction de réduction, les électrons sont transférés de l'électrode vers l'analyte. Le courant mesuré est en général proportionnel à la concentration des espèces en solution.

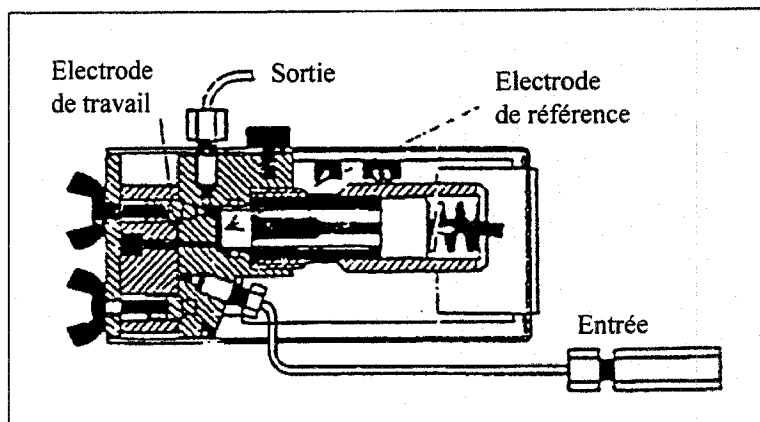
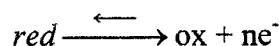


Figure II-6 : Cellule de détection ampérométrique ED40.

Les réactions d'oxydo-réduction sont régies par la loi de Nernst. Ainsi, pour une réaction du type :



alors :

$$E_{app} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \text{ avec :}$$

où :  $E_{app}$  : le potentiel appliqué

$[ox]$  et  $[red]$  : les concentrations des espèces oxydées ou réduites

$E^0$  : le potentiel standard du couple rédox pour lequel  $[ox]=[red]$ .

Lorsque le potentiel appliqué atteint une valeur suffisante, appelée valeur limite, il y a oxydation et donc une augmentation du courant généré. Le potentiel de travail est choisi de manière optimale pour fournir le courant limite représenté par le palier de la courbe  $I=f(E_{app})$ . Si le potentiel est augmenté, le bruit de fond augmente mais pas le signal. De plus, la sélectivité du système est diminuée en permettant la détection d'autres espèces chimiques.

Le courant résultant de l'oxydation de l'espèce à détecter dépend essentiellement de la concentration de cette espèce en solution. D'autres facteurs peuvent intervenir comme la température et/ou la surface de l'électrode. On s'en affranchit en gardant ces paramètres constants dans l'enceinte thermostatée qui contient les colonnes de séparation et la cellule de détection.

*Remarque : un autre type d'ampérométrie peut être utilisée, l'ampérométrie pulsée. Elle est appliquée dans les cas où la surface de l'électrode est altérée avec le temps au cours d'une analyse (le plus souvent par des dépôts polluants). Ainsi, on maintient une surface d'électrode stable et active en appliquant systématiquement un potentiel positif élevé (nettoyage de l'électrode) suivi d'un potentiel négatif (reconditionnement). On mesure dans ce cas là un courant sur un temps  $t$ , c'est à dire des coulombs.*



## II.3 - MESURAGES DE L'IODE-129

### II.3.1 - SPECTROMETRIE $\gamma$ -X DIRECTE AVEC CORRECTION D'AUTO-ATTENUATION

La spectrométrie  $\gamma$ -X est une méthode de mesure rapide, non destructive et multiélémentaire.  $^{129}\text{I}$  est un émetteur  $\gamma$ -X inférieur à 40 keV (§I.2.1) dont les photons ont un libre parcours moyen faible. L'échantillon absorbe une partie importante des photons émis. L'atténuation, qui en découle, dépend en particulier de l'épaisseur de l'échantillon et de la section efficace photoélectrique des éléments présents dans la matrice, importante pour les éléments ayant un haut Z (numéro atomique). De plus, pour abaisser les limites de détection, des géométries de grande contenance sont utilisées. Pour  $^{129}\text{I}$ , la probabilité pour que les photons caractéristiques sortent de l'échantillon est alors réduite, par rapport aux radionucléides émettant des photons à des énergies plus élevées. Une correction d'auto-atténuation doit donc être appliquée.

La simulation par code de Monte Carlo permet une approche théorique de ces facteurs correctifs mais elle nécessite la connaissance et la description complète de la composition de la matrice, de la géométrie de comptage utilisée et du détecteur. Ce type de calcul théorique est difficilement applicable dans le cas du mesurage d'échantillons de l'environnement. En effet, la composition élémentaire d'une même matrice biologique environnementale varie en fonction de différents paramètres comme le lieu de prélèvement, l'âge ou l'état physiologique. Il serait donc nécessaire de déterminer la composition élémentaire de chaque échantillon à mesurer afin de calculer le facteur de correction à appliquer pour tenir compte de l'auto-atténuation. Une méthode de détermination expérimentale du facteur de correction d'auto-atténuation a donc été établie au LMRE-Orsay. Le mesurage de l'activité en  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X avec une détermination des facteurs correctifs se déroule donc en deux étapes.

Dans un premier temps, un mesurage d'activité est réalisé sur les pics d'émission X à 29,7 keV et le pic  $\gamma$  à 39,5 keV. Le second mesurage permet de déterminer le facteur correctif d'auto-atténuation aux différentes énergies d'émissions de  $^{129}\text{I}$ . Cette détermination nécessite simplement d'accéder aux coefficients d'atténuation massiques par un mesurage de transmission. L'efficacité de détection de  $^{129}\text{I}$  dans l'échantillon par rapport à celle dans la source d'étalonnage certifiée est alors simplement corrigée de cette différence d'atténuation dans l'échantillon et dans la source étalon.

**II.3.1.1 - Mesurages des activités**

Les échantillons sont conditionnés dans des géométries de type cylindrique, de 17, 60, 200 ou 380ml selon le niveau attendu en  $^{129}\text{I}$ , la masse d'échantillon disponible et la sensibilité recherchée.

Pour cette étude, les mesures d'activité en  $^{129}\text{I}$  ont été effectuées avec des détecteurs HPGe de type-n d'efficacité relative à 1,33 MeV comprise entre 51 et 69% ou avec un détecteur plan (Tableau II-2). Le détecteur GeHP de type-n permet de couvrir une gamme d'énergie plus large, de 10 keV jusqu'à 2,5 MeV, et ainsi d'améliorer le caractère multiélémentaire de l'analyse. Le détecteur plan possède une meilleure résolution mais est limité à une détection des émissions entre 0 et 500 keV.

Les temps de comptage sont compris entre 80000 et 240000 secondes en fonction des limites de détection recherchées. Les activités sont déterminées à l'aide du logiciel Genie-PC Canberra v2.3. L'incertitude associée au calcul des activités intègre l'incertitude de l'étalonnage et celle de la statistique de comptage. Les procédures de mesure, les installations utilisées et leur performance associées sont décrites dans une publication antérieure [18].

détecteur réf	Efficacité relative à 1,33MeV (%)	FWMH à 30keV (eV)	FWMH à 122keV (eV)	taille du cristal (mm)		fenêtre	
				longueur	diamètre	type	Epaisseur (mm)
241	24	700	850	47,9	52,8	Al	0,5
000		350	530	15,9	36,9	C	0,76
260	26	650	800	49,9	54,6	Al	1,27
510	51	700	850	73,4	62,9	Be	0,5
560	56	800	1000	76,1	66	Be	0,5
580	58	700	900	75,8	65,7	Be	0,5
680	68	900	1000	79,9	69,9	Be	0,5
690	69	750	900	74	69,3	Be	0,5

Tableau II-2 : Caractéristiques des détecteurs germanium hyper pur type-n utilisés pour le mesurage par spectrométrie  $\gamma$ . Le détecteur 000 est un type plan.

Les résultats en activité présentés dans cette étude sont donnés pour l'émission X à 29,7 keV et la raie  $\gamma$  à 39,5 keV. Cette dernière présente une moins bonne statistique de comptage en particulier dans le cas d'activités massiques inférieures à 10 Bq.kg<sup>-1</sup> sec.

### II.3.1.2 - Mesurages des transmissions

Les mesurages de transmission sont effectuées avec un détecteur Ge-HP de type-n d'efficacité relative 24%. Un double dispositif de collimation de 4 mm de diamètre est réalisé dans une succession de quatre briques de plomb de 25 mm d'épaisseur chacune.

Les sources étalons utilisées pour les mesurages de transmission entre 22,5 keV et 1,4 MeV sont une source de <sup>137</sup>Cs de 18,5.10<sup>7</sup> Bq, de diamètre 12 mm, et une source ponctuelle de diamètre 3mm, contenant de l'<sup>241</sup>Am (119 kBq), du <sup>109</sup>Cd (133 kBq) et de l'<sup>152</sup>Eu (103kBq). Elles ont été préparées et certifiées par le laboratoire de Métrologie des rayonnements Ionisants (LMRI-CEA). Les temps de comptage sont compris entre 80000 s et 240000 s.

Les sources calibrées, situées à 40 cm de la fenêtre du détecteur, sont centrées grâce à un système de repérage au-dessus du premier collimateur de la brique supérieure. L'échantillon à mesurer est disposé sous cette première brique sur le deuxième collimateur, constitué des trois briques positionnées immédiatement au-dessus du détecteur (Figure II-7). L'ensemble du dispositif est lui-même installé dans une enceinte aux parois en plomb de 5 cm d'épaisseur, recouvertes intérieurement de cuivre électrolytique. Ce château est situé au second sous-sol du LMRE sous une dalle de béton boré de 3 m d'épaisseur. La présence de radon est réduite par un renouvellement d'air extérieur filtré.

Cette mesure permet de déterminer le coefficient d'atténuation massique associé à l'échantillon dans la géométrie de comptage [19]. Il est calculé par différence entre la quantité de photons atteignant le détecteur après traversée de l'échantillon et celle atteignant le détecteur après traversée d'un conteneur vide selon l'équation suivante :

$$\mu_m(E) = \frac{S}{m} \ln \left( \frac{A(E)}{A_0(E)} \right)$$

où : A(E) et A<sub>0</sub>(E) : aires nettes des pics d'émission à l'énergie E (cps) respectivement pour l'échantillon et la géométrie vide,  
 m : masse de prise d'essai d'échantillon dans la géométrie de comptage (g)  
 S : section de la géométrie de comptage (cm<sup>2</sup>)

Le facteur correctif d'auto-absorption est calculé à partir de cette valeur d'après l'équation suivante :

$$FC(G,E) = \frac{fc_{ref}(G,E)}{fc_{sam}(G,E)} = \frac{(1 - e^{-\mu_{ref}(E)x(G)})}{(1 - e^{-\mu_{sam}(E)x(G)})} \times \frac{\mu_{sam}(E)}{\mu_{ref}(E)}$$

où : FC(G,E) : facteur correctif pour la géométrie G utilisée et l'énergie E considérée,  
 x : épaisseur de l'échantillon en géométrie cylindrique,  
 ref et sam : indiquent les paramètres correspondant respectivement au matériau de référence primaire et à l'échantillon

L'activité corrigée est ensuite calculée selon l'équation ci-dessous :

$$A_{corr}(G,E) = A_{mes}(G,E).FC(G,E)$$

où :  $A_{corr}$  : activité corrigée  
 $A_{mes}$  : activité mesurée  
 FC : facteur correctif calculé

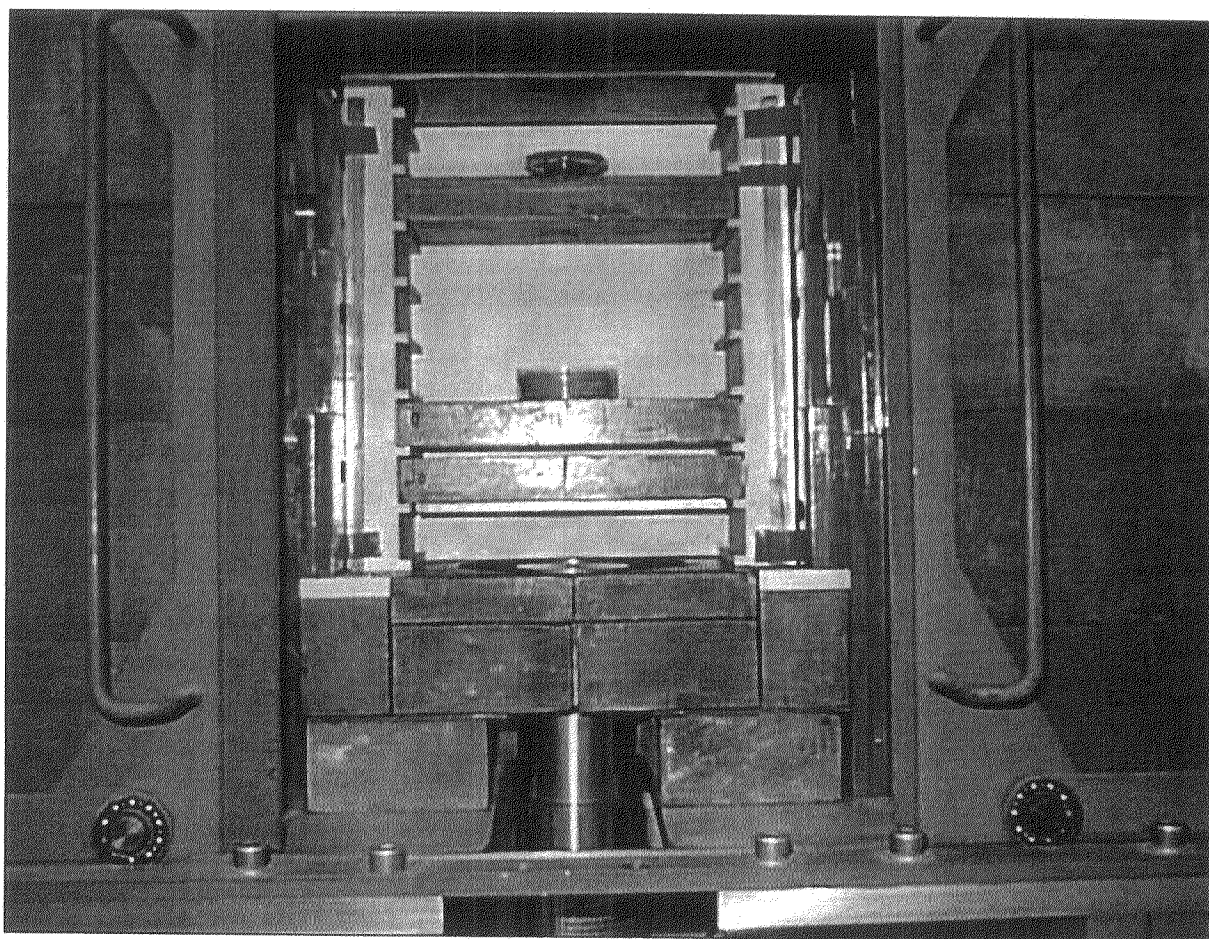


Figure II-7 : Dispositif utilisé pour les mesurages des transmissions avec une source étalon et un échantillon en place.

### II.3.2 - METHODES DE MESURES AVEC RADIOCHIMIE

Les protocoles de préparation ont été développées afin d'optimiser les opérations radiochimiques aux contraintes imposées par les techniques de mesure nécessitant la fabrication d'une source. Dans ce cas, les premières étapes radiochimiques (mise en solution et extraction sélective de l'iode) ont été développées avec pour objectif d'être communes aux différentes méthodes et regroupées dans un tronc commun (Annexe 1.3). Par contre, les modes de précipitation finaux retenus pour la fabrication des sources sont spécifiques de chaque technique de mesure (Figure II-8).

Les étapes spécifiques à chaque type de mesure, dilution isotopique pour la SMA et radiochimie post-irradiation pour la RNAA sont décrites dans les paragraphes correspondant à ces techniques de mesurage. Ces deux techniques donnent des résultats en rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  en  $\text{at.}\cdot\text{at}^{-1}$  ou  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  qui peuvent être convertis en activité massique en  $^{129}\text{I}$  en utilisant les résultats de concentration en iode stable mesurée par chromatographie ionique (§ II.2).

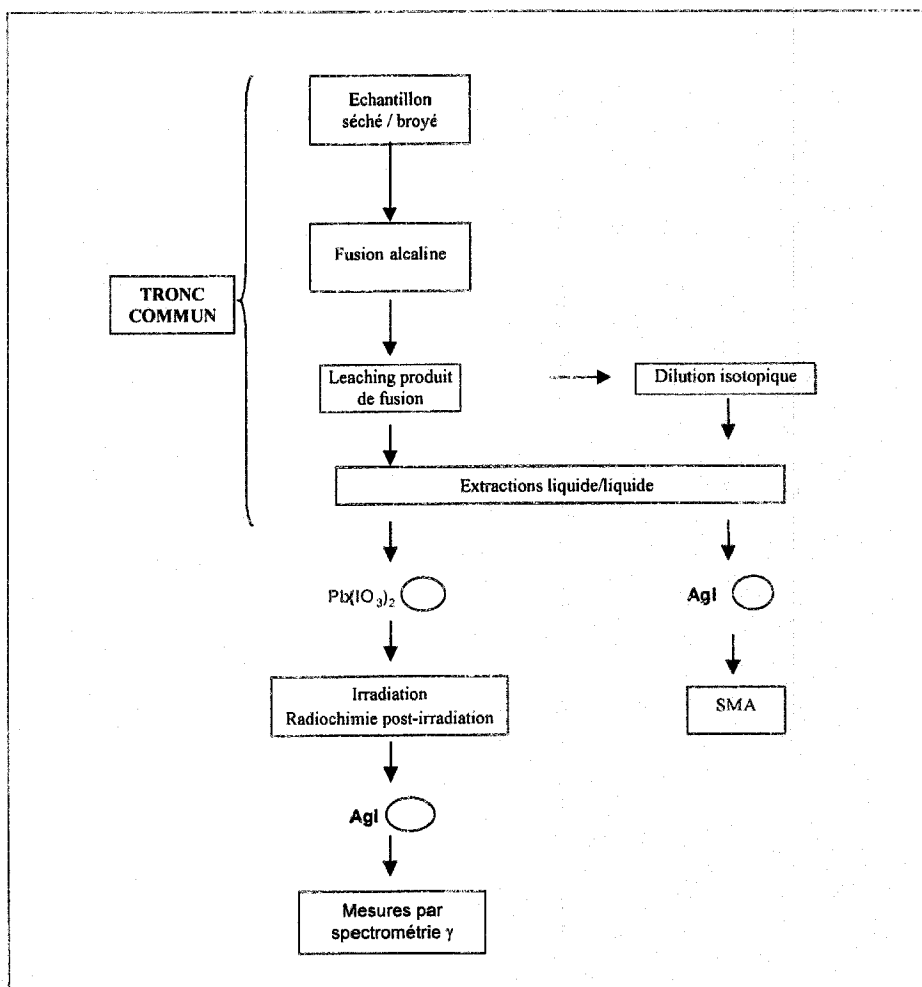


Figure II-8 : Schéma des procédures radiochimiques utilisées conduisant à l'élaboration des différentes sources nécessaires aux mesurages du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par RNAA et SMA.

### II.3.2.1 - Etapes du tronc commun

#### II.3.2.1.1 - Mise en solution

La méthode de solubilisation retenue est une fusion alcaline dans une solution de soude avec une montée lente en température à 550°C. Le milieu est réducteur afin de conserver l'iode sous sa forme I<sup>-</sup> et d'éviter ainsi des pertes par volatilisation sous sa forme élémentaire I<sub>2</sub>. La récupération du produit de fusion est effectuée après broyage du gâteau de fusion. Il est dissous dans de l'eau distillée additionnée d'un sel qui permet de garantir la nature réductrice du milieu. Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 heures. Après avoir laissé décanter, il est centrifugé puis filtré sur büchner. Le filtrat est ensuite récupéré pour l'extraction sélective de l'iode en solution.

#### II.3.2.1.2 - Extraction sélective

L'extraction sélective de l'iode du filtrat est effectuée suivant des cycles successifs d'extraction/réextraction de l'iode entre une phase aqueuse et une phase organique. Dans un premier temps, du toluène est ajouté sur la phase aqueuse qui est ensuite acidifiée, par de l'acide nitrique concentré, jusqu'à pH 1,7. Le toluène ayant une densité inférieure à celle du filtrat, il reste au-dessus de la phase aqueuse. Ainsi, toute perte d'iode par volatilisation lors de cette étape d'acidification est évitée puisque le toluène piège l'iode élémentaire. L'addition de nitrite de sodium oxyde l'iode en I<sub>2</sub>, la phase aqueuse se colore en orange et redevient peu à peu incolore alors que I<sub>2</sub> passe dans le toluène qui se colore en rose.

Après agitation, les deux phases sont transférées dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est éliminée. La phase organique est rincée par de l'acide nitrique 10%. L'iode est ensuite extrait en retour dans une solution de bisulfite de sodium puis réextrait dans le toluène après ajout de nitrite de sodium. Enfin, l'iode est extrait dans une solution adéquate pour la précipitation de la source : Pb(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pour l'activation neutronique (Annexe 1.4) et AgI pour la spectrométrie de masse par accélérateur (Annexe 1.5.).

### II.3.2.2 - Mesurage du rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ par RNAA

Le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par activation neutronique se déroule en quatre étapes : une radiochimie pré-irradiation (tronc commun et précipitation), l'irradiation dans un réacteur à flux de neutrons qui induit les réactions suivantes :  $^{129}\text{I}(n,\gamma)^{130}\text{I}$  et  $^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$ , une radiochimie post-irradiation et un mesurage par spectrométrie  $\gamma$  des isotopes  $^{126}\text{I}$  et  $^{130}\text{I}$  générés pendant l'irradiation. Afin de faciliter la mise en œuvre de l'analyse par activation neutronique, l'utilisation d'un étalon primaire a été abandonnée au profit d'une méthode quasi-absolue, au moyen d'un comparateur ou moniteur de flux, appelée méthode du  $k_0$  [20].

#### II.3.2.2.1 - Précipitation du $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$

Après les deux premières phases de la radiochimie (II.3.2.1.1 et II.3.2.1.2), l'iode est réextrait dans une solution d'hypochlorite de sodium que l'on ramène à un pH compris entre 1 et 2. La précipitation de l'iodate de plomb se fait par ajout de nitrate de plomb. Le précipité blanc est déposé sur filtre et séché au dessiccateur.

Il est ensuite conditionné dans une enveloppe d'aluminium pur. De la même manière 100 mg de  $\text{NH}_4\text{I}$  sont enveloppés dans de l'aluminium pur. Les deux enveloppes sont disposées autour d'un morceau de fil de fer pur qui est le moniteur de flux. Le tout est introduit dans une navette d'aluminium qui est envoyée par convoyage hydraulique près du réacteur OSIRIS. La Figure II-9 schématise le montage dans la navette envoyée à l'irradiation.

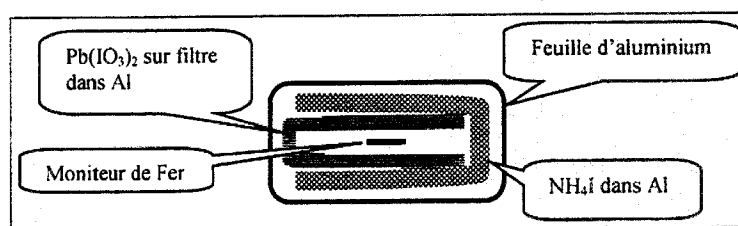


Figure II-9 : Configuration de la navette contenant la source  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  à irradier.

#### II.3.2.2.2 - Irradiation

Les irradiations sont effectuées dans le réacteur expérimental OSIRIS installé sur le site du CEN-Saclay. Ce réacteur est exploité par le Département des réacteurs expérimentaux de la Direction des Réacteurs Nucléaires du CEA, notamment pour fabriquer des radioéléments destinés à des applications médicales ou industrielles. Les applications concernant les mesures par activation neutronique sont prises en charge par le Laboratoire

Pierre Süe qui est un laboratoire mixte CEA/Cnrs. Le Tableau II-3 récapitule les caractéristiques du réacteur OSIRIS et du canal  $\alpha 1$  où sont irradiés les précipités d'iodate de plomb.

Flux	$n.cm^{-2}.s^{-1}$
Neutrons thermiques	$0,77.10^{14}$
Neutrons épithermiques	$1,9.10^{12}$
Neutrons rapides	$9,6.10^{12}$
$\phi_{th}/\phi_r$	8

Tableau II-3 : Caractéristiques du réacteur OSIRIS.  $\phi_{th}/\phi_r$  : rapport flux thermique sur flux rapide.

Les réactions nucléaires impliquées lors de l'irradiation sont :

- $^{129}\text{I} (n,\gamma) ^{130}\text{I}$   
 $\sigma_0 = 24 \pm 2$  barns

$E_\gamma$ (keV)	$\gamma$ (%)
418,0	35,2
536,0	99,0
668,6	96,1
739,5	82,3
1157,5	11,3

Tableau II-4 : Emissions  $\gamma$  de  $^{130}\text{I}$

- $^{127}\text{I} (n,2n) ^{126}\text{I}$   
 $\sigma_0 = 0,9 \pm 0,1$  millibarns

$E_\gamma$ (keV)	$\gamma$ (%)
388,6	34,1
491,2	2,85
666,4	33,1
753,9	4,160
879,9	0,755

Tableau II-5 : Emissions  $\gamma$  de  $^{126}\text{I}$ .

Après une irradiation d'une heure, afin de respecter les règles de radioprotection, il faut laisser la radioactivité de l'échantillon décroître pendant douze heures avant d'entamer la radiochimie post-irradiation.



#### II.3.2.2.3 - Radiochimie post-irradiation

Cette seconde radiochimie est destinée à éliminer les éléments interférents lors du mesurage par spectrométrie  $\gamma$  (annexe 1.4.). En effet, la présence de  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$  et  $^{82}\text{Br}$  dans le précipité irradié engendre un fort bruit de fond et des raies d'émission proches de celles de l'iode mesurées par spectrométrie  $\gamma$  (Figure II-10). Une attention particulière doit être portée à la séparation du  $^{82}\text{Br}$ , halogène dont les propriétés chimiques sont très proches de celles de l'iode. Il ne doit pas en rester plus de quelques nanogrammes dans le précipité final.

Le précipité de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  est repris dans une solution réductrice de soude à laquelle on ajoute un entraîneur de bromure de sodium et du toluène. La phase aqueuse est ensuite acidifiée puis le milieu est oxydé par ajout de nitrite de sodium. L'iode passe alors sous forme élémentaire et est piégé dans la phase organique. Le toluène est conservé et cette extraction est répétée trois fois sur la phase aqueuse.

Après avoir rincé le toluène par de l'acide nitrique 10%, une solution réductrice de bisulfate de sodium est introduite dans l'ampoule, l'iode repasse alors dans la phase aqueuse sous forme  $\text{I}^-$ . Cette extraction est répétée deux fois.

Toutes les étapes précédentes sont répétées sur cette phase aqueuse.

Après récupération de l'iode sous sa forme  $\text{I}^-$  en phase aqueuse, une solution de nitrate d'argent est ajoutée pour précipiter l'iodure d'argent qui est déposé sur filtre, rincé, séché, pesé puis mesuré par spectrométrie  $\gamma$ .

#### II.3.2.2.4 - Mesurages par spectrométrie $\gamma$ des produits d'irradiation

Les mesurages par spectrométrie  $\gamma$  sont effectués sur un détecteur GeHP de type-p d'efficacité relative 30% et de résolution 1,8 keV à 1,33 MeV. Les acquisitions de spectre sont effectuées par le logiciel INTERWINNER<sup>®</sup> 3.57 d'Eurisys Mesures.

Les concentrations élémentaires sont calculées par le logiciel  $K_0$ -LABSUE développé au laboratoire Pierre Süe [21]. Les conditions de mesures du précipité sont décrites dans le Tableau II-7.

Echantillon	Durée de la mesure	Temps écoulé depuis la sortie du réacteur	Distance de la source par rapport au détecteur	Radioisotope mesuré
Précipité d'AgI	3 heures	15 heures	0,5 ou 7,5 cm selon la teneur en $^{129}\text{I}$	$^{130}\text{I}$ pour la détermination de $^{129}\text{I}$ dans l'échantillon
Précipité d'AgI	10 heures	3 ou 4 jours	7,5 cm	$^{126}\text{I}$ pour la détermination de l'iode stable dans l'échantillon
Etalon $\text{NH}_4\text{I}$	2 heures	3 ou 4 jours	7,5 cm	$^{126}\text{I}$ pour étalonner la réaction $^{127}\text{I}(n,2n)^{126}\text{I}$
Moniteur de fer	2 heures	3 ou 4 jours	7,5 cm	$^{59}\text{Fe}$ utilisé comme moniteur de flux par Ko-LABSUE

Tableau II-7 : Procédure de mesure des différents éléments irradiés.

Selon la quantité d'iode-130 dans le précipité, celui-ci est positionné à une distance variable du détecteur pour optimiser la statistique de comptage. En effet, la méthode d'étalonnage utilisée rend nécessaire la prise en compte des effets de coïncidence et de leur correction quand la distance échantillon-détecteur est faible. Les valeurs empiriques des facteurs correctifs calculés par le système sont données dans le Tableau II-8.

$E_\gamma$ (keV) de $^{130}\text{I}$	Facteur correctif
418,0	1,242
536,0	1,184
668,6	Interférence avec la raie à 666,4 keV de $^{126}\text{I}$
739,5	1,232
1157,5	1,020

Tableau II-8 : Facteurs correctifs appliqués dans le cas d'un mesurage à 0,5 cm du détecteur.

La masse de  $^{129}\text{I}$  dans le précipité d'iodure d'argent est déterminée par la mesure de la raie à 739,5 keV de  $^{130}\text{I}$  généré pendant l'irradiation, avec laquelle aucune raie d'émission de  $^{126}\text{I}$  n'interfère. La Figure II-10 montre un spectre d'iodure d'argent irradié.

La quantité d'iode stable dans le précipité est déterminée par la mesure de l'intensité de la raie d'émission à 388,6 keV de  $^{126}\text{I}$ . Cette méthode est employée dans le cas où la

quantité d'iode dans le précipité d'iodure d'argent est inférieure à 5mg. Si elle est supérieure, elle est calculée par gravimétrie.

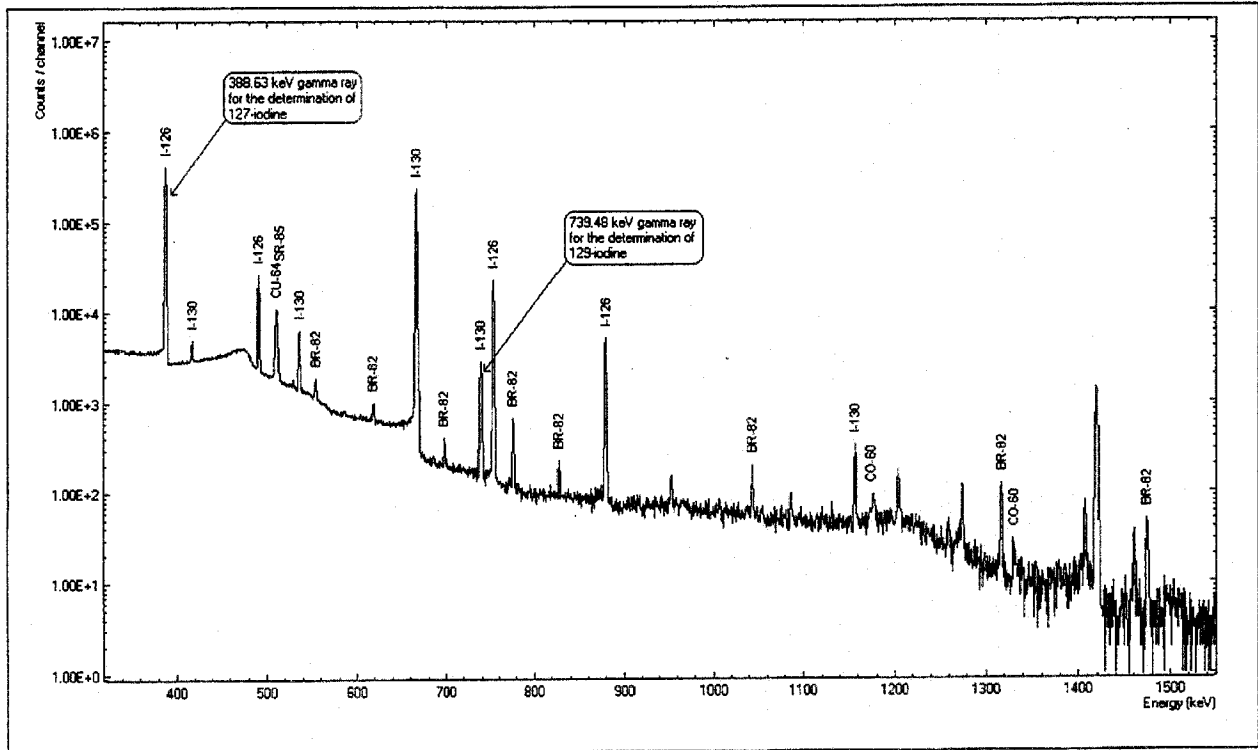


Figure II-10 : Spectrogramme gamma d'un précipité d'iodure d'argent irradié après séparation de l'iode.

II.3.2.2.5 - Méthode d'étalonnage quasi-absolue – Méthode du  $k_0$

La méthode quasi-absolue du  $k_0$ , couramment utilisée en activation neutronique, a été appliquée au cas de la mesure de  $^{129}\text{I}$ . Cette méthode s'applique au cas des radioisotopes générés par les réactions  $(n,\gamma)$  lors de l'irradiation et consiste à remplacer un étalon de l'élément à mesurer par un moniteur de flux de composition fixe et connue. Dans ce cas, un fil de fer pur a été utilisé et placé, comme on l'a vu plus haut (§2.4.3.1), avec le précipité d'iodure d'argent et le témoin  $\text{NH}_4\text{I}$  dans la navette avant l'irradiation. Ce procédé permet d'éviter l'utilisation d'un étalon de  $^{129}\text{I}$ , éliminant toute possibilité de perte lors de la préparation de la source étalon à partir d'une source liquide d'iode-129 ainsi que tout risque de contamination croisée entre source et échantillon réel.

La valeur  $k_0$  d'une raie  $\gamma$  d'un radioisotope quelconque par rapport à la raie  $\gamma$  d'un radioisotope utilisé comme moniteur de flux est une constante nucléaire composite. Cette constante est décrite dans l'équation 2.

$$k_0 = \frac{M^* \times \theta \times \gamma \times \sigma_0}{M \times \theta^* \times \gamma^* \times \sigma_0^*} \quad \text{Équation 2}$$

Où : M : masse atomique de l'élément  
 $\theta$  : abondance isotopique de l'élément  
 $\gamma$  : rendement de désintégration de la raie  $\gamma$  mesurée  
 $\sigma_0$  : section efficace pour les neutrons thermiques

L'astérisque indique qu'il s'agit des constantes nucléaires relatives à l'élément de référence (moniteur de flux). Les valeurs utilisées pour la détermination de  $^{129}\text{I}$  ont été données par G. Erdtmann *et al* [22].

Les concentrations en  $^{129}\text{I}$  sont calculées par le logiciel K<sub>0</sub>-LABSUE selon l'équation 3:

$$C_i = \frac{A_{sp,i}}{A_{sp}^*} \times \frac{1}{k_0} \times \frac{f + Q_0^*}{f + Q_0} \times \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p} \quad \text{Équation 3}$$

$$\text{avec } A_{sp} = \frac{A_p}{S \times D \times C \times w} \quad \text{Équation 4}$$

$A_p$  : nombre de coups par unité de temps pour le pic mesuré  
 $w$  : poids de l'élément en grammes  
 $M$  : masse atomique de l'élément  
 $\theta$  : abondance isotopique de l'élément  
 $\gamma$  : rendement de désintégration de la raie  $\gamma$  mesurée  
 $\varepsilon_p$  : efficacité absolue du détecteur pour la raie gamma utilisée  
 $\sigma_0$  : section efficace pour les neutrons thermiques

$s = 1 - \exp(-\lambda t_i)$  : facteur de saturation dépendant de la demie vie du radioisotope et du temps d'irradiation  $t_i$

$D = \exp(-\lambda t_d)$  : facteur de décroissance où  $t_d$  est le temps de refroidissement

$C = [1 - \exp(-\lambda t_m)] / \lambda t_m$  : facteur de décroissance pendant le temps de mesure

### II.3.2.3 - Mesurage du rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ par Spectrométrie de Masse par Accélérateur (SMA)

La spectrométrie de masse par accélérateur est utilisée depuis les années 1980 pour le mesurage de radioéléments à vie longue. En effet, dans le cas d'éléments dont la période de demi-vie est supérieure 1000 ans [23], la quantification du nombre d'atome est préférée à celle du nombre de désintégrations. Les mesurages présentés dans cette étude ont été réalisés au Tandétron de Gif sur Yvette qui est géré par le Cnrs (IN2P3 et INSU) et par le CEA dans le cadre d'un groupement de recherche. La ligne dite d'ions lourds, qui permet l'analyse de  $^{129}\text{I}$ , a été mise en place en 1996.

Le Tandétron associé à la spectrométrie de masse un système d'accélération des ions qui permet d'éliminer les interférences majeures qui gênent le mesurage de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie de masse classique.

La source mesurée doit être sous la forme d'un précipité d'iodure d'argent dont le rapport isotopique doit être au moins inférieur à  $10^{-10}$ . Dans la majorité des cas une étape de dilution isotopique doit donc être ajoutée lors de la préparation de la source à mesurer à partir de l'échantillon initial.

#### II.3.2.3.1 - Dilution isotopique

La SMA est destinée à mesurer des rapports isotopiques très faibles, jusqu'à  $10^{-15}$ , et l'introduction d'une cible dont le rapport isotopique serait trop élevé risquerait d'induire des pollutions de la ligne de mesure. Etant donné les niveaux rencontrés actuellement dans l'environnement, en particulier dans le voisinage des installations de retraitement du combustible irradié, il est parfois nécessaire lors de la préparation des cibles d'effectuer une dilution isotopique. Dans ce but, une quantité connue d'iode stable est ajoutée à la quantité préexistante dans l'échantillon.

Cette dilution isotopique se fait après l'étape de mise en solution de l'échantillon (Annexe 1.5). Une aliquote du filtrat conservé après le leaching du produit de fusion est prélevé pour y mesurer la quantité d'iode stable. Connaissant la provenance des échantillons à analyser, les niveaux du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  peuvent être estimés. La quantité de solution d'iodure de potassium fraîchement préparée à ajouter à un aliquote du filtrat de leaching du produit de fusion est calculée selon l'équation 5, de manière à obtenir dans la source d'ions un rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  inférieur ou égal à  $10^{-10}$ .

$$V_{ent} = \left( \frac{R_{réel}}{R_{SMA}} - 1 \right) \times \left( \frac{I_{sol} \times V_{sol}}{I_{ent}} \right) \quad \text{Équation 5}$$

où :  $R_{réel}/R_{SMA}$  : le facteur de dilution choisi  
 $I_{sol}$  et  $I_{ent}$  : concentrations en iode stable respectivement de la solution de leaching et de celle de KI fraîchement préparée.  
 $V_{sol}$  et  $V_{ent}$  : les volumes des solutions de leaching et de KI

Le volume de cette solution est étendu et l'extraction sélective est effectuée selon les étapes du protocole tronc commun jusqu'à l'extraction avant précipitation.

### II.3.2.3.2 - Précipitation de la cible d'iodure d'argent

A la fin de la phase d'extraction, l'iode étant dans la phase organique, il en est extrait par une solution de soude 0,1 M additionnée d'un sel de sulfate de sodium. L'iodure d'argent est précipité par ajout de nitrate d'argent et déposé sur filtre, rincé et séché au dessiccateur à l'abri de la lumière pour éviter sa photo oxydation.

Ce précipité est conditionné dans une cathode pour être introduit dans la source d'ions du Tandétron.

### II.3.2.3.3 - Principe du Tandétron

La technique de spectrométrie de masse par accélérateur associe trois phases : la première consiste à créer, dans une source d'ions à pulvérisation de césium, des ions négatifs I<sup>-</sup>. Après que le faisceau d'ions ait été focalisé par une série de lentilles électrostatiques, une succession de secteurs électromagnétiques et électrostatiques permet de sélectionner les ions qui vont être injectés dans l'appareil. La stabilisation du champ magnétique étant délicate, celui-ci n'est pas modifié au cours de l'analyse. La trajectoire des ions est imposée par le contrôle de leur énergie. Ainsi, seule la tension va varier alors que le champ magnétique est fixé.

Dans un deuxième temps, l'accélérateur impose aux anions une tension de plusieurs mégavolts qui génère, lors de son passage dans un gaz à faible pression (stripper), une perte d'électrons dans l'espèce chargée négativement, créant ainsi des espèces ioniques multichargées positivement ( $q > 2$ ). La sélection d'ions chargés +3 au moins par le stripper (dans le cas de l'iode c'est l'espèce I<sup>5+</sup> qui est en général utilisée) assure que seules les

espèces monoatomiques seront détectées. La détection se fait ensuite dans une cage de Faraday pour  $^{127}\text{I}^{5+}$  et dans un détecteur gaz pour  $^{129}\text{I}^{5+}$ .

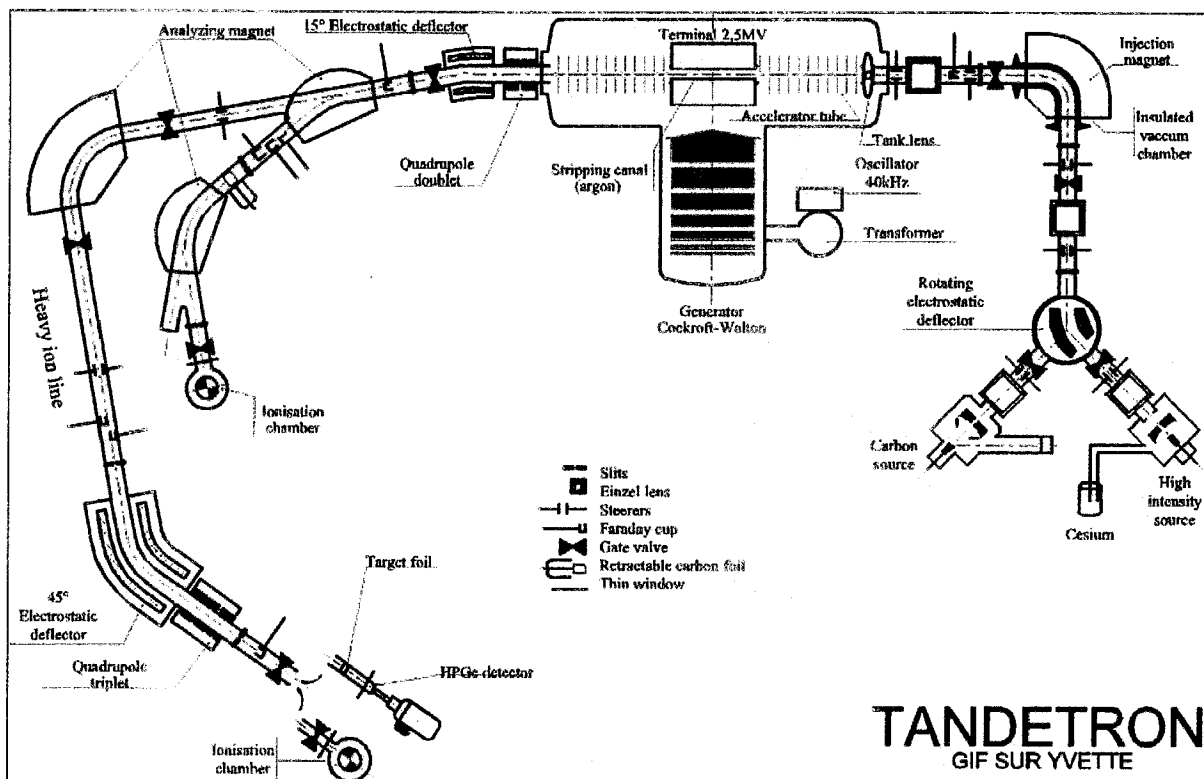


Figure II-11 : schéma synoptique du Tandétron de Gif/Yvette issu de [24].

La Spectrométrie de Masse par Accélérateur permet donc de s'affranchir de plusieurs interférences isobariques majeures pour la mesure de  $^{129}\text{I}$  qui apparaissent généralement dans les systèmes de spectrométrie de masse classiques, celles de :

- $^{129}\text{Xe}$ , grâce à la production d'ion négatif dans la source à pulvérisation de césium,
- $\text{H}_2\text{I}$ , puisque grâce au système accélérateur, seules les espèces monoélémentaires sont sélectionnées.

#### II.3.2.4 - Mesurage de $^{129}\text{I}$ par scintillation liquide

Le mesurage par scintillation liquide est effectué sur un mélange liquide homogène composée de l'échantillon et d'un liquide scintillant dans un flacon de comptage. Les électrons cédés lors de l'émission  $\beta^-$  du radioisotope à mesurer, transfèrent leur énergie au scintillant, dont certaines molécules excitées reviennent rapidement à l'état fondamental en restituant au milieu ambiant des photons de fluorescence détectables au moyen de photodétecteurs.

La mesure peut être influencée par les phénomènes de chimiluminescence ou d'atténuation de spectres dus à la présence d'entités chimiques dans le mélange source-scintillant, ainsi que par la présence de radionucléides autres émetteurs  $\beta^-$  que le nucléide à mesurer. La pureté de la solution contenant le radioisotope à mesurer et la compatibilité avec le liquide scintillant choisi doivent être étudiés avec précaution.

Le mesurage de  $^{129}\text{I}$  par scintillation liquide est très rarement utilisé et très peu mentionné dans la littérature [25, 26]. Les essais présentés dans cette étude ont donc été réalisés de manière tout à fait innovante et sans aucune base de connaissance de départ significative.

##### II.3.2.4.1 - Chaîne de mesure

Les mesurages par scintillation liquide présentés dans cette étude ont été réalisés sur un compteur Packard 2770 GBO-TR/XL équipé d'un analyseur multi-canaux linéaire permettant d'obtenir une représentation spectrale linéaire en énergie, c'est à dire une spectrométrie  $\beta^-$ . Les spectres ont été traités par le logiciel associé à l'appareillage.

Les mesures pour chaque échantillon sont effectuées sur 10 cycles de 100 minutes.

Les flacons utilisés, verre ou plastique, sont fabriqués par Packard Instrument. Leur contenance peut varier de 6 à 20 ml.

##### II.3.2.4.2 - Liquides scintillants

Les différents liquides scintillants sont délivrés par Packard Instrument. Un liquide scintillant est choisi en fonction de sa compatibilité avec le milieu contenant le radionucléide à mesurer.



Le scintillant Ultimagold XR<sup>®</sup> est préféré dans le cas de mélange avec un milieu acide alors que le scintillant Hionic Fluor<sup>®</sup> sera choisi pour un mélange avec un milieu présentant une forte salinité.

Les caractéristiques exactes de ces scintillants ne sont pas détaillées par le fournisseur.

#### II.3.2.4.3 - Seuil de décision et limite de détection

Les seuils de détection SD et limite de détection LD sont obtenus à partir des comptages du mouvement propre selon :

$$SD = \frac{2}{t_{N_0}} \times (1 + \sqrt{1 + 2 \times N_0}) \quad \text{Équation II-6}$$

exprimé en taux de comptage et le seuil de décision en activité volumique :

$$SD_{C_A} = \frac{SD}{60 \times \eta \times V} \quad \text{Équation II-7}$$

où :  $t_{N_0}$  : temps pendant lequel l'instrument de mesure est actif (minutes)

$N_0$  : nombre de coups pour  $t_{N_0}$  pour un "blanc"

$\eta$  : rendement de détection

$V$  : volume de la prise d'essai

La limite de détection est assimilée à deux fois le seuil de décision exprimé en activité massique ou volumique.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Guide ISO 33., *Utilisation des matériaux de référence certifiés.* 1989, Organisation internationale de normalisation.
2. Guide ISO- 43-1, *Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison - Partie 1 : Développement et mise en oeuvre de systèmes d'essais d'aptitude.* 1997, Organisation internationale de normalisation.
3. Muramatsu Y., Uchida S., and Ohmomo Y., *Determination of I-129 and I-127 in soil and tracer experiments on the adsorption of iodine in soil.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles, 1990. **138**(2): p. 377-384.
4. Szidat S., et al., *RNAA and AMS of Iodine-129 in Environmental Materials - Comparison of Analytical Methods and Quality Assurance -*. Kerntechnik, 2000. **submitted**.
5. Patti F., Garcet M., and Jeanmaire L., *Détermination de l'iode 129 dans les eaux résiduaires industrielles et dans quelques échantillons biologiques prélevés sur les côtes françaises de la Manche : Fucus serratus, moules et soles.* Radioprotection, 1989. **23**.
6. Maro D., et al., *Dosage par spectrométrie gamma de l'iode 129 dans les échantillons biologiques marins et terrestres. Application à des algues prélevées le long des côtes de la Manche : Fucus serratus et laminaria digitata.* Radioprotection, 1999. **34**(1): p. 13-24.
7. Shaw T.I., *L'iode et les grandes algues brunes marines. ?*
8. International Atomic Energy Agency., *Sediment Kds and concentration factors for radionuclides in the marine environment.* 1985, International Atomic Energy Agency: Vienna.
9. Groupe Radioécologie Nord Cotentin., *Inventaire des rejets radioactifs des installations nucléaires.* 1999.
10. AFNOR M 60-780-3, *Mesure de la radioactivité dans l'environnement - Bioindicateurs - Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.* 1997: p. 9.
11. AFNOR M 60-780-4, *Mesure de la radioactivité dans l'environnement - Bioindicateurs - Partie 4 : guide général pour la préparation des échantillons.* 1997: p. 8.
12. AFNOR M 60-780-7, *Mesure de la radioactivité dans l'environnement - Bioindicateurs - Partie 7 : Guide général pour l'échantillonnage d'indicateurs biologiques du milieu marin.* 1998.
13. AFNOR X 31-100, *Qualité des sols - Echantillonnage - Méthode de prélèvement d'échantillons de sol.* 1992: p. 11.
14. Norman B.R. and Mackey E.A., *Concentrations of iodine determined by pre-irradiation combustion and neutron activation analysis in powdered grass as a function of particle size.* The science of the total environment, 1997. **205**: p. 151-158.
15. Crosby N-T. and Patel I., eds. *General principles of good sampling practice.*, ed. T.r.S.O. Chemistry. 1995: Cambridge.
16. Schöniger W., *Eine mikroanalytische schnell bestimmung von halogen in organischen substanzen.* Mikrochim. Acta., 1955. **1**: p. 123-129.
17. Dionex, *The determination of Iodide in Brine.* Application Update 122, 1998.
18. Bouisset P. and Calmet D., in *Workshop on the status of measurement techniques for the identification of nuclear signatures*, ESARDA, Editor. 1997: Geel, Belgium.

19. Bouisset P., et al., *Direct gamma-X spectrometry measurement of  $^{129}\text{I}$  in environmental samples using experimental self-absorption corrections*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999. **437**: p. 114-127.
20. De Corte F., *A survey of recent  $k_0$ -NAA developments and applications in Europe*. Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry, 1998. **234**(1-2): p. 9-16.
21. Piccot D., et al., *Ko-LABSUE : a quasi non-dependent data format package for  $k_0$ -quantification*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997. **215**(2): p. 263-269.
22. Erdtmann G., Petri H., and Klopries R. *Determination of  $^{129}\text{I}$  by  $k_0$  NAA*. in *Second international  $k_0$  users workshop*. 1996. Ljubiana, Slovenia.
23. Calmet D., *Métrie des radionucléides présents à l'état de traces dans l'environnement. Normalisation des procédures et traçabilité des essais*. Analisis, 1999. **27**(6): p. 491-499.
24. Raisbeck G., et al., *The new heavy ion line at the Gif-sur-Yvette facility*. Nuclear Instruments and methods in Physics research B, 2000. **in press**.
25. Cassette P., Bouchard J., and Chauvenet B., *Standardization of iodine-129 by the TDCR liquid scintillation method and 4. $\pi$  beta-gamma coincidence counting*. Nuclear instruments and Methods in Physics Research Section A., 1994. **339**(1/2): p. 339-342.
26. Noé M. and Hérés A., *Optimizing the characterization of Iodine-129 and Technetium-99 in radioactive waste using inductively coupled plasma-mass spectrometry*, in *Applications of Inductively coupled plasma-mass spectrometry to radionuclide determinations*, R.W. Morrow and J.S. Crain, Editors. 1996. p. 29-37.

# **III – RESULTATS - DISCUSSIONS**



### III. RESULTATS - DISCUSSION

#### III.1 - QUALIFICATION DU MATERIAU DE REFERENCE

L'échantillon de *Fucus serratus* (FC98) prélevé le 12 janvier 1998 (§II.1.1.1) a été préparé pour être utilisé comme matériau de référence pour une intercomparaison de type B [1]. Pour cela, il faut assurer son homogénéité afin de garantir que les résultats en <sup>129</sup>I obtenus par différentes techniques ne seront pas biaisés significativement par une hétérogénéité dans la distribution du mesurande. Dans ce but, deux types de mesurages ont été réalisés sur des aliquotes de cet échantillon prélevés de manière aléatoire. Des mesurages du coefficient d'atténuation massique (§II.1.3.2) ont été effectués sur des parties aliquotes de l'ordre de 60 g, puis des mesurages d'iode stable par chromatographie ionique, après combustion en fiole de Schöniger d'aliquotes de 20 à 30 mg, ont été réalisés.

#### III.1.1 - COMPOSITION MULTI-ELEMENTAIRE DU MATERIAU DE REFERENCE

Afin de caractériser la composition élémentaire du matériau de référence FC98, des mesurages ont été effectués par activation neutronique instrumentale (INAA) au Laboratoire Pierre Süe de Saclay.

élément	concentration (ppm)	Incertitude 2s%	élément	concentration (ppm)	Incertitude 2s%
C	339300	0,1	As	67	20
Cl	49800	1	Cr	53	1
H	46900	0,02	Rb	13	5
K	45700	2	Mo	7	30
Na	40000	1	V	<2	40
Ca	28500	1	Co	1,5	2
N	17100	0,01	Ce	0,6	10
Mg	7580	20	Ag	0,5	20
Fe	507	4	La	0,25	20
Br	490	1	Cs	0,08	30
Al	390	10	Sc	0,04	3
Mn	110	2	Au	0,007	10
Zn	79	2	Eu	<0,006	20

Tableau III-1 : Composition élémentaire du matériau de référence de *Fucus serratus* FC98 mesurée par INAA et CHN.

Le mesurage par INAA est une technique analytique non destructive qui ne nécessite aucune préparation supplémentaire de l'échantillon après son séchage et son broyage fin. Les concentrations en carbone, hydrogène et azote ont été mesurées par spectromètre CHNS au LMRE-Orsay.

Les résultats reportés dans le Tableau III-1 montrent que les éléments majeurs dans le matériau de référence de *Fucus serratus* FC98 sont le carbone, le chlore, l'hydrogène, le potassium, le sodium, le calcium et l'azote.

### **III.1.2 - VERIFICATION DE L'HOMOGENEITE**

#### **III.1.2.1 - Mesurages de transmission**

La masse de l'échantillon global de *Fucus serratus*, séché et broyé, a été divisée en échantillons réduits de 200 g répartis dans des sachets. Des parties aliquotes du matériau de référence d'environ 60 g ont été prélevées de manière aléatoire dans huit sachets. Elles ont été conditionnées individuellement en géométrie cylindrique de 60 ml. Le protocole de mesure du coefficient d'atténuation massique, ou de transmission, est décrit dans le §II.1.3.2.

Les coefficients d'atténuation massiques ( $\mu_m$ ) sont calculés à 6 énergies comprises entre 22 et 60 keV (Tableau III-2) pour 8 aliquotes du matériau de référence.

Energy (keV)	22,2	25	32,1	40	45,5	59,6
Aliquote 1	1,721	1,245	0,656	0,459	0,368	0,257
Aliquote 2	1,714	1,255	0,664	0,46	0,37	0,258
Aliquote 3	1,765	1,291	0,713	0,474	0,372	0,265
Aliquote 4	1,775	1,319	0,654	0,482	0,379	0,268
Aliquote 5	1,725	1,292	0,618	0,465	0,369	0,259
Aliquote 6	1,703	1,253	0,663	0,453	0,363	0,248
Aliquote 7	1,659	1,206	0,629	0,448	0,356	0,249
aliquote 8	1,692	1,194	0,599	0,454	0,358	0,251
Moyenne	1,719	1,257	0,650	0,462	0,367	0,257
Ecart type 1 $\sigma$ (%)	2,0	3,2	5,0	2,3	1,9	2,7

Tableau III-2 : Coefficients d'atténuation massique mesurés à 6 énergies sur 8 aliquotes de 60 g du matériau de référence interne FC98.

La valeur minimale de l'écart type à  $1\sigma$  est de 1,9% à 45,5 keV et la valeur maximale est de 5,0% à 32,1keV. L'homogénéité des résultats sur les coefficients d'atténuation massiques pour les différentes énergies étudiées traduit la répartition homogène des éléments présents dans le matériau de référence FC98 et ce pour une prise d'essai de 60 g environ.

### **III.1.2.2 - Mesurage de l'iode stable**

La concentration en iode stable du matériau de référence interne FC98 a été mesurée sur six aliquotes de 25 mg prélevées de manière aléatoire dans l'ensemble des échantillons de référence. Ces aliquotes ont été traitées et mesurées selon la méthode décrite au §II.2.

Aliquote	FC98-1	FC98-2	FC98-3	FC98-4	FC98-5	FC98-6	Moyenne	Ecart type $1\sigma$ (%)
Concentration (ppm)	750,1	778,0	779,5	816,4	770,8	755,0	775,0	2,8

Tableau III-3 : Résultats des mesurages d'iode stable obtenus sur 6 aliquotes de l'échantillon de référence de *Fucus serratus* par chromatographie ionique après combustion en fiole de Schöniger.

L'écart type calculé à partir des résultats sur 6 aliquotes est de 2,8% à  $1\sigma$  démontrant que l'homogénéité de l'échantillon de référence est garantie jusqu'à des masses de l'ordre de 25 mg.

### **III.1.3 - CONCLUSION PARTIELLE SUR LE MATERIAU DE REFERENCE**

*Un matériau de référence doit répondre à des caractéristiques définies [2], en particulier au niveau de son homogénéité. La vérification de ce paramètre est essentielle afin de pouvoir réaliser un exercice d'intercomparaison de type B sur ce matériau, que le test soit réalisé entre différentes techniques ou entre différents laboratoires.*

*Après avoir caractérisé la composition multiélémentaire du matériau FC98, grâce à des analyses par INAA et CHN, les mesurages de transmission ont prouvé qu'il présentait une homogénéité satisfaisante du point de vue de cette composition élémentaire pour une masse de prise d'essai de 60 g environ.*



*Des analyses par chromatographie ionique ont par la suite montré que sa concentration en iode stable est homogène pour des masses de prise d'essai de 25 mg.*

*Les prises d'essai nécessaires à la réalisation des différents mesurages de  $^{129}\text{I}$  envisagés sont supérieures à 25 mg. Le matériau de référence FC98 présente donc un niveau d'homogénéité suffisant pour être utilisé lors des différents exercices d'intercomparaison.*

*De plus, tous les autres échantillons collectés qui sont utilisés dans les différentes études mentionnées dans ce travail ont été préparés de manière similaire. Leur degré d'homogénéité est donc aussi considéré comme suffisant pour qu'ils soient utilisés dans le cadre d'exercices d'intercomparaisons.*

### **III.2 - QUALIFICATION DE LA METHODE D'ANALYSE DE L'IODE STABLE**

La méthode de mesure de l'iode stable a été retenue en fonction de la limite de détection recherchée, la praticité, la facilité de mise en œuvre et le coût. En effet, il n'était pas question de développer une méthode analytique mais de mettre en place au laboratoire une méthode éprouvée par un laboratoire d'essai reconnu. Les arguments les plus importants ont été la qualification du matériel de mesure, sa fiabilité et son utilisation éprouvée par d'autres laboratoires de mesure.

Dionex, le constructeur du système de chromatographie ionique retenu, propose une note technique sur la mesure des iodures en solution [3] et le Service Central d'Analyse du Cnrs de Lyon, qui nous a communiqué les protocoles de mesure de l'iode stable dans les matrices de l'environnement, utilise cette technique en routine.

Les premiers tests effectués sur des gammes de solutions synthétiques fabriquées à partir d'iodure de potassium ont permis de définir le domaine de linéarité et la limite de détection et d'optimiser les conditions de mise en route de l'appareillage.

Par la suite des essais sur des échantillons naturels ont permis de valider le protocole pour le mesurage de l'iode stable dans les matrices environnementales afin de réaliser ces mesurages dans le cadre du programme d'assurance qualité du LMRE.

### **III.2.1 - OPTIMISATION DES CONDITIONS DE MISE EN ROUTE**

La mise en route du système de chromatographie ionique DX500 se déroule en deux étapes. Après l'installation de la cellule ampérométrique amovible, il faut stabiliser la ligne de base puis conditionner la cellule de manière à stabiliser sa sensibilité de réponse.

Afin de stabiliser la ligne de base le plus rapidement possible, il est indispensable d'effectuer un bon surfaçage de l'électrode de travail. Avant la mise en place dans le système, l'électrode de travail est donc polie à l'aide d'une gomme. Lorsque cette étape n'est pas réalisée, la sensibilité de la cellule en est fortement diminuée. Après installation de la cellule dans le système, l'éluant est mis en circulation et la stabilisation du bruit de fond est effective après une heure et demie.

Il est ensuite nécessaire de "conditionner" l'électrode pour stabiliser sa sensibilité. Cette étape de conditionnement est décrite dans la littérature comme indispensable pour les électrodes de platine [4]. Une électrode neuve qui n'a jamais été conditionnée ou "iodisée" a une réponse faible vis à vis des iodures, alors qu'une électrode qui a déjà servi et a été polie a une très forte sensibilité mais donne un signal instable. Une immersion de l'électrode pendant une demi-heure dans une solution saturée de KI est préconisée.

Etant donnée la conception en bloc de la cellule ampérométrique utilisée au LMRE, l'immersion de l'électrode n'est pas réalisable. Ce conditionnement est donc effectué lorsque la cellule est en place dans le système et que le bruit de fond est stabilisé. Une solution de KI à 100 ppb est injectée plusieurs fois de suite jusqu'à obtenir un chromatogramme stable, c'est à dire présentant des pics d'iodure caractérisés par des valeurs d'aire et de hauteur constantes. Il faut entre 6 et 12 injections de la solution d'iodure de potassium avant d'obtenir une stabilité satisfaisante. L'aire du pic diminue d'un facteur deux environ entre la première et la dernière injection. Si au-delà de douze injections la cellule n'est pas stabilisée, elle doit être retirée, polie une nouvelle fois et reconditionnée.

### **III.2.2 - DOMAINE DE LINEARITE DU SYSTEME**

Le système de détection ampérométrique permet d'atteindre une limite de détection des iodures en solution de l'ordre du ppb. La détermination du domaine de réponse linéaire du système est effectuée par analyse de l'allure de la courbe d'étalonnage obtenue sur une gamme de concentration donnée. Le logiciel de traitement Peaknet<sup>®</sup>, associé au système de mesure,

permet de choisir le type d'interpolation à appliquer pour la droite d'étalonnage réalisée, il calcule ensuite le coefficient de corrélation entre la courbe interpolée et les points étalons.

Lorsque la courbe d'étalonnage est réalisée sur une gamme de 1 à 200 ppb, un infléchissement de la courbe est visible à partir de 50 ppb (Figure III-1). Au-delà elle tend vers un palier, témoin de la saturation de réponse de la cellule. Dans le cas de cette gamme de concentration, une interpolation à partir d'un polynôme de degré trois permet d'obtenir un coefficient de corrélation de 0,999.

Pour des concentrations inférieures à 1 ppb, selon la sensibilité de la cellule qui peut varier d'une utilisation à une autre, les pics chromatographiques ne sont pas toujours symétriques. Dans ce cas, l'intégration sur le pic n'est pas correcte puisque la forme n'est plus gaussienne. Par conséquent, la détermination de la concentration la plus basse susceptible d'être déterminée, avec toute la rigueur statistique nécessaire, est fixée à 1 ppb.

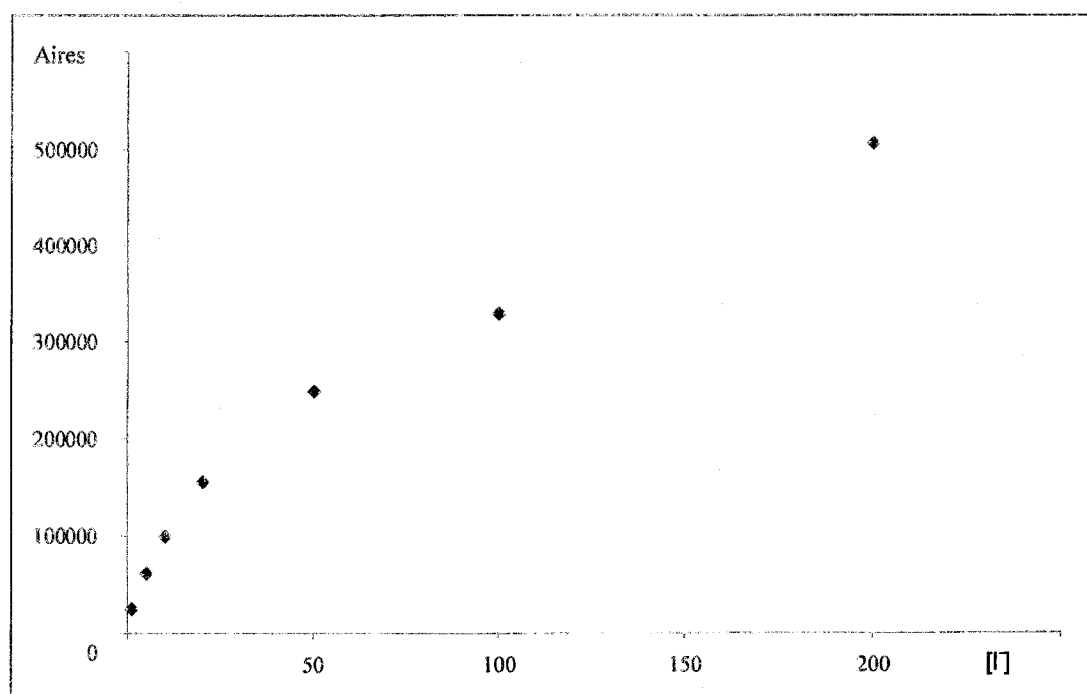


Figure III-1 : Résultats en aire obtenus sur une gamme d'étalonnage comprise entre 1 et 200 ppb.

Si la gamme d'étalonnage est bornée de 1 à 50 ppb, un ajustement par un polynôme de degré deux donne de très bons résultats. Pour l'étalonnage en aire de pic, le coefficient de corrélation est de 0,993 et il atteint 0,998 pour l'étalonnage en hauteur.

Si la gamme d'étalonnage est réduite de 1 à 20 ppb, la corrélation en mode linéaire permet d'obtenir un coefficient de corrélation de 0,999 en étalonnant en aire ou en hauteur.

La limite de quantification pour le mesurage des iodures est donc de 1ppb en solution et la borne supérieure de la gamme linéaire est de 20 ppb.

### **III.2.3 - LIMITE DE DETECTION DE LA METHODE DE MESURE**

La pompe GP40 du système Dionex DX500 permet d'obtenir un flux d'éluent très régulier et par conséquent une ligne de base du signal ayant un bruit de fond quasiment nul non quantifiable.

La détermination du domaine de linéarité de la gamme d'étalonnage conduit à une limite de quantification (LOQ) qui est de 1 ppb. Par contre, en dessous de cette limite "imposée", des tests sur des solutions synthétiques montrent que la présence d'iode peut être détectée jusqu'à des concentrations de 0,2 ppb en solution.

Cette limite de détection est celle du système de chromatographie ionique à détection ampérométrique pour la configuration utilisée après la mise en solution de l'échantillon. Pour la ramener à la limite de détection dans l'échantillon sec initial, il faut considérer la prise d'essai initiale utilisée pour la combustion en fiole de Schöniger et la dilution effectuée.

Dans le cas d'une prise d'essai moyenne de 25 mg d'échantillon et pour une dilution de 25 ml, qui est le volume minimal de récupération après combustion, de l'hydrazine et des eaux de rinçage, la limite de détection de l'iode stable est de  $1.10^{-6}$  g.g<sup>-1</sup> sec (soit 1 ppm). Cette méthode va donc nous permettre de mesurer les concentrations d'iode stable dans la plupart des matrices environnementales, y compris celles issues du milieu continental qui sont caractérisées par des valeurs très proches de cette limite.

### **III.2.4 - VALIDATION DE LA METHODE**

La mise en place de la méthode de mesure de l'iode stable repose sur le respect des contraintes définies dans le programme d'assurance qualité du laboratoire qui impose comme première étape la qualification de toute nouvelle méthode de mesure. Après la rédaction des protocoles et des modes opératoires, des essais sont réalisés, sur plusieurs matériaux de référence certifiés internationaux, pour valider la méthode.

La recherche de matériaux de référence internationaux "environnementaux" avec des concentrations en iode stable certifiées a conduit à la sélection de trois matériaux :

- GBW 7407 : sol chinois proposé par l'AIEA, dont la valeur certifiée en iode est de  $19,3 \pm 1$  ppm,
- SRM 1549 : poudre de lait dégraissé, fournie par le National Institute of Standards and Technology (USA), avec une valeur certifiée  $3,38 \pm 0,02$  ppm en iode stable,
- BCR151 : poudre de lait écrémé dopé, délivrée par le Community Bureau of reference (CEE), avec une valeur certifiée de  $5,35 \pm 0,14$  ppm.

#### **III.2.4.1 - Essais sur le matériau de référence GBW 7407**

Au cours de différents essais, il a été constaté que la combustion en fiole de Schöniger du sol n'était pas possible. En effet, les teneurs en carbone (comburant) étant trop faibles, les températures dans la fiole n'atteignent pas des températures suffisantes pour obtenir une combustion complète de l'échantillon de sol. Les essais sur l'échantillon GBW 7407 ont donc été abandonnés.

Cette constatation a été faite ultérieurement sur des échantillons de natures différentes qui présentaient des teneurs en carbone faibles. Dans le cas de matrices dont le pourcentage en carbone est inférieur à 15%, la combustion en fiole de Schöniger ne convient pas pour extraire l'iode de l'échantillon. C'est généralement le cas des sols et des sédiments.

#### **III.2.4.2 - Essais sur les poudres de lait BCR 151 et SRM 1549**

Différents essais, menés sur des parties aliquotes de 25 mg des poudres de lait BCR151 et SRM1549, conduisent à des résultats présentant une forte dispersion (Tableau III-4). En effet, les écarts types à  $1\sigma$  sont proches de 30% pour ces deux matériaux de référence. Or, dans le cas du mesurage de l'iode stable dans le matériau de référence FC98, cet écart type à  $1\sigma$  n'excédait pas 3%. Les certificats des deux matériaux de référence (Annexe 2) mentionnent une prise d'essai minimale conseillée de 100 mg et 500 mg respectivement pour le BCR 151 et le SRM 1549.

Afin de confirmer que la cause de la dispersion des résultats en iode stable était à attribuer au manque d'homogénéité de l'échantillon, une aliquote du matériau SRM1549 a été mesurée au SCA-Lyon en utilisant la même méthode de mesure. Les résultats obtenus par le

SCA présentent également une dispersion de 25,6%. Les deux laboratoires utilisant la même méthode de mesure, cela nous a permis de vérifier que ces problèmes ne provenaient pas des équipements et de l'installation du LMRE.

Afin de vérifier que la dispersion des résultats provient de l'hétérogénéité de l'échantillon pour des masses de prise d'essai de l'ordre de 25 mg, et donc de l'absence de représentativité d'une prise d'essai de cet ordre de grandeur par rapport au matériau global, et non de la méthode de mesure, une aliquote de SRM1549 a été mesuré par INAA au laboratoire Pierre Süe de Saclay. La concentration obtenue sur une prise d'essai d'environ 200 mg est de  $3,29 \pm 0,16$  ppm pour une valeur certifiée de  $3,38 \pm 0,02$  ppm.

Laboratoire	LMRE-Orsay		SCA-Lyon	LPS
Référence	BCR151	SRM1549	SRM1549	SRM1549
<b>Valeur certifiée (ppm)</b>	<b><math>5,35 \pm 0,14</math></b>	<b><math>3,38 \pm 0,02</math></b>	<b><math>3,38 \pm 0,02</math></b>	<b><math>3,38 \pm 0,02</math></b>
	$8,4 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$	$3,38 \pm 0,11$
	$7,5 \pm 0,5$	$5,1 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$	$3,21 \pm 0,11$
	$3,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,3$	
	$6,3 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$	
moyenne	6,2	4,6	3,9	3,29
Ecart type $1\sigma$ (%)	28,7	30,0	25,6	2,5

Tableau III-4 : Concentrations d'iode stable en ppm dans des matériaux de référence internationaux certifiés.

Cette dernière méthode non destructive et portant sur une prise d'essai dix fois plus importante conduit à une valeur très proche de la valeur certifiée. L'hypothèse selon laquelle la prises d'essai, utilisée dans le cas des mesurages du LMRE et du SCA, de l'ordre de 25 mg n'est pas représentative du matériau global est donc vraisemblable. Les deux matériaux de référence BCR 151 et SRM 1549 ne peuvent donc pas être utilisé pour valider la méthode de mesure par chromatographie ionique après combustion en fiole de Schöniger

**III.2.4.3 - Matériau de référence FC98**

Puisque les matériaux de référence internationaux ne convenaient pas pour la validation de la méthode de mesure mise en place au LMRE, il a été décidé de la valider par un exercice d'intercomparaison interlaboratoire de type B sur le matériau de référence FC98.

Des échantillons du matériau ont été envoyés au SCA de Lyon et au Laboratoire Pierre Süe de Saclay.

Les concentrations moyennes en iode stable obtenues dans les trois laboratoires sont statistiquement identiques et les écarts types à  $1\sigma$  sont faibles (Tableau III-5).

Les résultats obtenus par chromatographie ionique après combustion en fiole de Schöniger par le LMRE-Orsay et le SCA-Lyon sont très proches. Les résultats obtenus par INAA sur des échantillons de 200 mg présentent un écart type à  $1\sigma$  plus faible de 1,8%.

Méthode (Laboratoire)	CI (LMRE-Orsay)	CI (SCA-Lyon)	INAA-LPS
FC98-1	750,1 ± 45,1	769 ± 46	751 ± 37
FC98-2	778,0 ± 46,7	772 ± 46	752 ± 38
FC98-3	779,5 ± 46,8	773 ± 46	775 ± 39
FC98-4	816,4 ± 48,9	824 ± 49	
FC98-5	770,8 ± 46,2		
FC98-6	755,0 ± 45,3		
Moyenne	774,9	784	759
Ecart type à $1\sigma$ (%)	2,8	2,6	1,8

Tableau III-5 : Concentrations en iode stable du matériau de référence interne de *Fucus serratus* FC98 mesurée par chromatographie ionique au LMRE, au SCA-Lyon et par INAA au LPS.

L'ensemble de résultats obtenus par les différentes méthodes (Figure III-2) donnent une estimation de la moyenne globale de 774,3 ppm avec un écart type à  $1\sigma$  de 2,8%. L'estimation de la valeur médiane est égale à 772,5 ppm.

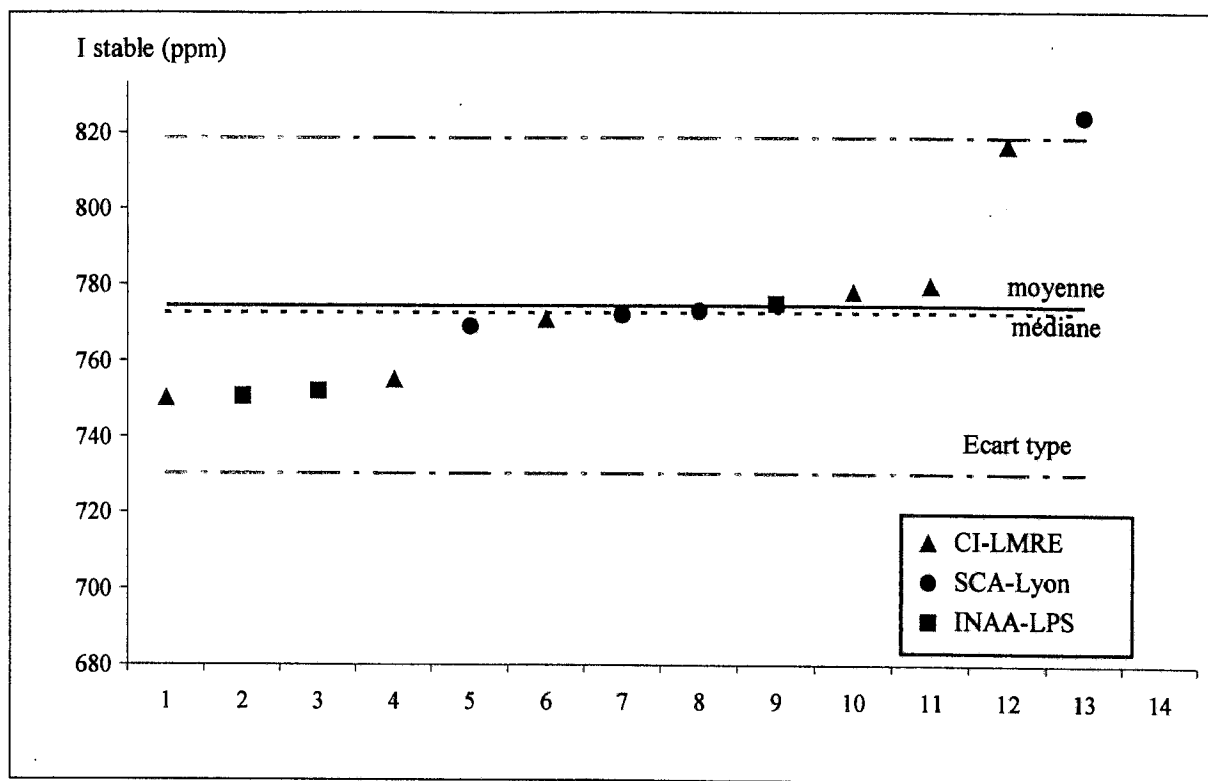


Figure III-2 : Résultats de l'intercomparaison interlaboratoire sur le matériau de référence FC98 pour la concentration en iode stable.

### III.2.5 - CONCLUSION PARTIELLE

*La méthode de mesure de l'iode stable développée au Service Central d'Analyse du Cnrs a été mise en place au LMRE-Orsay. Dans un premier temps, les caractéristiques de la méthode ont été déterminées.*

*Le domaine de linéarité de l'appareillage a été déterminé et est compris entre 1 et 20 ppb. La limite de quantification est de 1 ppb dans la solution mesurée. Cependant, il faut noter que la présence d'iode dans les échantillons peut être détectée à des concentrations plus faibles, jusqu'à 0,2 ppb.*

*La limite de détection pour le mesurage de l'iode stable dans des échantillons de l'environnement pour une prise d'essai moyenne de 25 mg est de  $1.10^{-6} \text{ g.g}^{-1}$  de matière sèche.*

*Par la suite, devant l'absence d'homogénéité des matériaux de référence internationaux certifiés pour des prises d'essai de l'ordre de 25 mg, cette méthode a été validée à l'aide du matériau de référence interne de *Fucus serratus* FC98. Une intercomparaison interlaboratoire de type B a été réalisée avec les laboratoires du SCA et LPS. Les résultats obtenus par le LMRE ne sont pas significativement différents de ceux*



*obtenus par les deux autres laboratoires, ils permettent de valider la mise en place du mesurage de l'iode stable par chromatographie ionique au LMRE.*

*D'après les résultats obtenus lors de l'intercomparaison de type B sur le matériau de référence FC98, l'estimation de la valeur moyenne recommandée pour la concentration en iode stable de ce matériau est de  $774,3 \pm 21,7$  ppm (valeur moyenne  $\pm$  écart type à  $1\sigma$ ).*

### **III.3 - OPTIMISATION DE LA RADIOCHIMIE**

Dans le cas des mesurages du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par RNAA et SMA, une extraction de l'iode de la matrice est nécessaire afin de préparer une source adaptée et spécifique de la technique de mesure. La méthode radiochimique appliquée dans ce travail s'appuie sur un protocole publié par Gros en 1975 qui était utilisé pour l'extraction de l'iode de la thyroïde de bovins en vue du mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par RNAA. La concentration d'iode stable dans les échantillons était estimée et les masses de prises d'essai étaient comprises entre 5 et 10 g compte tenu de la concentration élevée en iode du matériel thyroïdien.

La connaissance de la concentration d'iode stable dans les échantillons traités, grâce à la mise en place du mesurage par chromatographie ionique au laboratoire, permet d'optimiser la prise d'essai utilisée pour l'extraction. Les masses de prise d'essai seront généralement supérieures aux 5 à 10 g initialement préconisés et nécessiteront une adaptation des conditions de préparation des échantillons.

De plus, la variété des matrices caractérisant les échantillons de l'environnement nécessite une adaptation des conditions d'attaque de l'échantillon en fonction de son comportement pendant la fusion alcaline.

La partie suivante intitulée "Optimisation de la radiochimie" décrit les modifications apportées au protocole de base afin de l'adapter aux différents types de matrices environnementales traitées dans le cadre de cette étude.

#### **III.3.1 - OPTIMISATION DE LA MASSE DE PRISE D'ESSAI**

Toutes les étapes d'extraction de l'iode présent au sein des matrices environnementales reposent sur des réactions d'oxydo-réductions qui permettent de passer d'une espèce chimique de l'iode à une autre. Les domaines de prédominances des différentes espèces sont représentés sur le diagramme de Pourbaix (§I.1.1). C'est par rapport au tracé de ce diagramme pour une concentration d'iode totale fixe, 50 mg dans notre cas, que les conditions d'extraction ont été adaptées.

La prise d'essai est donc calculée de manière à manipuler 50 mg d'iode stable. Le calcul de la masse de prise d'essai à utiliser dans le cas de matrice suffisamment riche en iode est le suivant :

$$m_{éch} = \frac{50}{[I]_{éch} \cdot 10^{-3}} \quad \text{Équation III-1}$$

où :  $m_{éch}$  : masse de la prise d'essai en gramme  
 $[I]_{éch}$  : concentration de l'échantillon en iode stable en ppm ( $\text{mg.kg}^{-1} \text{ sec}$ ).

Par ailleurs, dans le cas de matrices dont les concentrations en iode stable sont faibles, la prise d'essai doit être limitée en masse afin de ne pas travailler avec des volumes trop importants de matière, qui nécessitent des matériels adaptés à la manipulation de masses importantes. D'autre part, les masses d'échantillons disponibles ne sont pas toujours suffisantes. Dans ces deux cas, une quantité connue d'iode stable sera ajoutée à la prise d'essai sous la forme d'une solution d'iodure de potassium de concentration connue.

La masse de la prise d'essai est fixée au maximum à 100 grammes afin de limiter le volume de la solution de fusion alcaline. La concentration minimum en iode stable en deça de laquelle un ajout d'iodure de potassium sera nécessaire est donc de 500 ppm.

Dans le cas d'échantillons présentant une concentration inférieure à 500 ppm ou si la quantité d'échantillon disponible n'est pas suffisante pour obtenir 50 mg d'iode, la quantité d'iodure à ajouter est calculée selon l'équation suivante :

$$m_{I_{aj}} = 50 \cdot 10^{-3} - \frac{m_{éch} \times C_I \cdot 10^{-3}}{1000} \quad \text{Équation III-2}$$

où :  $m_{I_{aj}}$  : masse d'iode à ajouter en gramme  
 $m_{éch}$  : masse de la prise d'essai en gramme  
 $C_I$  : concentration en iode stable de l'échantillon en ppm ( $\text{mg.kg}^{-1} \text{ sec}$ )

### III.3.2 - PROTOCOLE DE LA FUSION ALCALINE

#### III.3.2.1 - Montée en température

La solubilisation de l'échantillon, nécessaire à l'extraction de l'iode présent dans la matrice environnementale, se fait par fusion alcaline. Dans un premier temps l'échantillon est dissous dans un volume de soude égal à deux fois sa masse, par exemple un échantillon de 100 g sera dissous dans 200 ml de soude.

Pour les matrices végétales comme les lichens, ce volume est suffisant pour dissoudre la totalité de l'échantillon à froid tandis que pour d'autres espèces, comme certaines algues marines, le mélange devra être chauffé sur un bain de sable afin qu'il devienne liquide et que l'homogénéisation soit correcte.

Lors des premiers essais de montée en température dans un four à moufles, des débordements ont été constatés. Pour suivre visuellement cette phase, la montée en température a été réalisée hors du four. Nous avons constaté dans un premier temps que le mélange prenait la consistance d'une mousse et que son volume augmentait. Dans un deuxième temps, une croûte se forme à la surface du mélange tandis que la phase inférieure continue de chauffer, générant des gaz qui font éclater cette croûte.

Ces deux derniers phénomènes, peuvent être responsables de pertes importantes d'échantillon et peuvent générer des contaminations croisées entre les échantillons s'ils sont placés les uns à côté des autres dans le four. Afin de limiter ces phénomènes, le chauffage est donc réalisé dans un premier temps sous surveillance régulière sur un bain de sable afin d'évaporer le maximum d'eau avant la mise au four. Cette étape est longue, elle peut atteindre 24 heures pour les volumes les plus importants. Elle demande une surveillance constante dans les premières heures pour réguler correctement la température mais elle permet de garantir l'absence de pertes et de contamination croisée entre les échantillons.

### **III.3.2.2 - Choix du récipient**

Le milieu de dissolution de l'échantillon est un milieu très basique et la température de chauffage atteinte est de 550°C. La combinaison de ces deux paramètres restreint considérablement le choix des récipients utilisables. Tous les types de récipients utilisés, barquettes aluminium, moules à cake, béchers classiques de laboratoire ou bols de porcelaine sont attaqués et conservent même après lavage des traces de la fusion sous forme de cendres incrustées dans le matériau.

Seuls les récipients en silice pure ne sont pas attaqués dans ces conditions opératoires mais étant donné leur coût, il est très difficile d'envisager leur utilisation en routine dans le cas de volumes importants. La solution la moins coûteuse et évitant les contaminations résiduelles est d'utiliser des récipients jetables.

Les béchers classiques de laboratoires ont été choisis pour plusieurs raisons. Tout d'abord parce que bien qu'attaqués par la solution fortement basique à haute température, ils ne se brisent pas. De plus, la récupération du produit de fusion est aisée et la variété de formes et de capacités proposées permet de choisir le modèle convenable pour le volume de produit à manipuler. Enfin, c'est un matériel de laboratoire courant et peu coûteux qui peut être utilisé en usage unique et qui sera éliminé après utilisation en tant que déchet verre "simple".

### III.3.3 - CONDITIONS D'EXTRACTION SELECTIVE

Le choix de béchers classiques de laboratoires pour réaliser la fusion alcaline a entraîné une conséquence assez inattendue : l'apparition d'un précipité de silice lors de la phase d'acidification du leaching du produit de fusion. La présence de ce précipité a rarement été mentionnée dans la littérature. Il apparaîtrait lors des extractions sur des échantillons de sol par fusion alcaline [5].

La silice du bécher est donc attaquée lors de la fusion alcaline, et une fraction est solubilisée pour être retrouvée dans le produit de fusion. Elle est mise en solution lors de la redissolution et est présente dans le filtrat du leaching du produit de fusion. Elle apparaît lors de la phase d'acidification sous la forme d'un précipité blanc gélatineux à des pH proches de 10.

Elle est présente jusqu'à la fin de la phase d'acidification. Elle est ensuite séparée de la solution par centrifugation. La solution surnageante est ensuite récupérée, son pH est vérifié et réajusté.

### III.3.4 - CONCLUSION PARTIELLE SUR LES PROTOCOLES RADIOCHIMIQUES

*Le protocole de préparation de base a été publié en 1975 pour des mesures effectuées sur des thyroïdes de bovins [6], matériel riche en iode. Cependant, certaines contraintes de manipulation n'étaient pas mentionnées dans la publication de ce protocole et l'extension de son application à d'autres types de matrices environnementales, à priori caractérisées par des concentrations en iode plus faibles, a nécessité une optimisation des conditions expérimentales.*

*Ainsi, la masse de prise d'essai a été optimisée en fonction de la concentration en iode stable mesurée par chromatographie ionique. En effet, ce paramètre peu important dans le cas d'algues ou de thyroïdes, qui sont des matrices présentant des concentrations en iode stable suffisantes (supérieures à 500 ppm), a dû être pris en compte dans le cas de matrices présentant des concentrations plus faibles comme les lichens par exemple et les matrices du milieu terrestre en général. L'optimisation de la masse de prise d'essai ou le calcul de la quantité d'iode stable à rajouter sous la forme d'une solution d'un sel d'iodure a donc été proposée en complément du protocole de base.*

*La variété des matrices environnementales traitées a également conduit à adapter les conditions de fusion alcaline afin de garantir l'absence, d'une part, de pertes d'échantillon et, d'autre part, de contamination croisée entre les échantillons. Des précautions particulières ont été définies pour la montée en température lors de la phase de fusion alcaline. Ainsi, les différences de comportement entre les matrices lors de cette étape ont conduit à proposer une première phase de chauffage supplémentaire sur bain de sable avant la mise au four afin d'éviter toute perte d'échantillon par débordement ou projection.*

*Enfin, l'utilisation des béchers classiques de laboratoire à usage unique comme récipients lors de l'étape de fusion a généré l'apparition d'un précipité de silice lors de la phase d'acidification du leaching du produit de fusion. Une étape de centrifugation a donc été ajoutée afin d'éliminer ce précipité avant les phases d'extraction/réextraction.*

*Le protocole optimisé est détaillé, étape par étape, dans l'Annexe 1.3.*

### III.4 - TESTS PRELIMINAIRES

#### III.4.1 - TESTS DE "REMISE EN ROUTE" DE LA RNAA

La méthode d'analyse du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par activation neutronique accompagnée d'une radiochimie était utilisée au laboratoire Pierre Süe jusqu'au milieu des années 1980. Depuis, une nouvelle méthode de standardisation, la méthode du  $k_0$ , a été mise en place au LPS pour le mesurage des radioisotopes par NAA et n'avait jamais été appliquée aux mesurages de  $^{129}\text{I}$  qui n'étaient plus pratiqués.

La mise en place opérationnelle du mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par RNAA a donc été réalisée en collaboration entre le LMRE, en charge de la préparation des échantillons pour la mesure, de la radiochimie pré-irradiation et du traitement des résultats, et le LPS, en charge de l'irradiation, de la radiochimie post-irradiation et du mesurage des isotopes générés durant l'irradiation.

##### III.4.1.1 - Démarche expérimentale

Les réactifs utilisés lors des différentes phases de radiochimie ne doivent pas introduire de traces de  $^{129}\text{I}$  pouvant modifier les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  des échantillons de l'environnement mesurés. Dans ce but, deux blancs de radiochimie sont préparés à partir d'une solution d'iodure de potassium. Une quantité contenant 50 mg d'iode stable est prélevée, le volume est étendu à 400 ml et le protocole de préparation du précipité d'iodate de plomb décrit en Annexe 1.4 est appliqué.

La justesse de la méthode ainsi que sa limite de détection ont également été évaluées. L'absence de matériaux de référence internationaux ayant un  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  certifié adapté, nous a conduit à fabriquer des sources de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  étalons à l'aide d'une source liquide certifiée de  $^{129}\text{I}$  délivrée par le DAMRI (certificat en Annexe 2).

Après préparation des sources liquides filles à partir de la source liquide mère (protocole en Annexe 1.6) délivrée par le DAMRI, une solution de KI contenant 50 mg d'iode est additionnée d'une quantité connue de  $^{129}\text{I}$ . Cette solution, dont le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est calculé, est étendue à 400 ml et le protocole de préparation de la source de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  décrit en Annexe 1.4 est appliqué. Trois séries de quatre sources de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  avec des rapports compris entre  $10^{-11}$  et  $10^{-7}$  ont ainsi été fabriquées.

III.4.1.2 - Mesurages des sources étalons synthétiques

Les résultats des mesurages effectués sur les échantillons étalons synthétiques sont reportés dans le Tableau III-6. Les incertitudes sur les valeurs calculées correspondent à l'incertitude de 6,5% associée à l'activité de la solution étalon mère de  $^{129}\text{I}$ , utilisée pour la fabrication des solutions filles qui servent au marquage. Les incertitudes dues aux différentes dilutions, effectuées par prélèvement volumétrique et contrôlées par pesée sur une balance à 0,02 mg, sont négligeables.

n° échantillon	98093*	98094*	98095*	98096
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ calc	$(6,55 \pm 0,42).10^{-11}$	$(6,56 \pm 0,43).10^{-11}$	$(6,59 \pm 0,43).10^{-11}$	$(6,59 \pm 0,43).10^{-11}$
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mes	$(2,51 \pm 1,15).10^{-10}$	$<2,72.10^{-10}$	$(1,22 \pm 0,43).10^{-10}$	$(1,09 \pm 0,73).10^{-10}$
erreur (%)	46		35	67,2
n° échantillon	98097	98098	98099	98100
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ calc	$(6,31 \pm 0,41).10^{-9}$	$(6,30 \pm 0,41).10^{-9}$	$(6,30 \pm 0,41).10^{-9}$	$(6,33 \pm 0,41).10^{-9}$
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mes	$(6,98 \pm 0,70).10^{-9}$	$(6,88 \pm 0,70).10^{-9}$	$(6,80 \pm 0,70).10^{-9}$	$(6,98 \pm 0,70).10^{-9}$
erreur (%)	10	10	10	10
n° échantillon	98101	98102	98103	98104
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ calc	$(6,33 \pm 0,41).10^{-7}$	$(6,37 \pm 0,41).10^{-7}$	$(6,34 \pm 0,41).10^{-7}$	$(6,37 \pm 0,41).10^{-7}$
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mes	$(6,86 \pm 0,69).10^{-7}$	$(6,85 \pm 0,69).10^{-7}$	$(6,85 \pm 0,69).10^{-7}$	$(6,67 \pm 0,67).10^{-7}$
erreur (%)	10	10	10	10
Blancs	B1	B2		
$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ mes	$<3,68.10^{-10}$	$<1,32.10^{-9}$		

Tableau III-6 : Résultats de mesurages par RNAA sur des échantillons synthétiques.  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  calc : rapport calculé,  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mes : rapport mesuré, \* : irradiations réalisées sur ORPHEE.

Les échantillons 98093, 98094 et 98095 ont été irradiés dans le réacteur ORPHEE. Son flux, moins thermalisé que celui d'OSIRIS, devait permettre de générer moins de  $^{126}\text{I}$  que lors d'une irradiation sur OSIRIS, diminuant ainsi la limite de détection pour le  $^{130}\text{I}$  et par conséquent pour le mesurage du  $^{129}\text{I}$ . Cependant, des contraintes de radioprotection liés au statut d'Installation Nucléaire de Base du réacteur nous ont contraint à arrêter les irradiations sur ORPHEE et à les réaliser sur OSIRIS.

Les résultats en  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus sur les deux échantillons de "Blancs" sont inférieurs à la limite de détection de cette technique qui est de l'ordre de  $10^{-10}$ . L'un des deux blancs n'a pas été précisé à moins de  $1,32.10^{-9}$ , ce qui est supérieur à la limite de détection attendue. Ce résultat traduit un problème d'interférence avec d'autres éléments constitutifs de l'échantillon.



En effet, l'analyse des caractéristiques des précipités fabriqués permet de montrer les différences suivantes entre les deux échantillons "blancs":

- la masse d'AgI finale de B1 est de 16 mg et elle est de 5 mg pour B2,
- la quantité de brome dans le précipité est de 4 ng dans B1 et de 18 ng dans B2.

Il est donc vraisemblable que pour des quantités d'iode très faibles (masse faible d'AgI), la quantité de brome présente dans la source de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ , élément interférent majeur dans le mesurage par spectrométrie  $\gamma$  de  $^{130}\text{I}$ , est plus élevée, expliquant donc l'augmentation de la limite de détection.

Par contre, les valeurs obtenues sur ces deux blancs montrent que les produits utilisés lors des différentes étapes radiochimiques n'introduisent pas de quantités de  $^{129}\text{I}$  qui pourraient induire une erreur significative et systématique sur les résultats  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus dans le cas du mesurage d'échantillons de l'environnement.

Les incertitudes de la série d'échantillons présentant les rapports les plus bas (n°98093 à 98096) sont celles de la statistique de comptage. Elles sont comprises entre 35 et 62%. Dans ce cas, les incertitudes liées aux autres paramètres (étalonnage, géométrie de comptage, répartition homogène du précipité mesuré...) qui sont estimés au maximum à 5%, sont négligeables. Les résultats obtenus sont systématiquement supérieurs, d'un facteur 2 à 4, à ceux attendus par le calcul. Il faut noter que les résultats fournis par la RNAA sont proches des valeurs de la limite de détection de cette technique.

Les mesurages réalisés sur les sources des deux séries, correspondant aux échantillons aux rapports isotopiques plus élevés, conduisent à des résultats cohérents avec des incertitudes de 10%, qui tiennent compte des incertitudes associées à la statistique de comptage et à tous les autres paramètres (étalonnage, radiochimie...).

Les rendements des deux étapes radiochimiques ont été quantifiés par gravimétrie sur les échantillons synthétiques pendant la préparation des sources étalons de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  (Tableau III-7). La quantité d'iode stable introduite au départ est de 46,25 mg. Les précipités obtenus à la fin de chaque étape radiochimique ont été pesés après séchage. L'utilisation de cette valeur d'iode stable conduit à des rendements de la radiochimie pré-irradiation qui sont dans tous les cas supérieurs à 100%. Le précipité d'iodate de plomb n'est donc pas un composé pur.

Cette constatation justifie la mise en place de la seconde étape de radiochimie post-irradiation, destinée à éliminer les éléments interférents, comme le brome, qui sont extraits avec l'iode. Après les deux étapes radiochimiques, le rendement total est compris entre 74,7% et 85,6%. Ces rendements sont donnés à titre indicatif puisqu'ils n'interviennent pas dans le calcul du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesuré. Cependant, leur calcul systématique permet de suivre le bon déroulement de l'extraction et de la purification de l'iode avant son mesurage à partir des sources fabriquées.

N° échantillon	$m_{(\text{PbIO}_3)_2}$	Rendement pré-irradiation (%)	$m_{\text{AgI}}$ (mg)	Rendement total
Echantillon 1	130,7	128,8	65	76,0
Echantillon 2	135,3	133,3	70,47	82,3
Echantillon 3	136,3	134,3	64,61	75,5
Echantillon 4	147,8	145,6	70,5	82,4
Echantillon 5	139,4	137,3	67,1	78,4
Echantillon 6	151,6	149,4	68,71	80,3
Echantillon 7	127,7	125,8	63,92	74,7
Echantillon 8	150,7	148,5	73,25	85,6

Tableau III-7 : Rendements chimiques des étapes radiochimiques pour la mesure par RNAA.

### **III.4.2 - CONCLUSION PARTIELLE**

*Les résultats obtenus par RNAA sur des échantillons étalons synthétiques fabriqués à partir de solutions d'iodure de potassium marquées par des quantités de  $^{129}\text{I}$  provenant de source liquide étalon certifiée permettent de dégager plusieurs tendances.*

*Les échantillons synthétiques marqués ont permis de fabriquer des sources de  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  dont les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont compris entre  $10^{-11}$  et  $10^{-7}$ . La cohérence entre les rapports mesurés et les rapports calculés pour les deux séries d'échantillons présentant les rapports les plus élevés ( $10^{-7}$  et  $10^{-9}$ ) montre la justesse de la méthode de mesure mise en place.*

*Par contre, les résultats obtenus sur les échantillons synthétiques ayant les niveaux les plus faibles permettent d'envisager une limite de détection de la méthode de l'ordre de  $10^{-10}$ .*

*Les mesurages réalisés sur deux échantillons de "blancs" ont montré que le protocole utilisé n'introduisait pas, à travers l'utilisation de produits chimiques sélectionnés, de quantités significatives de  $^{129}\text{I}$  pouvant induire une erreur systématique sur les résultats. Ils ont également permis de mettre en évidence l'importance de la séparation et de l'élimination du brome, élément interférent majeur pour le mesurage par spectrométrie  $\gamma$  de  $^{130}\text{I}$  à partir duquel est déduite la valeur en  $^{129}\text{I}$ .*

*La collaboration entre le LMRE et le LPS a donc permis de mettre en place une méthode de mesure du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  comprenant une radiochimie pré-irradiation, une irradiation dans le réacteur OSIRIS, une radiochimie post-irradiation et un mesurage des isotopes générés pendant l'irradiation par spectrométrie gamma. De plus, la méthode de standardisation du  $k_0$ , couramment utilisée pour le mesurage par NAA des éléments subissant une réaction  $(n, \gamma)$  pendant l'irradiation et qui n'avait jamais été employée jusque là au LPS pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  a été développée et validée pour cet élément.*

### **III.5 - INTERCOMPARAISONS**

La recherche d'un matériau de référence certifié adapté parmi les matériaux de référence délivrés par les différents organismes en charge de leur fabrication (NIST, AIEA, BCR, Promochem) montre qu'il n'existe qu'un seul matériau de référence international certifié pour son activité en  $^{129}\text{I}$ . Ce matériau est un échantillon de sol (AIEA 375) dont l'activité certifiée en  $^{129}\text{I}$  est de  $1,71 \pm 0,19 \text{ mBq.kg}^{-1} \text{ sec.}$  (moyenne  $\pm$  écart type à  $1\sigma$ ) avec un rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  estimé par différentes études entre  $1,3 \cdot 10^{-8}$  et  $1,7 \cdot 10^{-7}$  [7, 8]. Cependant, ce matériau ne convient pas à la qualification des différentes techniques de mesurage envisagées et ce, pour plusieurs raisons.

Les techniques d'extraction, et plus particulièrement celle par combustion en fiole de Schöniger, ne sont pas applicables à ce type d'échantillon. En effet, cette technique ne permet pas une montée en température suffisante pour conduire à une combustion complète et donc à une libération de l'iode associée au sol (cf. §III.2.4.1). Or, la mesure de l'iode stable est indispensable pour fixer les masses de prise d'essai à utiliser pour la fusion alcaline et pour déduire les activités en  $^{129}\text{I}$  à partir des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés par RNAA et SMA.

De plus, l'activité en  $^{129}\text{I}$  de cet échantillon est inférieure à la limite de détection attendue pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec correction d'auto-atténuation expérimentale. Il ne permet donc pas de valider cette méthode ce qui limite l'intérêt de l'intercomparaison des techniques.

La carence de matériau de référence certifié nous a conduit à utiliser le matériau de référence interne FC98 dans la réalisation d'un exercice d'intercomparaison interlaboratoire de type B. Le même type d'intercomparaison a ensuite été réalisé sur deux ensembles d'échantillons, le premier comprenant des échantillons de même nature ayant des niveaux en activité différents et le second étant un lot d'échantillons de natures et d'activités différentes.

#### **III.5.1 - INTERCOMPARAISON 1 - MATERIAU DE REFERENCE FC98**

##### **III.5.1.1 - Démarche expérimentale**

La composition élémentaire du matériau de référence de *Fucus serratus* FC98 prélevé le 12 janvier 1998 sur la plage de Goury a été déterminée et son homogénéité a été garantie par différentes techniques analytiques (§ III.1). Il répond donc aux conditions

## RESULTATS - DISCUSSION

nécessaires pour être qualifié de matériau de référence et peut être utilisé comme matériau sujet à l'intercomparaison.

Des parties aliquotes ont été prélevées de manière aléatoire dans l'échantillon global du matériau de référence FC98. Ces parties aliquotes ont été préparées spécifiquement pour chaque type de mesurage selon les protocoles décrits en annexe 1. Cinq parties aliquotes de 60 g ont été conditionnées pour leur mesurage par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, six parties aliquotes ont été traitées pour le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par RNAA et trois parties aliquotes ont été préparées pour le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par SMA.

La concentration en iode stable a été déterminée sur une aliquote du matériau de référence, la valeur mesurée est de  $769 \pm 46$  ppm, qui est en accord avec la valeur moyenne recommandée de  $774,3 \pm 21,7$  ppm (§ III.2.4). Ce résultat a permis de convertir les valeurs d'activité de  $^{129}\text{I}$  obtenues par spectrométrie  $\gamma$ -X directe en rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  et les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus par RNAA et SMA en activité de  $^{129}\text{I}$ .

### III.5.1.2 - Résultats

Les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  et les activités en  $^{129}\text{I}$  obtenus sur les échantillons du matériau de référence par les différentes méthodes de mesures sont reportés dans le Tableau III-8.

Résultats	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ( $10^{-5} \text{g.g}^{-1}$ )				$^{129}\text{I}$ ( $\text{Bq.kg}^{-1} \text{sec}$ )			
	RNAA	SMA/CI	$\gamma$ /CI 29.7keV	$\gamma$ /CI 39.5keV	RNAA/CI	SMA/CI	$\gamma$ 29,7keV	$\gamma$ 39,5keV
	$1,22 \pm 0,12$	$1,37 \pm 0,19$	$1,36 \pm 0,11$	$1,39 \pm 0,14$	$61,3 \pm 7,1$	$68,7 \pm 10,5$	$68,3 \pm 4,1$	$69,9 \pm 5,9$
	$1,06 \pm 0,11$	$1,42 \pm 0,20$	$1,42 \pm 0,17$	$1,35 \pm 0,17$	$53,3 \pm 6,2$	$71,3 \pm 10,9$	$71,3 \pm 7,4$	$67,6 \pm 7,7$
	$1,28 \pm 0,13$	$1,46 \pm 0,20$	$1,39 \pm 0,16$	$1,35 \pm 0,15$	$64,3 \pm 7,5$	$73,5 \pm 11,2$	$69,7 \pm 6,7$	$67,7 \pm 6,4$
	$1,36 \pm 0,14$		$1,50 \pm 0,21$	$1,43 \pm 0,17$	$68,3 \pm 8,0$		$75,2 \pm 7,4$	$72,0 \pm 7,4$
	$1,26 \pm 0,13$		$1,71 \pm 0,18$	$1,55 \pm 0,18$	$63,3 \pm 7,4$		$86,1 \pm 7,7$	$78,1 \pm 7,8$
	$1,14 \pm 0,11$				$57,3 \pm 6$			
Moyenne	1,22	1,42	1,48	1,41	61,3	71,2	74,1	71,1
Médiane	1,24	1,42	1,42	1,39	62,3	71,3	71,3	69,9
Écart type $2\sigma$ (%)	17,47	6,37	19,08	11,73	17,4	6,8	19,4	12,2

Tableau III-8 : Résultats des mesures en  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sur le matériau de référence FC98 par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, SMA et RNAA associées à la Chromatographie ionique.

Pour chaque méthode, les estimations des valeurs moyennes et médianes ont été calculées ainsi que les écarts types à  $2\sigma$ , qui représentent la répétabilité. Les valeurs individuelles obtenues pour le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont comprises entre  $1,06 \pm 0,11$  et  $1,71 \pm 0,18$  avec des incertitudes variant selon les méthodes entre 8,5% et 14% selon les méthodes de mesure.

Les résultats individuels des activités en  $^{129}\text{I}$  sont compris entre  $53,3 \pm 6,2$  et  $86,1 \pm 7,7 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  avec des incertitudes variant entre 8% et 15%.

### **III.5.1.3 - Comparaison des répétabilités et moyennes**

La répétabilité permet d'apprécier l'étroitesse de l'accord entre les résultats obtenus par des mesurages successifs du même mesurande dans des conditions de mesurage identiques. Elle peut être appréciée par la dispersion des résultats obtenus sur différentes parties aliquotes d'un même échantillon, et quantifiée par les écarts types à  $2\sigma$  associés aux différentes séries de mesurages (Figure III-3).

L'étude de répétabilité des résultats directs de  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , obtenus par SMA et RNAA, à partir des fractions aliquotes du matériau FC98 montre des écarts types de 6% et de 17% respectivement et des valeurs moyennes de  $1,42 \cdot 10^{-5}$  et  $1,22 \cdot 10^{-5}$ . Les incertitudes associées aux résultats individuels apparaissent supérieures d'un facteur deux pour la SMA par rapport à la RNAA.

La répétabilité de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe, pour les mesurages aux deux raies d'émission, étudiée sur 5 parties aliquotes du matériau de référence FC98, conduit à des écarts types de 12% et 19% respectivement pour les raies à 39,5 et 29,7 keV. Cette constatation tendrait donc à privilégier les résultats obtenus à partir de la raie d'émission à 39,5 keV, d'autant que les incertitudes sont du même ordre de grandeur pour les résultats de mesurages obtenus sur chacune des deux raies (10%).

De même, le calcul du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  à partir des valeurs de spectrométrie  $\gamma$ -X directe et d'iode stable confirme que ce sont les valeurs obtenues à 39,5 keV qui donnent les résultats les plus proches de ceux obtenus par SMA et RNAA.

Les estimations des valeurs moyenne et médiane sont calculées pour chaque méthode de mesure, même si le nombre d'essai de mesurages est petit, afin d'apprécier le type de

distribution des résultats obtenus par les différentes techniques. La différence maximum entre ces deux valeurs est de 1,7% pour les mesurages par spectrométrie  $\gamma$ -X directe.

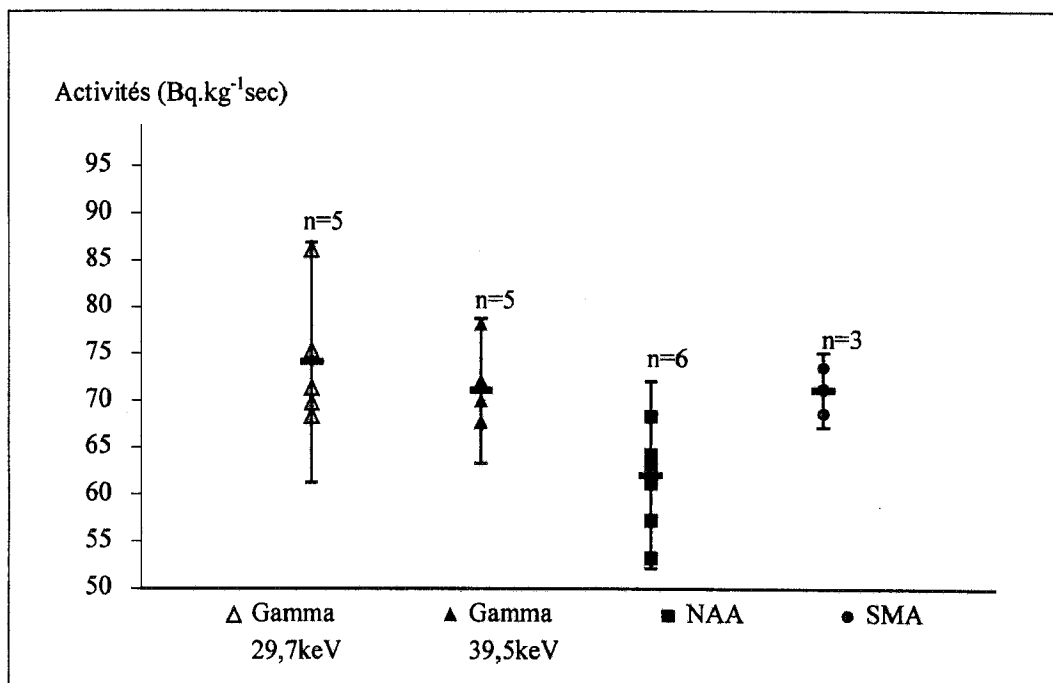


Figure III-3 : Distribution des résultats d'activités de  $^{129}\text{I}$  obtenus sur des parties aliquotes du matériau de référence FC 98 par les différentes méthodes de mesure. n représente le nombre de duplicats, la barre horizontale indique la valeur moyenne des n duplicats et la verticale représente l'écart type à  $2\sigma$ .

#### III.5.1.4 - Détermination des valeurs recommandées en $^{129}\text{I}$ et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Les 19 résultats d'essais obtenus par les différentes méthodes de mesure sur le matériau de référence interne FC98 ont conduit à calculer une moyenne de  $68,8 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  avec un écart type à  $2\sigma$  de  $14,58 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  (soit 21,2%). La valeur médiane est de  $68,7 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ . La distribution de l'ensemble des résultats, représentée sur la Figure III-4 par la courbe de fréquence d'apparition des résultats répartis sur 5 classes, est de type gaussien avec une répartition symétrique des résultats et des valeurs moyenne et médiane similaires. Les valeurs les plus faibles sont obtenues par RNAA alors que les résultats de SMA et de spectrométrie  $\gamma$ -X sont réparties de manière aléatoire.

Une recherche des résultats pouvant être considérés comme points aberrants a été réalisée par le calcul de la valeur z selon :

$$z = \frac{\text{valeur} - \text{moyenne}}{\text{écart} \cdot \text{type}}$$

Les résultats présentant un  $z$  compris entre 2 et 3 sont considérés comme des valeurs susceptibles d'être aberrantes [9]. Dans ce cas, si les valeurs mesurées sont supérieures à  $Q_3+1,5(Q_3-Q_1)$  ou inférieures à  $Q_3-1,5(Q_3-Q_1)$ , avec  $Q_1$  et  $Q_3$  correspondant respectivement au premier et au dernier quartile de la série de résultats, alors elles sont considérées comme des valeurs aberrantes.

Les deux résultats correspondant aux activités extrêmes de la série,  $53,3 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  (RNAA/CI) et  $86,1 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  (spectrométrie  $\gamma$ -X à  $29,7 \text{ keV}$ ) peuvent être considérés comme points aberrants.

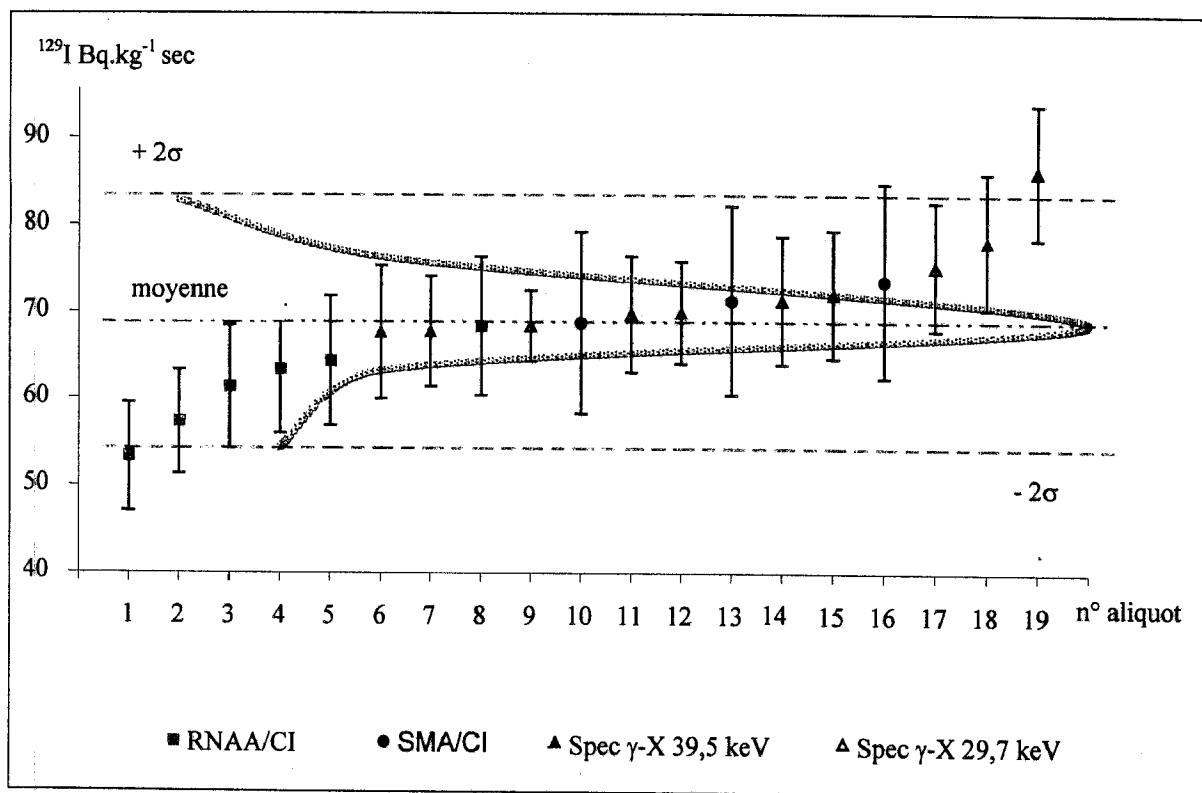


Figure III-4 : Représentation des résultats obtenus par les différentes méthodes de mesure classés par ordre croissant avec superposition de l'enveloppe de la distribution des valeurs.

Si les deux valeurs considérées comme aberrantes sont exclues de l'ensemble initial des résultats, l'estimation de la valeur moyenne recommandée est de  $68,7 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et égale à celle de la valeur médiane, l'écart type à  $2\sigma$  est de  $10,2 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ , correspondant à un écart type relatif de 14,9%.



### III.5.1.5 - Conclusion partielle

L'étude de répétabilité de chacune des méthodes de mesure utilisée, étape de préparation comprise, a été réalisée sur des séries d'échantillons parties aliquotes du matériau de référence FC98. Les trois méthodes ont conduit à des résultats dont la dispersion, caractérisée par l'écart type à  $2\sigma$ , est inférieure à 20%. La SMA présente la meilleure répétabilité, tandis que la RNAA et la spectrométrie  $\gamma$ -X directe présentent des dispersions relatives proche de 20%.

La majorité des résultats obtenus par la RNAA apparaissent inférieurs à ceux de la SMA et de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe qui laisserait à penser que la RNAA conduirait à sous-estimer les rapports isotopiques.

Cependant, les estimations des paramètres statistiques calculés sur l'ensemble des résultats obtenus sur le matériau de référence FC98, ne montrent pas de différence significative entre les trois méthodes de mesure.

La distribution des valeurs individuelles de l'ensemble des résultats de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est de type gaussien caractérisé par un écart type relatif  $2\sigma$  de 15%. Les moments d'ordre 1 et 2 associés à ces valeurs peuvent donc être utilisés pour caractériser le matériau de référence FC98.

La valeur recommandée pour l'activité en  $^{129}\text{I}$  du matériau de référence FC 98 est de  $68,7 \pm 10,2 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et celle du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est de  $(1,37 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$  (moyenne  $\pm$  écart type à  $2\sigma$ ).

## III.5.2 - INTERCOMPARAISON 2 - ECHANTILLONS DE MEME NATURE ET DE NIVEAUX DIFFERENTS

### III.5.2.1 - Démarche expérimentale

Après avoir vérifié que les résultats obtenus par les trois méthodes sur un matériau de référence FC98 étaient en bon accord statistique pour un niveau d'activité en  $^{129}\text{I}$  donné, une étude complémentaire d'intercomparaison des mêmes méthodes de mesure a porté sur des échantillons de la même matrice mais présentant des niveaux d'activité différents. Pour les mêmes raisons que précédemment et afin d'éviter de travailler sur une gamme d'échantillons synthétiques, des prélèvements d'algues *Fucus serratus* et de lichens *Xanthoria parietina* ont

été effectués à six stations de la côte française de la Manche afin d'obtenir des matériaux contaminés suivant un gradient d'activité.

Les échantillons ont été préparés selon le même protocole que le matériau de référence FC98 (Annexe 1.1). Des parties aliquotes ont été prélevées dans chaque échantillon pour être analysées par les trois méthodes de mesure.

### **III.5.2.2 - Cas des échantillons de *Fucus serratus***

#### *III.5.2.2.1 - Résultats*

Les résultats obtenus par chacune des trois méthodes de mesure sur les échantillons de *Fucus serratus* sont présentés dans le Tableau III-9, classés selon la distance des stations de prélèvement au point de rejet de La Hague. Comme attendu, les six échantillons de *Fucus serratus* prélevés le long du littoral ont des valeurs d'activité en  $^{129}\text{I}$  qui varient sur un ordre de grandeur. Elles sont comprises entre  $9,3 \pm 1,2 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  à la station de Wimereux et  $66,9 \pm 4,1 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  pour le maximum mesuré sur l'échantillon prélevé à Goury.

Les rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont compris entre  $(0,26 \pm 0,04).10^{-5}$  et  $(1,23 \pm 0,08).10^{-5}$  respectivement pour ces deux stations. Les valeurs extrêmes des concentrations en iode stable sont comprises entre  $498,3 \pm 29,9 \text{ ppm}$  et  $916,4 \pm 55,0 \text{ ppm}$ .

Echantillon	I stable	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} (10^{-5} \text{ g.g}^{-1})$			$^{129}\text{I} (\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec})$		
	mg.kg <sup>-1</sup> sec	RNAA	SMA/CI	γ/CI	RNAA/CI	SMA/CI	γ
SERFLA	498,3 ± 29,9	1,10 ± 0,11	1,25 ± 0,18	1,23 ± 0,08	35,8 ± 4,2	41,0 ± 6,2	40,1 ± 1,1
SERGOU	882,0 ± 52,9	1,05 ± 0,11	1,16 ± 0,16	0,93 ± 0,09	60,5 ± 7,0	66,9 ± 10,2	53,8 ± 4,1
SERFER	916,4 ± 55,0	0,47 ± 0,05	0,51 ± 0,07	0,56 ± 0,06	28,2 ± 3,3	30,7 ± 4,7	33,7 ± 2,8
SERLUC	679,5 ± 40,8	0,26 ± 0,03	0,31 ± 0,04	0,28 ± 0,04	11,9 ± 1,4	14,1 ± 2,1	12,6 ± 1,6
SERVAL	658,6 ± 39,5	0,29 ± 0,03	0,28 ± 0,04	0,28 ± 0,03	12,6 ± 1,5	12,4 ± 1,9	12,3 ± 1,1
SERWI	529,0 ± 31,7	0,27 ± 0,03	0,40 ± 0,05	0,26 ± 0,04	9,3 ± 1,1	13,8 ± 2,1	9,3 ± 1,2

Tableau III-9 : Résultats en  $^{129}\text{I}$ , I stable et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus par les trois méthodes de mesure sur les échantillons de *Fucus serratus* prélevés sur six stations de la côte française de la Manche.

III.5.2.3 - Ecart à la moyenne

Les résultats obtenus montrent le gradient spatial attendu en activité en  $^{129}\text{I}$  en fonction de l'éloignement de la station de prélèvement au point de rejet des effluents liquides faiblement radioactifs. Ces échantillons nous permettent d'effectuer la comparaison des résultats mesurés par les trois techniques sur une gamme d'activité en  $^{129}\text{I}$  et de rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dont les gammes s'étendent sur un ordre de grandeur.

Les valeurs obtenues, reportées sur la Figure III-5, représentent les pourcentages d'écart par rapport aux valeurs moyennes calculées sur chacun des triplets de résultats obtenus à chaque station par les trois méthodes de mesure selon :

$$Ecart_i = \frac{A_i - moyenne}{moyenne} \times 100$$

- où :  $Ecart_i$  : écart à la moyenne en %  
 $A_i$  : valeur en activité obtenue pour la  $i^{\text{ème}}$  méthode  
 moyenne : moyenne des 3 résultats pour les trois méthodes.

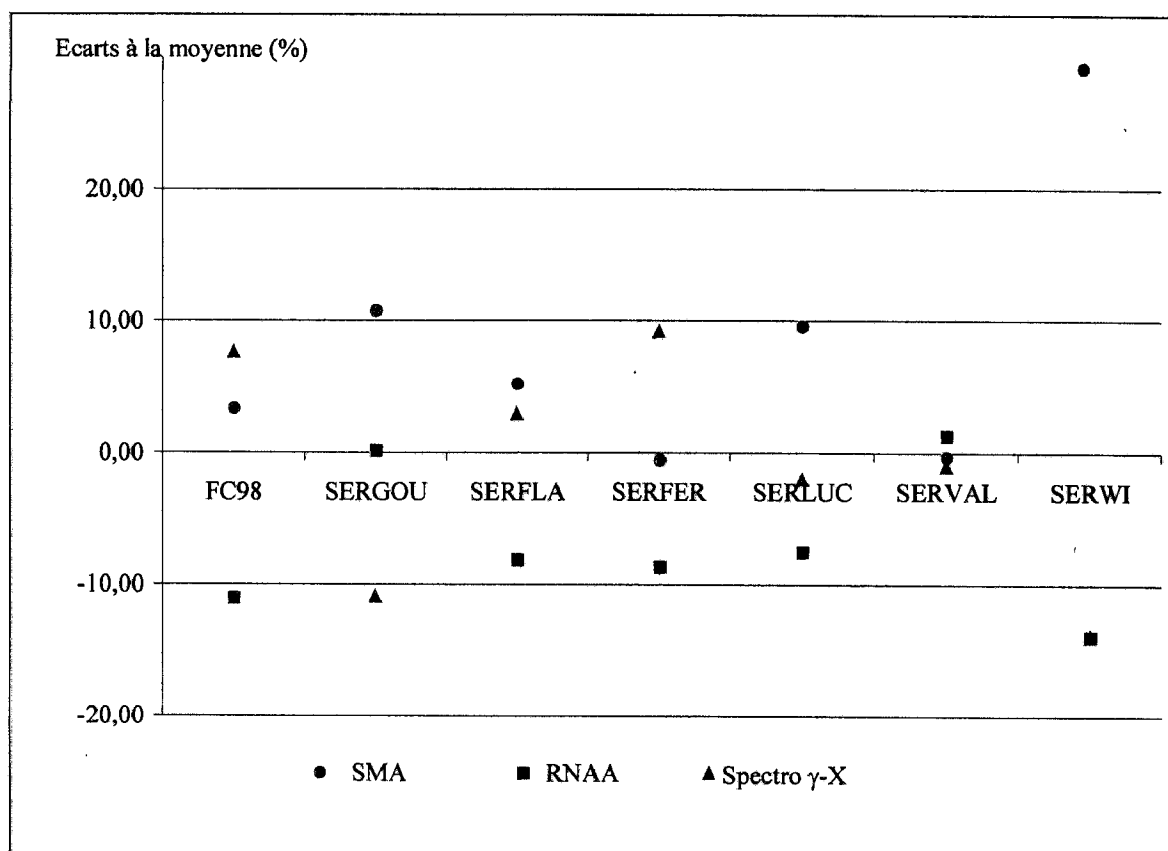


Figure III-5 : Résultats obtenus par les trois méthodes analytiques exprimés en % d'écart à la moyenne des trois résultats d'activité en  $^{129}\text{I}$  obtenus à chaque station de prélèvement.

A titre indicatif, sur la même figure sont aussi reportées les déviations des moyennes calculées pour chaque méthode par rapport à la valeur moyenne de référence pour le matériau de référence FC98.

Les écarts à la moyenne des valeurs obtenues par RNAA/CI sont plus souvent négatifs (pour 5 échantillons sur 7) et proches de 10% confirmant l'observation faite sur les résultats obtenus sur le matériau de référence FC98. Les valeurs obtenues par les deux autres techniques sont régulièrement réparties autour des valeurs moyennes.

Cependant, un test-t de Student, effectué sur les six triplets de résultats donnés par la RNAA et la SMA, ne met en évidence aucune différence significative entre les deux techniques de mesure. Pour les différents niveaux d'activité mesurés, les déviations par rapport aux moyennes n'excèdent pas 10%, sauf pour le résultat sur l'échantillon SERWI pour lequel le résultat de SMA s'écarte de 25% de la valeur moyenne.

### III.5.2.4 - Cas des échantillons de *Xanthoria parietina*

#### III.5.2.4.1 - Résultats

Les résultats obtenus par chacune des trois méthodes de mesure sur les échantillons de *Xanthoria parietina*, prélevés sur des substrats recevant les embruns marins, sont présentés dans le Tableau III-9, classés selon la distance des stations de prélèvement au point de rejet des effluents liquides de La Hague.

n°éch	I stable	<sup>129</sup> I (Bq.kg <sup>-1</sup> sec)			<sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I .10 <sup>-6</sup>		
		SMA	RNAA	Spectro γ	SMA	NAA	Spectro γ/CI
XAFLA	30,8 ± 1,8	1,40 ± 0,21	1,02 ± 0,12	1,2 ± 0,6	6,94 ± 0,97	5,06 ± 0,51	5,97 ± 3,01
XAGOU	30,7 ± 1,8	2,99 ± 0,45	2,53 ± 0,30	1,8 ± 0,7	14,9 ± 2,09	12,6 ± 0,13	8,99 ± 3,55
XAFER	19,9 ± 1,2	1,04 ± 0,16	0,92 ± 0,19	0,8 ± 0,4	8,00 ± 1,12	7,11 ± 0,70	6,38 ± 3,22
XALUC	29,4 ± 1,8	0,79 ± 0,12	0,57 ± 0,07	<14	4,10 ± 0,66	2,97 ± 0,30	<7,28.10 <sup>-5</sup>
XAVAL	4,7 ± 0,3	0,18 ± 0,03	0,11 ± 0,02	<15	6,01 ± 0,84	3,56 ± 0,71	<4,87.10 <sup>-4</sup>
XAWI	9,8 ± 0,6	0,30 ± 0,05	0,16 ± 0,08	1,60 ± 0,7	4,72 ± 0,66	2,56 ± 1,26	25 ± 11

Tableau III-10 : Résultats en <sup>129</sup>I, I stable et <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I obtenus par les trois méthodes de mesure sur les échantillons de *Xanthoria parietina* prélevés sur six stations de la côte française de la Manche.

Les concentrations en iode stable des lichens sont comprises entre 4,7 et 30,8 ppm et les activités en  $^{129}\text{I}$  entre 0,11 et 3 Bq.kg<sup>-1</sup> sec conduisent à des rapports isotopiques variant entre  $2,5 \cdot 10^{-6}$  et  $14,9 \cdot 10^{-6}$ .

Bien que les niveaux d'activité en  $^{129}\text{I}$  soient très inférieurs à ceux mesurés sur les autres types de matrices, les résultats obtenus par les trois techniques de mesure sont cohérents. Seul un résultat obtenu par spectrométrie  $\gamma$ -X directe sur l'échantillon de Wimereux est plus élevé que ceux obtenus par SMA et RNAA dont les résultats sont cohérents. Cet écart et l'importance relative des incertitudes associées aux résultats est à relier au fait que l'ordre de grandeur des activités mesurées sur les lichens est très proche de la limite de détection de la méthode.

Comme pour les échantillons de *Fucus serratus*, les résultats montrent le gradient spatial décroissant des activités en  $^{129}\text{I}$  attendu en fonction de l'éloignement de la station de prélèvement au point de rejet des effluents de l'usine de La Hague (Figure III-6).

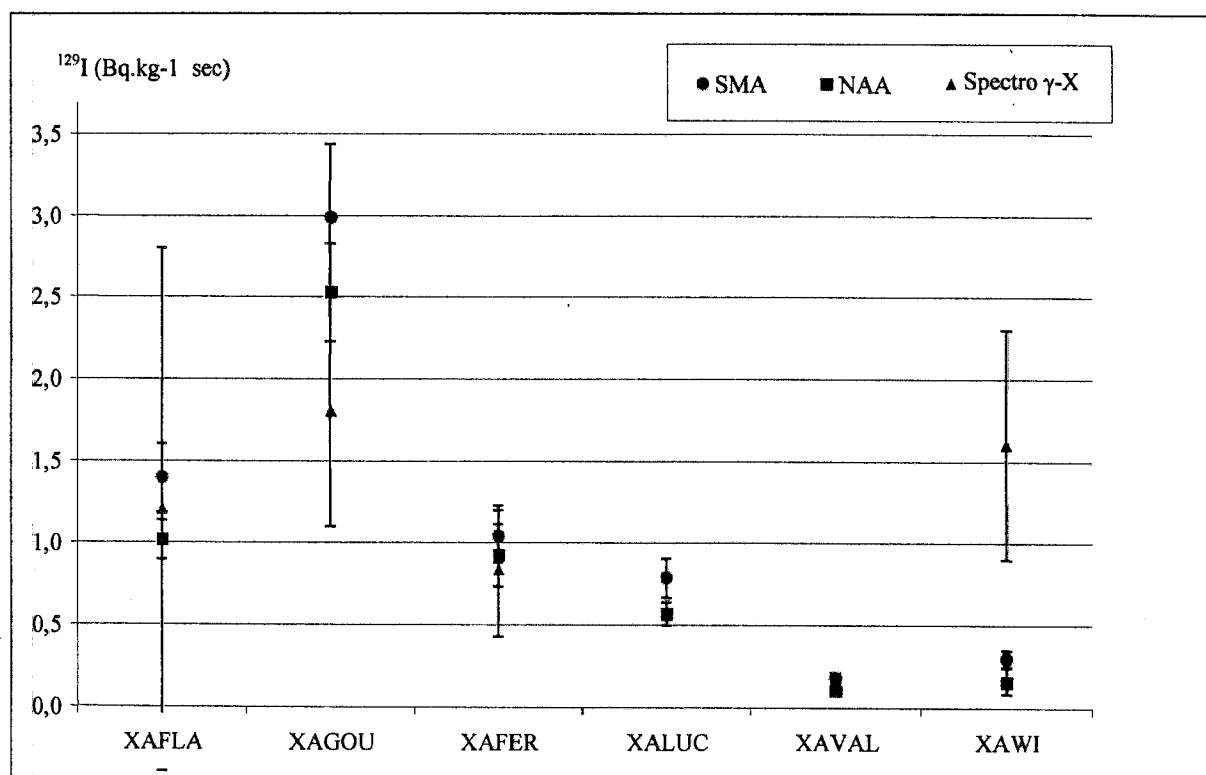


Figure III-6 : Activités mesurées dans les échantillons de *Xanthoria parietina* prélevés sur six stations du littoral de la Manche.

III.5.2.4.2 - *Ecart à la moyenne*

Les valeurs obtenues sont représentées et reportées sur la Figure III-7 sous la forme de pourcentage d'écart à la moyenne. Comme dans le cas des échantillons de *Fucus serratus*, les écarts à la moyenne des valeurs obtenues par RNAA/CI sont le plus souvent négatives alors que ceux des valeurs obtenues par SMA/CI sont majoritairement positives. Les écarts à la moyenne sont dans tous les cas, excepté pour l'échantillon de *Xanthoria parietina* de Wimereux, inférieurs à 25%.

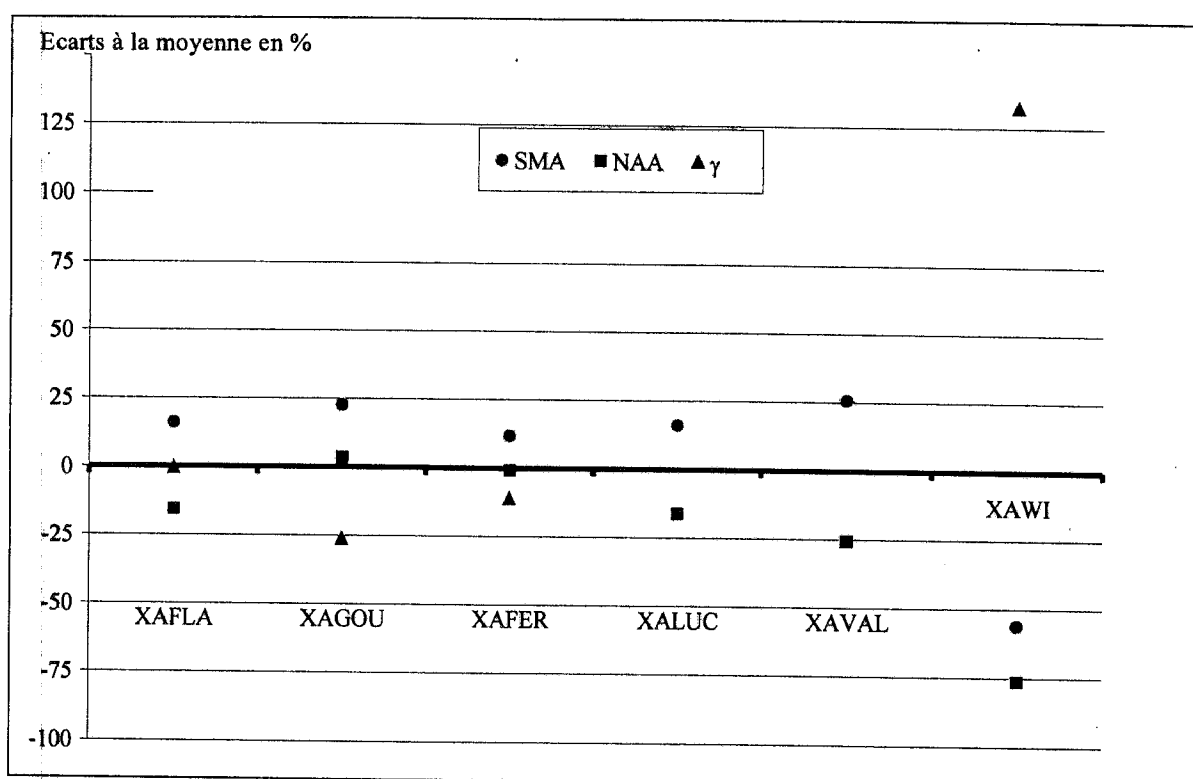


Figure III-7 : Résultats obtenus par les trois méthodes de mesure exprimés en % d'écart à la moyenne des trois résultats d'activité en  $^{129}\text{I}$  obtenus à chaque station de prélèvement.

III.5.2.5 - Conclusion partielle

Les mesurages réalisés par les trois méthodes sur des matrices identiques, à savoir une même espèce biologique, pour un gradient d'activité en  $^{129}\text{I}$  ont été réalisés sur des échantillons de *Fucus serratus* et de *Xanthoria parietina* prélevés en différents points de la côte française de la Manche entre Flamanville et Wimereux.

Les activités en  $^{129}\text{I}$  sont comprises dans une large gamme, entre 9,3 et 60  $\text{Bq.kg}^{-1}\text{sec}$  pour les *Fucus serratus* et entre 0,1 et 3  $\text{Bq.kg}^{-1}\text{sec}$  pour les *Xanthoria parietina*, ainsi que

**RESULTATS - DISCUSSION**

Les résultats  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  qui suivent sont présentés dans le tableau III-11.

**RESULTATS - DISCUSSION**

Matrice	I <sub>stable</sub> (ppm ou mg. kg <sup>-1</sup> sec)	$^{129}\text{I}$ Bq.kg <sup>-1</sup> sec		$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} \cdot 10^{-6}$	
		Spectro $\gamma$ -X	RNAA/CI	$\gamma$ -X spectro/CI	RNAA/CI
<i>Laminaria digitata</i> (lames)	5500 ± 330	195 ± 12	195,9 ± 22,8	5,43 ± 0,46	5,45 ± 0,54
<i>Laminaria digitata</i> (crampons)	3152 ± 189	115,5 ± 8,2	121,1 ± 14,1	5,61 ± 0,52	5,88 ± 0,59
<i>Palmaria palmata</i> *	87,4 ± 5,2	6,3 ± 1,0	6,0 ± 0,8	11,0 ± 1,8	10,6 ± 1,2
<i>Ulva lactuca</i> *	88 ± 5,2	5,9 ± 1,1	5,9 ± 0,8	10,3 ± 2,0	10,3 ± 1,2
<i>Fucus serratus</i>	912,5 ± 54,7	58,5 ± 2,9	55,1 ± 6,4	9,82 ± 0,77	9,24 ± 0,92
<i>Ramalina siliquosa</i> *	18,7 ± 1,1	1,01 ± 0,15	0,9 ± 0,1	8,29 ± 1,33	7,67 ± 0,89
Herbe*	42,1 ± 2,5	1,07 ± 0,27	1,2 ± 0,2	3,89 ± 1,00	4,4 ± 0,51
Excrément de vache*	20,6 ± 1,2	0,27 ± 0,08	0,36 ± 0,05	2,0 ± 0,6	2,68 ± 0,31
<i>Rubus sp.</i> *	4,4 ± 0,3	0,47 ± 0,22	0,37 ± 0,05	16,5 ± 7,8	13,0 ± 1,5 <sup>-5</sup>

Tableau III-11 : Résultats des mesurages par RNAA et par Spectrométrie  $\gamma$ -X sur les matrices prélevées sur le transect de l'estran de Goury. \* : matrice pour lesquelles un ajout d'iode stable a été effectuée en début de radiochimie.

L'ensemble des résultats ne met pas en évidence l'existence d'un biais systématique, en particulier aucune des techniques ne sous-estime systématiquement la valeur moyenne, comme cela avait été le cas pour la RNAA dans les intercomparaisons précédentes.

Le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson calculé entre les deux séries est de 0,999 et un test-t pour variables appariées montre que cette corrélation est hautement significative et, par conséquent, qu'il n'y a pas d'effet de "matrice" sur les résultats obtenus à partir des deux techniques de mesure.

L'amplitude des résultats mesurés par les deux techniques permet d'élargir la dynamique de réponse de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe à des niveaux d'activités en  $^{129}\text{I}$  de 0,2 à 200 Bq.kg<sup>-1</sup> sec dans l'échantillon.

**III.5.3.3 - Conclusion partielle sur l'intercomparaison 3**

*Les différents échantillons utilisés pour l'intercomparaison des techniques de mesure ont été prélevées au niveau des différents étages du littoral de Goury, site sous influence directe des rejets d'effluents liquides de La Hague. Ces échantillons sont représentatifs des matrices correspondant diverses espèces qui proviennent des domaines marins et terrestres côtiers.*

*Les activités massiques mesurées dans ces échantillons sont comprises entre 0,2 Bq.kg<sup>-1</sup> sec pour l'excrément de vache à 195 Bq.kg<sup>-1</sup> sec pour les lames de *Laminaria digitata*, ce qui permet d'élargir la dynamique de réponse de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe de 0,2 à 200 Bq.kg<sup>-1</sup>.*

*Les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure, l'une, la RNAA, comprenant une radiochimie et l'autre, la spectrométrie  $\gamma$ -X directe, étant une méthode de mesure directe, sont cohérents. Cette intercomparaison nous permet de penser qu'il n'y a pas d'effet de matrice qui pourrait induire des différences significatives sur les résultats de mesurages.*



### III.6 - SCINTILLATION LIQUIDE

Le mesurage de l'émission  $\beta^-$  de  $^{129}\text{I}$  par scintillation liquide nécessite la fabrication d'une source liquide, contenant le  $^{129}\text{I}$  extrait de la matrice à mesurer, la plus pure possible. Cette méthode de mesure a été très peu employée pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$ . Différentes options de préparation ont été envisagées et testées à l'aide de solutions synthétiques marquées avec des sources liquides certifiées des isotopes concernés.

Le premier protocole envisagé pour la fabrication de cette source liquide repose sur une séparation par chromatographie ionique. En effet, le système de chromatographie ionique permet, de séparer l'iode des anions majeurs contenus dans la matrice et de collecter la fraction dans laquelle il est contenu et ce avec précision. Nous avons donc envisagé d'utiliser le même protocole de préparation que celui utilisé pour le mesurage de l'iode stable en lui rajoutant une étape de collecte de la fraction *ad-hoc* contenant l'iode.

Un deuxième protocole a été testé, basé sur l'utilisation du même milieu d'extraction que celui utilisé lors de la combustion en fiole de Schöniger, c'est à dire l'hydrate d'hydrazine.

Les essais associés à ces deux protocoles ont permis de déterminer la fenêtre d'énergie où pourrait être détectée le  $^{129}\text{I}$  ainsi que le rendement de détection et la limite de détection.

#### III.6.1 - EXTRACTION PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

##### III.6.1.1 - Première série d'essais

###### *III.6.1.1.1 - Démarche expérimentale*

La première méthode de purification envisagée a été la séparation de la fraction contenant l'iode par chromatographie ionique. Le milieu aqueux dans lequel se trouve la fraction iodée en sortie de colonne est un milieu nitrique. Le scintillant Ultimagold XR a été choisis pour sa compatibilité avec ce type de milieu. Des solutions synthétiques d'iodure de potassium ont été injectées dans le système chromatographique et la fraction contenant l'iode, détectée grâce au pic du chromatogramme, a été collectée en sortie.

Les solutions collectées ont été marquées en  $^{129}\text{I}$  par ajout de quantités connues d'une source fille de  $^{129}\text{I}$  préparée à partir d'une source mère délivrée par le DAMRI (Annexe 1.6).

Les solutions marquées ont été mélangées à 5 ml de scintillant pour obtenir un volume de 10 ml correspondant à la capacité de la géométrie de mesure. Les quantités de traceurs de  $^{129}\text{I}$  ajoutées ont été calculées pour que les échantillons présentent des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'ordre de  $10^{-7}$ . Ne connaissant pas encore le type de minéralisation qui serait effectuée avant la séparation chromatographique, il a été supposé que le rendement de l'extraction pourrait être mesuré grâce à un marquage de  $^{125}\text{I}$ . Les quantités de  $^{125}\text{I}$  ajoutées correspondent aux quantités qui seraient ajoutées pour calculer le rendement de l'étape de préparation avant le mesurage.

Le mesurage de  $^{129}\text{I}$  doit donc être complété par le mesurage de  $^{125}\text{I}$  dont l'émission bêta est susceptible d'interférer avec celle de  $^{129}\text{I}$ .

n° échantillon	Solution chromatographiée	$^{129}\text{I}$ (mBq)	$^{125}\text{I}$ (Bq)	Ultimagold XR (ml)
SL98077	eau	--	--	7 ml
SL98078	[I] = 100 ppb	--	--	7 ml
SL98079	[I] = 100 ppb	0,0128	--	7 ml
SL98080	[I] = 100 ppb	0,0064	--	7 ml
SL98081	[I] = 100 ppb	--	1002,823	7 ml
SL98082	[I] = 100 ppb	0,0120	988,613	7 ml
SL98083	[I] = 100 ppb	0,0123	$0,0242 \cdot 10^{-3}$	7 ml
SL98084	eau osmosée	--	--	7 ml

Tableau III-12 : Caractéristique de la série d'échantillons synthétiques utilisés pour les essais après séparation chromatographique.

Les mesurages sont effectués en routine sur 10 cycles de 100 minutes de comptage individuel, soit 1000 minutes au total. Pour les échantillons SL98081 et SL98082 qui présentent une forte activité en  $^{125}\text{I}$ , les mesurages ont été réalisés sur 10 cycles de 6 minutes environ.

L'échantillon 98078, qui n'est pas marqué, est considéré comme le blanc pour cette série. Les calculs sur les résultats se feront automatiquement après soustraction du nombre d'évènements détectés pour l'échantillon de blanc pour chacune des fenêtres de mesure retenue.

### III.6.1.1.2 - Résultats

Les résultats, reportés dans le Tableau III-13, sont exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur les 10 cycles de comptage. L'énergie bêta moyenne de  $^{129}\text{I}$  étant à 70 keV et son énergie bêta max à 156 keV, trois fenêtres de mesure ont été définies : entre 0 et 70 keV, 70 et 156 keV et au delà de 156 keV.

n° échantillon	Temps (min)	0-70 keV	70-156 keV	156-2000 keV
SL98077	1000	3978	141	475
SL98078	1000	4054	174	463
SL98079	1000	3846	145	447
SL98080	1000	3957	162	500
SL98081	65,75	625373	7,91	25,37
SL98082	66,35	625471	8,46	26,32
SL98083	1000	4143	149	485
SL98084	1000	3809	133	497

Tableau III-13 : Résultats exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur les 10 cycles de comptage, le temps de comptage umulé des 10 cycles est reporté dans la deuxième colonne.

Les échantillons étant marqués avec de très faibles quantités de  $^{129}\text{I}$ , à des niveaux d'activité inférieurs au millibecquerel, ils présentent un nombre de coups du même ordre de grandeur, voire inférieurs au nombre de coups dans le blanc. Ces niveaux d'activité en  $^{129}\text{I}$  ne sont donc pas détectables dans ces conditions de mesure.

Par contre, l'échantillon marqué en  $^{125}\text{I}$  donne des comptages nettement supérieurs aux comptages du blanc pour la fenêtre 0-70 keV. Les deux autres fenêtres ne montrent pas d'augmentation significative par rapport à l'échantillon de blanc. Le rendement de détection  $R_d$  de  $^{125}\text{I}$  peut donc être calculé à partir des résultats obtenus sur l'échantillon SL98091 marqué en  $^{125}\text{I}$  uniquement selon :

$$R_d = \frac{CP_{\text{éch}} - CP_{\text{blanc}}}{t} \times \frac{100}{A}$$

où :  $CP_{\text{éch}}$  : nombre d'évènements détectés cumulés pour l'échantillon synthétique  
 $CP_{\text{blanc}}$  : nombre d'évènements détectés cumulés pour le blanc  
 $t$  : temps cumulé de comptage (s)  
 $A$  : activité de l'isotope considéré introduite par marquage (Bq)

Le rendement pour la détection de  $^{125}\text{I}$  dans la fenêtre 0-70 keV est de 22,7%. L'échantillon SL9803, marqué avec des niveaux faibles en  $^{125}\text{I}$ , ne montre pas d'augmentation significative par rapport au blanc.

### *III.6.1.1.3 - Conclusion partielle*

*Les activités de marquage en  $^{129}\text{I}$  inférieures au millibecquerel, choisies pour cette première étude sont nettement inférieures aux limites de détection de la technique de mesure.*

*Par contre, le marquage des solutions par des activités de l'ordre de 1000 Bq de  $^{125}\text{I}$  ont permis de déterminer un rendement de détection dans une fenêtre de 0 à 70 keV de l'ordre de 20% pour  $^{125}\text{I}$ .*

*Une deuxième série d'essais a donc été réalisée avec des activités en  $^{129}\text{I}$  plus importantes et des activités en  $^{125}\text{I}$  plus faibles.*

### **III.6.1.2 - Deuxième série d'essais**

#### *III.6.1.2.1 - Démarche expérimentale 2*

Une deuxième série d'échantillons synthétiques marqués a été réalisée à partir des fractions collectées à la suite d'une séparation chromatographique. Les flacons de comptage utilisés ont une contenance de 6 ml avec un mélange de 3 ml de scintillant et 3 ml de solution marquée.

n°	Solution de chromatographie	$^{129}\text{I}$ (mBq)	$^{125}\text{I}$ (mBq)	Ultimagold XR (ml)
SL98085	eau osmosée	--	--	3
SL98086	Eau	--	--	3
SL98087	[I] = 100 ppb	--	--	3
SL98088	[I] = 200 ppb	--	--	3
SL98089	[I] = 200 ppb	119	--	3
SL98090	[I] = 200 ppb	--	143	3
SL98091	[I] = 200 ppb	128,3	143,04	3
SL98092	[I] = 200 ppb	11,9	24,6	3

Tableau III-14 : Caractéristiques de la série d'échantillons synthétiques.

Les activités de marquage sont de l'ordre de quelques centaines de millibecquerels en  $^{129}\text{I}$  et  $^{125}\text{I}$ . Les mesures ont été réalisées sur les mêmes fenêtres d'énergie que lors de la série précédente c'est à dire 0-70 keV, 70-256 keV et au delà de 256 keV.

*III.6.1.2.2 - Résultats*

Les nombres de coups reportés dans le tableau sont les résultats cumulés sur 10 cycles de 100 minutes. Dans cette série, l'échantillon SL98087 fait office de blanc.

n°	0-70 keV	70-156 keV	156-200 keV
SL98085	995	29	79
SL98086	1104	53	114
SL98087	1043	49	100
SL98088	1112	37	132
SL98089	2669	41	104
SL98090	1871	37	109
SL98091	3610	49	113
SL98092	1480	51	98

Tableau III-15 : Résultats obtenus sur la deuxième série d'échantillons synthétiques marqués exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur 10 cycles de comptages de 100 minutes.

Le rendement de détection de  $^{129}\text{I}$  dans la fenêtre 0-70 keV est à partir des résultats obtenus sur l'échantillon SL98089 dont l'activité de marquage est de 0,119 Bq. Le rendement de détection est égal à 22,8%.

Le rendement de détection de  $^{125}\text{I}$ , calculé d'après les résultats obtenus sur l'échantillon 98090, est de 9,65%.

Dans le cas des échantillons où les deux isotopes sont présents (SL98091 et SL98092), il est aisé de vérifier, en utilisant les activités initiales introduites et en les corrigeant des rendements précédemment calculés, le nombre d'évènements détectés dans la fenêtre 0-70 keV.

A partir de ces premiers résultats, les calculs des seuils de détection sont de 2,27 Bq.l<sup>-1</sup> pour <sup>129</sup>I et 5,37 Bq.l<sup>-1</sup> pour <sup>125</sup>I. Les limites de détection sont donc respectivement de 4,54 Bq.l<sup>-1</sup> et 10,74 Bq.l<sup>-1</sup>.

Les deux isotopes sont donc détectés dans la même fenêtre d'énergie. Afin de distinguer leur contribution respective dans le spectre obtenu, il faut réduire les fenêtres de détection. Pour <sup>125</sup>I la limite supérieure de la fenêtre en énergie est inférieure à 35 keV, entre 15 et 20 keV, au mieux à 19 keV. En conséquence, la borne inférieure de la fenêtre de détection de <sup>129</sup>I doit être remontée et la fenêtre utilisée est comprise entre 19 et 70 keV. Cette optimisation par réduction de la gamme d'énergie des fenêtres de détection entraîne une diminution du rendement de détection initial de <sup>129</sup>I de 22,8%, pour la fenêtre de 0 à 70 keV, à 4,3% pour la fenêtre de 19 à 70 keV. La majorité des émissions  $\beta^-$  de <sup>129</sup>I n'est donc pas détectée et la sensibilité de détection considérablement diminuée.

### III.6.1.2.3 - Conclusion partielle

*Ces deux premières séries d'essais sur des échantillons synthétiques ont permis d'évaluer les capacités de détection de l'émission  $\beta^-$  par scintillation liquide dans le cas d'un mesurage de <sup>129</sup>I sur un milieu acide (HNO<sub>3</sub> 15 mM) avec l'utilisation d'un scintillant adapté du type Ultimagold XR.*

*Une préparation et séparation de <sup>129</sup>I par chromatographie ionique est envisageable mais avec un marquage par <sup>125</sup>I afin de déterminer le rendement de la préparation radiochimique. Le mesurage de <sup>129</sup>I doit donc être complété par celui de <sup>125</sup>I dont l'émission bêta est susceptible d'interférer avec celles de <sup>129</sup>I.*

*Dans les conditions de mesure utilisées, le rendement de détection de <sup>129</sup>I, dans une fenêtre d'énergie comprise entre 0 et 70 keV, atteint 22,7% et celui de <sup>125</sup>I dans la même fenêtre est de 9,6%. Ces deux valeurs sont obtenues pour des solutions pures de chacun des deux isotopes. Dans ce cas, les limites de détection sont de 4,54 Bq.l<sup>-1</sup> pour <sup>129</sup>I et 10,74 Bq.l<sup>-1</sup> pour <sup>125</sup>I.*

*Lorsque les deux isotopes sont présents dans la même solution, les fenêtres de détection doivent être optimisées pour distinguer les deux isotopes : entre 0 et 19 keV pour le <sup>125</sup>I et entre 19 et 70 keV pour le <sup>129</sup>I. Dans ce cas, le rendement de détection de <sup>129</sup>I diminue et n'est plus alors que de 4,3% et la limite de détection est de 12,1 Bq.l<sup>-1</sup>.*

Un protocole de préparation d'échantillon permettant d'éviter l'utilisation d'un traceur émetteur bêta comme  $^{125}\text{I}$  a donc été envisagé.

Une méthode d'extraction par combustion en fiole de Schöniger associée au mesurage de l'iode stable par chromatographie ionique a été mise en place au LMRE. La possibilité d'associer ce type d'extraction au mesurage par scintillation liquide a été envisagée. Les tests de la troisième série sont destinés à évaluer les possibilités qu'offrirait ce type d'association.

### III.6.2 - MESURE APRES COMBUSTION EN FIOLE DE SCHÖNIGER

#### III.6.2.1 - Démarche expérimentale

L'extraction d'iode des échantillons de l'environnement par combustion en fiole de Schöniger permet de piéger l'iode sous forme iodure dans un milieu d'hydrate d'hydrazine à 1%. Des essais sur une troisième série d'échantillons synthétiques ont été réalisés à partir de solutions d'hydrate d'hydrazine à 1% marquées en  $^{129}\text{I}$  et dans lesquelles une quantité connue d'iode sous forme d'iodure a été ajoutée. Le scintillant Hionic-Fluor<sup>®</sup> de Packard Instrument a été retenu pour sa compatibilité avec les solutions salines.

Les comptages sont réalisés dans des flacons de 20ml. Différentes proportions de mélanges hydrazine/scintillant ont fait l'objet d'essais. Les compositions des mélanges scintillants sont détaillées dans le Tableau III-16.

n°	hydrazine	Hionic-Fluor	$^{129}\text{I}$	NaI	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
SL 99061	10	10			
SL 99062	5	15			
SL 99063	7	13			
SL 99064	10	10	192,2 mBq		
SL 99065	5	15	187,1 mBq		
SL 99066	7	13	192,5 mBq		
SL 99067	10	10		0,6 mg	4,2 mg
SL 99068	7	13		1,29 mg	4,7 mg

Tableau III-16 : Descriptif des solutions synthétiques utilisées dans la troisième série d'essais.

Les échantillons 99061, 99062 et 99063 correspondent aux blancs de comptage à associer à chacune des compositions de mélange scintillant faisant l'objet d'essais. Les échantillons 99064 à 99067, possédant chacun des proportions de mélange différentes, sont tous marqués avec des activités en  $^{129}\text{I}$  identiques. Les échantillons 99067 et 99068 ont fait l'objet d'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{NaI}$  afin d'obtenir des salinités plus importantes.

### **III.6.2.2 - Résultats**

Les résultats exprimés en nombres de coups cumulés sur 1000 minutes de comptage pour trois fenêtres d'énergie comprises entre 0 et 2000 keV sont reportés dans le Tableau III-17.

n°	0-70 keV	70-156 keV	156-2000 keV	
SL 99061	2046	379	764	Blanc 10/10
SL 99062	1951	470	981	Blanc 5/15
SL 99063	1974	411	770	Blanc 7/13
SL 99064	6219	434	829	10/10
SL 99065	6061	534	1006	5/15
SL 99066	6296	468	808	7/13
SL 99067	2062	370	736	
SL 99068	2079	480	826	

Tableau III-17 : Résultats obtenus sur les échantillons synthétiques, composés de différents mélanges d'hydrate d'hydrazine et de scintillant, exprimés en nombre d'évènements détectés cumulés sur 10 cycles de comptage de 100 minutes.

Les valeurs de nombre de coups cumulés, dans la fenêtre 0-70 keV sur les 10 cycles de comptage, sont proches de 2000 pour tous les échantillons de blancs. Une tendance à l'augmentation est décelée quand la proportion de prise d'essai augmente. De même, le nombre de coups augmente quand la salinité du mélange est augmentée par des ajouts de  $\text{NaI}$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Les échantillons SL 99064, SL 99065 et SL 99066, permettent de calculer les rendements et limites de détection pour  $^{129}\text{I}$  pour les trois compositions du mélange hydrazine/scintillant :



- 36,2% et 1,2 Bq.l<sup>-1</sup> pour le mélange 10/10
- 36,6% et 2,3 Bq.l<sup>-1</sup> pour le mélange 5/15
- 37,4% et 2,3 Bq.l<sup>-1</sup> pour le mélange 7/13.

Les rendements de détection et les limites de détection sont, pour toutes les compositions de mélange scintillant, nettement supérieurs à ceux obtenus lors des deux séries d'essais précédentes.

La préparation de la solution d'hydrate d'hydrazine contenant l'iode piégée obtenue par combustion en fiole de Schöniger, nécessite une prise d'essai d'échantillon sec de 25 mg environ. En utilisant la limite de détection calculée dans la source mesurée, la limite de détection exprimée en kg de matière sèche peut donc être estimée à 480 Bq.kg<sup>-1</sup> sec.

### **III.6.2.3 - Conclusion partielle**

*Les mélanges scintillants, associant une solution d'hydrate d'hydrazine à du Hionic Fluor<sup>®</sup>, apparaissent plus performants en terme de rendement de détection et de limite de détection que les mélanges de solution acide issue de chromatographie ionique à de l'Ultimagold XR<sup>®</sup>.*

*Les rendements de détection de <sup>129</sup>I sont compris selon les proportions des mélanges entre 36,2% et 37,4%. Les limites de détection de la source mesurée sont comprises entre 1,2 et 2,3 Bq.l<sup>-1</sup> en fonction des proportions du mélange hydrazine/scintillant utilisées.*

*En considérant une prise d'essai d'une masse moyenne de 25 mg d'échantillon nécessaire à une combustion en fiole de Schöniger, la limite de détection en activité massique est de 480 Bq.kg<sup>-1</sup> sec d'échantillon. Cette limite est nettement supérieure aux limites de détection atteintes par les autres méthodes de mesure.*

### **III.6.3 - CONCLUSION SUR L'ETUDE DE SCINTILLATION LIQUIDE ET PERSPECTIVES.**

*Le mesurage de l'émission  $\beta^-$  de <sup>129</sup>I est rarement reporté dans la littérature, cette étude a donc été menée de manière tout à fait exploratoire. Les premiers essais effectués sur des solutions synthétiques, issues de chromatographie ionique, marqués en <sup>129</sup>I et <sup>125</sup>I ont montré que l'utilisation d'un traceur comme <sup>125</sup>I permettant l'évaluation du rendement d'une éventuelle radiochimie préparatoire amenait à fortement diminuer le rendement de détection*

### III.7 - CONCLUSION - METHODOLOGIE POUR LE MESURAGE DE $^{129}\text{I}$ ET $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

*Le but premier du travail réalisé dans cette thèse était d'optimiser les protocoles radiochimiques associés aux différentes techniques de mesure de  $^{129}\text{I}$  en les adaptant aux matrices environnementales avant de comparer les performances respectives de chaque méthode (limite de détection, répétabilité, temps de réponse...). Après avoir sélectionné les différents types de mesurage disponibles : RNAA, SMA et spectrométrie  $\gamma$ -X directe, une stratégie d'échantillonnage a été définie.*

*En effet, une intercomparaison des méthodes de mesure de  $^{129}\text{I}$ , réalisée suivant les recommandations ISO sur la base d'une intercomparaison de type B, devait nous permettre de comparer les méthodes et de valider les protocoles optimisés. Cependant, devant l'absence de matériaux de référence internationaux adaptés ayant une activité en  $^{129}\text{I}$  certifiée, le premier travail réalisé dans cette thèse a été de collecter un ensemble de matériaux représentatifs des matrices environnementales échantillonnées dans le cadre de programmes de surveillance. Des échantillons de natures variées et présentant des niveaux en activité de  $^{129}\text{I}$  différents ont donc été collectés sur des sites appropriés.*

*Ainsi, plusieurs campagnes de prélèvements ont été organisées le long du littoral français de la Manche afin de collecter des échantillons marqués à des niveaux variables par les rejets liquides et gazeux d'effluents faiblement radioactifs de l'usine de retraitement de La Hague. Un échantillon d'algue marine (*Fucus serratus*), prélevé en grande quantité (100 kg masse fraîche) après broyage et homogénéisation, a été qualifié en tant que matériau de référence FC98.*

*Il a permis, dans un premier temps, de valider la mise en place au LMRE de la méthode de mesure de l'iode stable, associant une combustion en fiole de Schöniger à un mesurage par chromatographie ionique. Cette méthode de mesure, utilisée en routine par le SCA-Cnrs de Lyon, permet d'atteindre une limite de détection de 1 ppm dans des échantillons de l'environnement.*

*Dans un deuxième temps, les étapes de radiochimie nécessaires à la préparation des sources adaptées aux différentes méthodes de mesure retenues, ont été développées ou optimisées. En effet, le protocole de base pour la RNAA avait été développé pour des masses de prise d'essai d'échantillon comprises entre 5 et 10 g dans le cas de thyroïdes. La méthode*

de  $^{129}\text{I}$ . En effet, alors qu'il est de l'ordre de 20% pour une solution exempte d'autres émetteurs  $\beta^-$ , le rendement diminue jusqu'à 4,3% pour une solution contenant les deux isotopes  $^{125}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$ .

Dans un deuxième temps, comme pour l'extraction de l'iode stable, il a été envisagé d'utiliser une combustion en fiole de Schöniger comme étape de préparation de la source liquide de  $^{129}\text{I}$  à mesurer. Le mélange de solutions synthétiques d'hydrate d'hydrazine à 1%, marquées par du  $^{129}\text{I}$ , avec un scintillant Hionic-Fluor a donné des résultats très prometteurs, atteignant des limites de détection de l'ordre de  $1,2 \text{ Bq.l}^{-1}$  de solution mesurée soit  $480 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sec d'échantillon si la masse de prise d'essai pour la combustion est de l'ordre de 25 mg.

Cette limite de détection, en l'état actuel de développement du protocole, est cependant nettement supérieure à celle de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe et le mesurage par scintillation liquide nécessite en outre une étape de préparation de l'échantillon supplémentaire. Cependant, un protocole de préparation basé sur une masse de prise d'essai plus importante, permettrait d'abaisser significativement cette limite de détection. Une combustion en bombe Parr ou en four annulaire sont des protocoles alternatifs qui seraient à explorer.

de mesure de l'iode stable mise en place au LMRE, pour les échantillons de l'environnement, a permis d'optimiser la masse de prise d'essai en fonction de la concentration en iode stable de la matrice à analyser.

L'augmentation de la quantité de prise d'essai d'échantillon, jusqu'à 100 g, et les conditions de la fusion alcaline ont également conduit à adapter les conditions des étapes de préparation afin de limiter les pertes d'échantillons ou d'éviter les contaminations croisées entre échantillons préparés dans un même batch.

Ces améliorations ont conduit à modifier le protocole initial utilisé pour la RNAA dans les années 1970-1980 pour le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans des thyroïdes. Le Laboratoire Pierre Süe, en charge de ce type d'analyse, n'ayant pas conservé ce savoir faire, nous avons participé à la remise en place de cette méthode de mesure. Les évolutions de l'Analyse par Activation Neutronique, apparues entre temps, ont été intégrées à ce travail, en particulier la méthode d'étalonnage quasi-absolue dite "méthode du  $k_0$ " en remplacement de l'utilisation d'une source étalon de  $^{129}\text{I}$ .

Les mesurages par Spectrométrie de Masse à Accélérateur ont été réalisés en collaboration avec le CSNSM. La radiochimie destinée à préparer les sources a été adaptée de manière à définir des étapes communes, complétées par des étapes supplémentaires, les plus proches possibles de celles utilisées pour la RNAA. Ainsi, les premières étapes de mise en solution, attaque et extraction, sont identiques et font partie d'un "tronc commun". Seuls les modes de précipitation qui conduisent à la source finale à mesurer diffèrent.

Une étude particulière sur le mesurage de  $^{129}\text{I}$  par scintillation liquide nous a permis de cerner les capacités de ce type de mesurage et d'envisager une nouvelle alternative pour le mesurage de l'émission  $\beta^-$  de  $^{129}\text{I}$ . Cependant, les limites de détection calculées ne militent pas en sa faveur en l'état de développement du protocole de préparation. De nouveaux protocoles d'extraction utilisant une masse de prise d'essai plus importante sont envisageables, comme la combustion en bombe Parr ou en four annulaire.

Ces différentes mises au point ont conduit à proposer le protocole suivant pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  ou du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les échantillons de l'environnement.

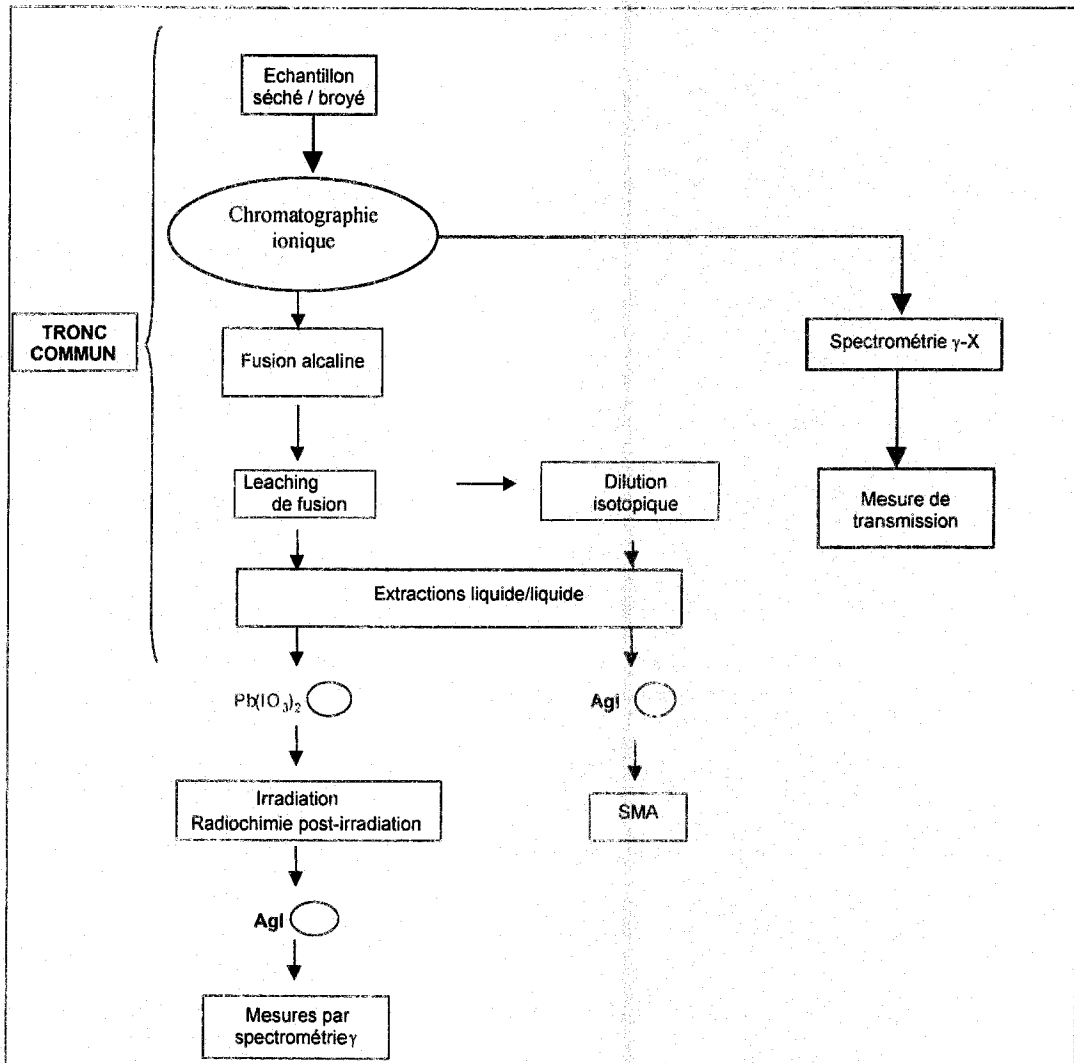


Figure III-8 : Schéma des protocoles de mesurage de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  adaptés aux techniques de mesurage faisant apparaître les étapes communes.

Chaque méthode de mesure testée, RNAA, SMA et spectrométrie  $\gamma$ -X directe, présente des limites de détection différentes. Afin de les comparer et pour valider la méthode de mesure de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X directe récemment mise au point au LMRE, nous avons réalisé des exercices d'intercomparaisons de type B.

Ces exercices d'intercomparaisons ont permis de montrer la cohérence des résultats obtenus par les trois techniques de mesure sur des matrices de natures et de niveaux d'activités en  $^{129}\text{I}$  différents.

Ces études aboutissent à proposer une méthodologie de mesurage de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  comprenant un diagramme décisionnel tenant compte des limites de détection recherchées, du temps de réponse souhaité et de la nature de la matrice à analyser.

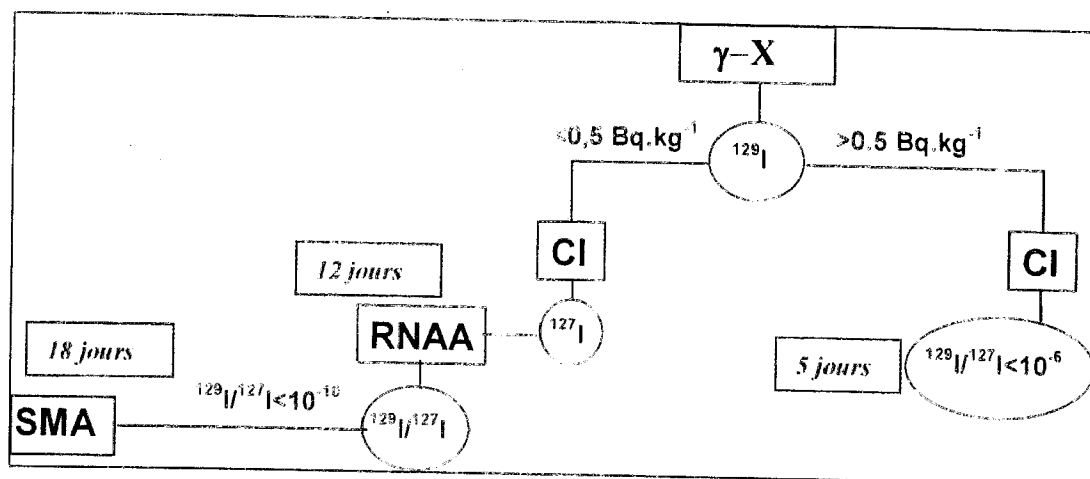


Figure III-9 : Schéma de la méthodologie proposée pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  et du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les matrices de l'environnement. Les temps de réponse sont mentionnés à titre indicatif considérant que les installations de mesure nécessaires sont disponibles dès réception de la source.

La spectrométrie  $\gamma$ -X directe, méthode non destructive et rapide, peut faire office de "méthode de tri" et permettre d'évaluer le niveau d'activité en  $^{129}\text{I}$  dans l'échantillon. Si celui-ci est supérieur à  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sec, un résultat peut être émis en 3 jours et en associant un mesurage d'iode stable par chromatographie ionique, un résultat en rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  peut être émis en 5 jours.

Si l'activité de l'échantillon est inférieure à  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sec, après un mesurage de la concentration en iode stable par chromatographie ionique, une radiochimie est entamée. Après leaching du produit de fusion alcaline, une aliquote est prélevée et conservée. Le protocole est poursuivi pour effectuer un mesurage par RNAA. Si le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'échantillon est supérieur à  $10^{-10}$ , le résultat obtenu par RNAA est émis en 12 jours.

Si le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est inférieur à  $10^{-10}$ , l'aliquote prélevée sur le leaching du produit de fusion est repris et il suit le protocole pour un mesurage par SMA. Dans ce cas, le résultat est émis en 18 jours.

### **III.8 - APPLICATIONS**

#### **III.8.1 - ETUDE DES PERTES D'IODE LORS DE LA CALCINATION D'UN FUCUS SERRATUS**

##### **III.8.1.1 - Contexte**

La spectrométrie  $\gamma$ -X directe est une méthode de mesure non destructive et demandant une préparation minimum de l'échantillon. Elle permet de caractériser les radionucléides émetteurs  $\gamma$  entre 25 keV et 2,7 MeV. Les limites de détection dépendent de l'installation de mesure, de la géométrie de conditionnement de l'échantillon, du temps de comptage mais aussi de la masse et de la qualité de l'échantillon. Afin d'abaisser les limites de détection des radioéléments et d'améliorer la précision de la mesure, l'échantillon peut être calciné afin d'augmenter son activité massique. Cette calcination est réalisée en routine pour le mesurage des radionucléides émetteurs  $\gamma$  comme le potassium-40, le césium-137 et le cobalt-60.

Cependant, la calcination de l'échantillon peut générer la perte de certains éléments, et en particulier de l'iode, par volatilisation. Les études de pertes d'iode durant la préparation de l'échantillon sont rares et ont été réalisées sur des échantillons marqués à l'aide de traceurs radioactifs, comme l'iode-131 [10, 11]. Dans ce cas, le traceur ajouté est sous une forme chimique qui peut être différente de la forme trouvée dans l'environnement et il ne sera pas intégré aux mêmes structures biologiques de l'échantillon. Des études ont aussi été réalisées par le suivi des concentrations d'iode stable dans un échantillon lors de différents types de préparation mais aucune n'est référencée par le suivi des activités en  $^{129}\text{I}$ .

Le but de cette étude était de quantifier les pertes de  $^{129}\text{I}$  de l'échantillon lors de la calcination sans l'utilisation d'un traceur. Pour cela, un échantillon du matériau de référence FC98 a fait l'objet de montées en température successives jusqu'à 1000°C, suivis pour chaque étape d'une mesure par spectrométrie  $\gamma$ -X directe. Les biais susceptibles d'être apportés par le mesurage d'un traceur ajouté ou par une étape supplémentaire de préparation ont été évités grâce aux mesurages par spectrométrie  $\gamma$ -X directe. Les pertes éventuelles quantifiées en  $^{129}\text{I}$  ne pourront donc être dues qu'à la calcination et correspondront assurément au  $^{129}\text{I}$  intégré à la matrice. De plus, disposant d'une méthode de mesure de l'iode stable, le comportement des deux isotopes, lors de la calcination a pu être comparé.

### III.8.1.2 - Protocole expérimental

Cette étude a été réalisée à partir d'une masse initiale de 1,6 kg en poids sec du matériau de référence de *Fucus serratus* FC98. La masse initiale a été répartie dans différents bols pour être séchée puis calcinée. Les phases de montée en température sont progressives (50°C/heure), avec des paliers de deux heures tous les 100°C. Lorsque la température recherchée est atteinte, elle est maintenue pendant 12 heures avant refroidissement.

Les calcinations ont été effectuées dans des bols en silice jusqu'à 500°C. Au-delà, l'échantillon est mis dans des creusets en platine. En effet, à partir de 500°C, les bols en silice sont attaqués et s'effritent. De plus, à partir cette température, l'échantillon d'algue qui se solidifie sous forme d'un gâteau compact très dur doit être à nouveau broyé.

Après chaque calcination l'échantillon est homogénéisé, deux aliquotes sont conditionnées en géométrie cylindrique de 17 ml pour les mesures d'activité et de transmission (§II.3.1). A la suite des mesurages, l'une des deux géométries est archivée et la masse d'échantillon de la deuxième est réintégrée à l'échantillon restant pour la calcination suivante. Une aliquote de l'échantillon est conservé pour le mesurage de l'iode stable.

L'activité est exprimée en masse de matière sèche initiale en les corrigeant des rapports Poids secs/Poids cendres successifs et qui atteignent un maximum de 5,23 pour une calcination à 1000°C.

### III.8.1.3 - Résultats

Le Tableau III-18 présente les résultats des mesures de  $^{129}\text{I}$  obtenus sur le *Fucus serratus* FC98 séché puis calciné à des températures comprises entre 100 et 1000°C. L'activité en  $^{129}\text{I}$  décroît de  $80,7 \pm 7,6 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  pour l'échantillon sec initial à  $8,5 \pm 0,8 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  pour l'échantillon calciné à 1000°C. Les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  varient de  $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$  pour l'échantillon initial sec à  $(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$  pour l'incinération à 1000°C.



Température de Calcination (°C)	PS/ PC	Iode stable (mg.kg <sup>-1</sup> sec)	<sup>129</sup> I (Bq.kg <sup>-1</sup> sec)		<sup>129</sup> I/ <sup>127</sup> I (.10 <sup>-5</sup> )	
			29,7 keV	39,5 keV	29,7keV	39,5 keV
80	1	769	80,7 ± 7,6	75,1 ± 7,6	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,2
100	1,02	721,2	81,1 ± 7,5	76,4 ± 7,8	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2
200	1,55	666,2	72,8 ± 6,8	67,8 ± 6,8	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,2
300	1,93	NM	72,5 ± 7,1	69,4 ± 7,6	—	—
400	2,54	NM	70,3 ± 6,5	68,6 ± 7,2	—	—
500	3,5	621,4	69,2 ± 6,1	67,9 ± 7,3	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2
550	3,7	577,3	69,9 ± 6,3	64,6 ± 7,0	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2
600	3,81	523,6	67,1 ± 6,1	61,3 ± 5,3	2,0 ± 0,2	1,8 ± 0,2
650	4,08	469,9	54,5 ± 4,8	52,8 ± 6,1	1,8 ± 0,2	1,7 ± 0,2
700	4,22	466,9	49,8 ± 4,3	47,3 ± 4,2	1,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2
750	4,27	430,6	42,1 ± 3,4	43,9 ± 5,2	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,2
800	4,32	320,8	37,6 ± 2,7	37,6 ± 3,4	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2
900	4,57	247,5	32,3 ± 2,8	25,7 ± 2,5	2,0 ± 0,2	1,6 ± 0,2
1000	5,23	65,8	8,5 ± 0,8	8,5 ± 1,3	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,3

Tableau III-18 : résultats des mesurages des activités en <sup>129</sup>I dans les échantillons calcinés du matériau de référence FC98. NM : Non Mesuré.

### III.8.1.4 - Pertes en <sup>129</sup>I lors de la calcination

Le tracé des pourcentages de <sup>129</sup>I restant, par rapport à l'activité initiale, en fonction des étapes de montée en température jusqu'à 1000°C, montre trois phases (Figure III-10).

Une légère perte initiale de 10%, non significative compte tenu de l'incertitude associée aux mesurages, est suivie d'une phase en palier marquée cependant par une légère décroissance jusqu'à 550°C. Par contre, à partir de 550°C, les activités en <sup>129</sup>I décroissent suivant une loi linéaire. Ainsi, dans l'échantillon calciné à 750°C, il ne reste que 50% de l'activité en <sup>129</sup>I initiale et lorsque 1000°C sont atteints, il n'en reste que 10%. Le taux de perte sur cette gamme de température est de 8% pour chaque montée en température de 50°C.

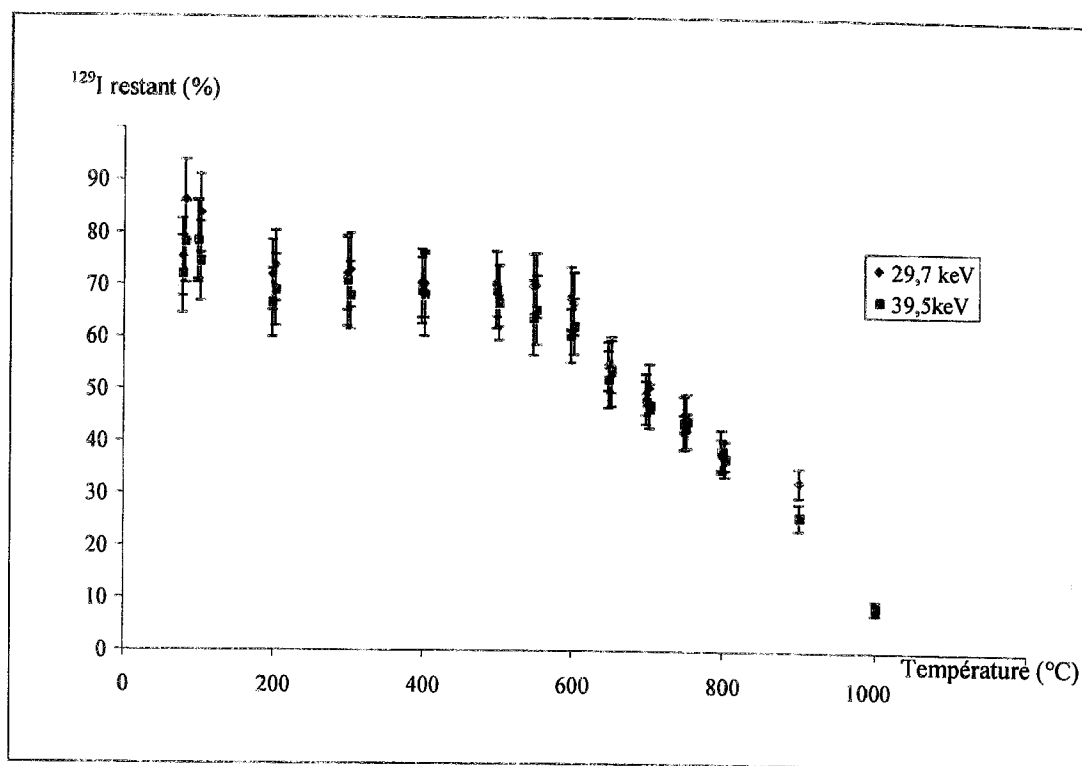


Figure III-10 : Tracé du pourcentage de  $^{129}\text{I}$  restant après calcination.

### III.8.1.5 - Corrélation entre les pertes en $^{129}\text{I}$ et en iode stable

En parallèle des mesurages d'activité en  $^{129}\text{I}$ , des mesurages d'iode stable ont été réalisés après chacune des étapes de calcination. Les concentrations en iode stable en  $\text{mg.kg}^{-1}$  de matière sèche et les activités en  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  sont représentées sur la Figure III-11.

Le coefficient de corrélation de Bravais-Pearson est calculé selon :

$$r = \frac{s_{x,y}}{s_x \times s_y} \quad \text{Équation III-3}$$

avec :  $s_{x,y}$  : covariance  
 $s_x$  et  $s_y$  : écarts types

Sa significativité est testée par le calcul de la valeur  $t_r$  calculée selon :

$$t_r = \frac{r\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{Équation III-4}$$

où :  $r$  : coefficient de corrélation de Bravais Pearson  
 $n$  : nombre de résultats considérés

Le coefficient de corrélation entre les concentrations d'iode stable et les activités en  $^{129}\text{I}$  atteint 0,987. La valeur  $t_r$  associée égale à 19,41 est supérieure à la valeur critique  $t_{0,001}$  de la table de Student pour un degré de liberté de 10. La corrélation entre les concentrations en iode stable et les activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées est donc hautement significative.

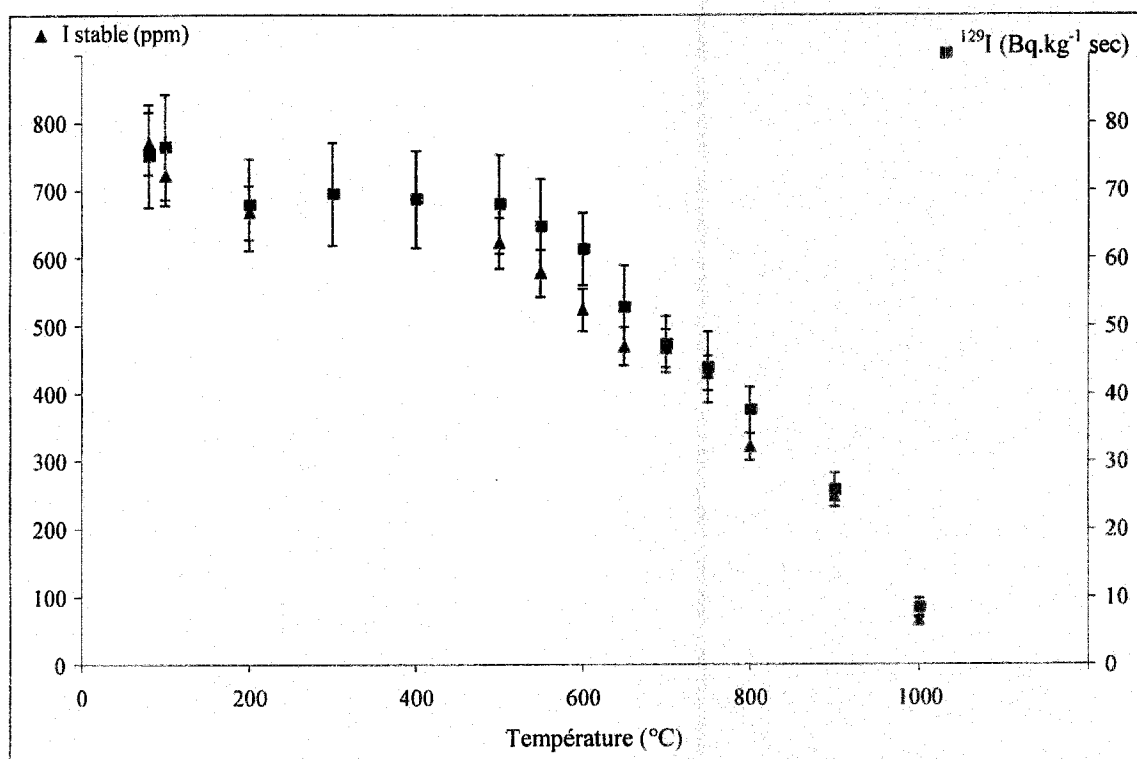


Figure III-11 : évolution des concentrations en iode stable et des activités en  $^{129}\text{I}$  pendant la calcination du matériau de référence FC98.

Des mesures complémentaires ont été réalisées par INAA et spectrométrie CHN pour connaître la composition élémentaire des échantillons calcinés jusqu'à 550°C. Les éléments qui présentent les plus fortes variations en fonction de la température sont le carbone, l'hydrogène, le chlore, l'aluminium et l'azote (Tableau III-19).

Pour des températures supérieures à 550°C les concentrations en C, H et N sont inférieures aux limites de détection du spectromètre CHN. A partir de ces étapes de calcination, la matière organique de l'échantillon est fortement dégradée et a quasiment disparue. C'est aussi à partir de ces températures que l'aluminium semble être perdu par l'échantillon, il faut noter que celui-ci semble avoir un comportement similaire à l'iode dans la gamme de température comprise entre 80 et 550°C.

Température de calcination	I ppm	C % matière sèche	N % matière sèche	H % matière sèche	Cl (ppm)	Al (ppm)
80	769	33,93	1,71	4,68	49800	390
100	721,2	34,54	1,77	4,294	49803	297
200	666,2	23,97	1,53	1,746	46498	271
500	621,4	2,12	0,08	0,04	46849	297
550	577,3	1,045	0,014	0,08	46547	269

Tableau III-19 : résultats de concentrations en iode stable, carbone, hydrogène et azote dans l'échantillon après chaque étape de calcination.

### **III.8.1.6 - Modification du rapport isotopique lors de la calcination**

Même si une légère tendance à l'augmentation semble être décelable, les rapports en fonction de la température de calcination ne sont pas statistiquement significatifs. Il n'y a donc pas de mise en évidence d'un fractionnement isotopique.

$^{129}\text{I}$  et l'iode stable présents dans cette matrice avaient donc le même comportement lors de la calcination de l'échantillon.

### **III.8.1.7 - Conclusion partielle sur l'étude de calcination**

*Les études de pertes d'iode par calcination sont en général réalisées soit grâce à l'ajout d'un traceur radioactif, soit par la mesure d'iode stable. Ces deux options n'ont jamais permis de se prononcer clairement sur le comportement de  $^{129}\text{I}$ , souvent considéré comme très volatil, lors d'une calcination. En effet, dans le premier cas, le traceur ajouté n'est pas intégré aux structures biologiques de la matrice et ne se trouve donc pas sous la même forme chimique que l'iode présent dans celle-ci et dans le deuxième cas, aucune étude n'a assuré que le comportement des isotopes, stable et radioactif, de l'iode étaient identiques, c'est à dire qu'aucune n'a reporté un fractionnement isotopique éventuel.*

*La particularité de l'étude menée ici est d'utiliser le même échantillon de *Fucus serratus* issu d'un environnement marqué en  $^{129}\text{I}$  à un niveau adapté aux mesurages par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, sans autre préparation de l'échantillon, sec ou calciné, que son*

homogénéisation avant chaque conditionnement pour la mesure. Cet échantillon est amené à des températures successives couvrant une plage de 80 à 1000°C.

A partir de 550°C, l'augmentation progressive de la température conduit à des pertes significatives en  $^{129}\text{I}$  et en iode stable lors de la calcination de l'échantillon de *Fucus serratus*. Ces pertes sont de l'ordre de 50% par rapport à l'activité initiale pour une température de calcination de 750°C et elles atteignent 90% à une température de 1000°C.

Une légère perte de l'ordre de 10% entre 80 et 200°C pourrait être reliée à des formes d'iode susceptibles d'être libérées à la température de fusion de l'iode élémentaire qui est de 113°C. Les pertes progressives de l'iode à partir de 550°C pourraient être reliées à la dégradation totale de la matière organique de l'échantillon à partir de ces températures.

$^{129}\text{I}$  et l'iode stable ont le même comportement pendant la calcination du matériaux de référence FC98. De ce fait, le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'échantillon n'est pas modifié de manière significative. Aucun fractionnement isotopique n'est donc détecté lors de la calcination de l'échantillon de *Fucus serratus*.

Par conséquent, l'iode-129 et l'iode stable doivent être intégrés à la matrice de *Fucus serratus* sous des formes chimiques proches et aux mêmes structures cellulaires. Cette dernière constatation est importante pour les études et recherches en radioécologie puisque les connaissances sur le comportement de l'iode stable pourront être généralisées, par analogie, à  $^{129}\text{I}$ .

**III.8.2 - VARIATION INTERSPECIFIQUE DE LA CONCENTRATION EN  $^{129}\text{I}$  DANS LES ALGUES**

**III.8.2.1 - Contexte**

Les algues marines sont des organismes connus pour leur faculté à concentrer l'iode à partir de l'eau de mer. Les algues brunes, et plus particulièrement les laminaires, présentent les facteurs de concentration les plus importants qui peuvent atteindre 10000.

Les espèces d'algues se développent suivant des strates à différents étages de l'estran en fonction de leur résistance au temps d'émersion et à la topographie de l'estran (présence de cuvettes, exposition à la force des vagues, battage).

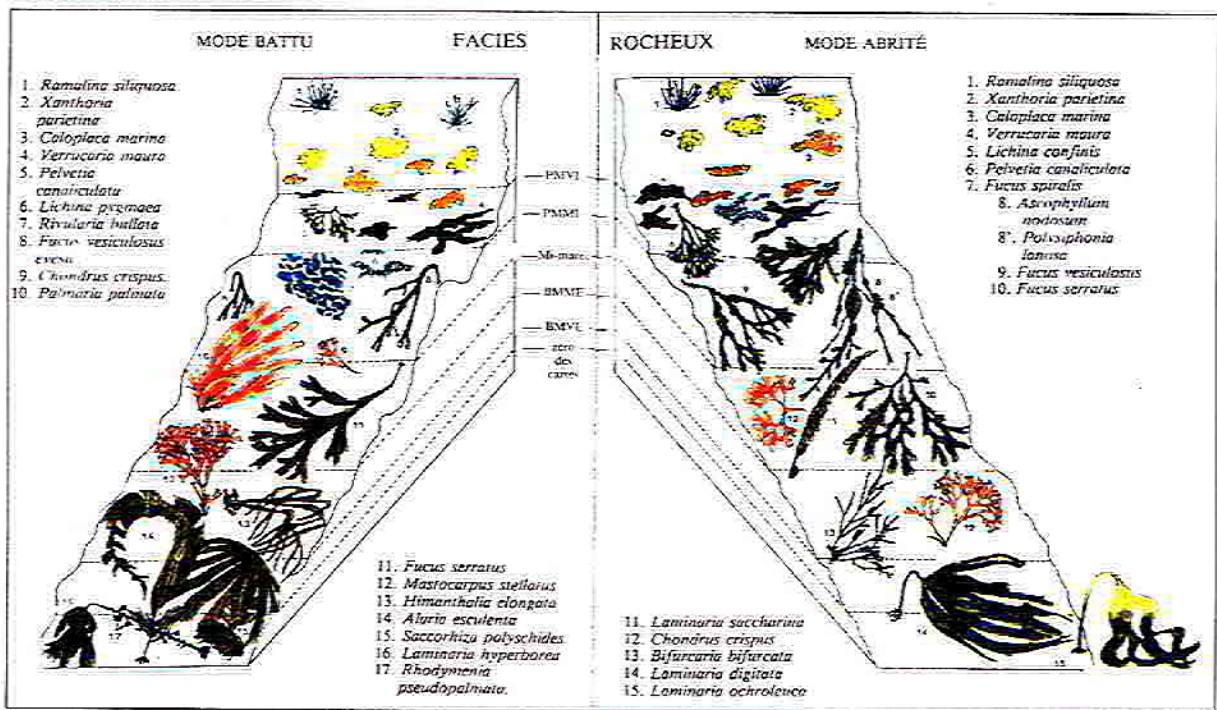


Figure III-12 : étagement vertical des différentes espèces végétales sur un faciès rocheux de la côte atlantique en mode battu et en mode abrité [12].

La Figure III-12 montre l'étagement vertical des différentes espèces d'algues et de lichens se développant sur le littoral de la façade atlantique en mode battu et mode abrité. La station de Goury, représentative de ce type de site sur le littoral du Nord Cotentin, est particulièrement riche en diverses espèces d'algues qui offre une biomasse importante nécessaire à la constitution des échantillons soumis aux mesurages. Seize espèces d'algues ont été prélevées à deux périodes différentes, octobre 1998 et mars 1999, afin de vérifier si la

variabilité interspécifique en iode stable et en  $^{129}\text{I}$  étaient identiques au cours du temps. Les échantillons ont été prélevés et préparés comme décrit en Annexe 1.1. Compte tenu des niveaux attendus en  $^{129}\text{I}$  dans les différentes espèces d'algues, les mesurages ont pu être réalisés par spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec correction d'auto-atténuation expérimentale (§II.3.1).

### III.8.2.2 - Résultats

Dans le Tableau III-20, qui présente les résultats en iode stable,  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  pour les deux campagnes de prélèvements, les algues sont classées suivant leur répartition verticale, de la ligne de pleine mer à la ligne de basse mer.

Espèce	octobre-98			mars-99		
	I stable mg.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}$ Bq.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .10 <sup>-6</sup>	I stable mg.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}$ Bq.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .10 <sup>-6</sup>
<i>Ascophyllum nodosum</i> (B)	731,1	42,8 ± 2,2	9,0 ± 0,7	921,4	86,4 ± 5,8	14,4 ± 1,3
<i>Polysiphonia lanosa</i> (R)	1143,0	106,8 ± 4,5	1,4 ± 0,1	859,2	116,7 ± 8,6	20,8 ± 2,0
<i>Fucus vesiculosus</i> (B)	297,4	19,6 ± 1,3	1,0 ± 0,1	354,0	44,8 ± 3,2	19,4 ± 1,8
<i>Laurencia pinnatifida</i> (R)	345,2	20,5 ± 1,4	9,1 ± 0,8	238,3	31,9 ± 2,8	20,5 ± 2,2
<i>Fucus serratus</i> (B)	883,2	58,5 ± 2,8	10,1 ± 0,8	769,4	60,8 ± 4,1	12,1 ± 1,1
<i>Corallina</i> sp. (R)	216,4	11,2 ± 1,1	7,9 ± 0,9	1142,0	13,6 ± 1,2	12,3 ± 1,3
<i>Enteromorpha</i> sp. (V)	198,0	16,5 ± 1,3	12,8 ± 1,3	367,4	4,4 ± 0,5	1,8 ± 0,2
<i>Porphyra purpurea</i> (R)	66,1	4,4 ± 0,8	10,2 ± 2,0	229,0	1,1 ± 0,3	0,7 ± 0,2
<i>Ulva lactuca</i> (V)	86,6	6 ± 0,8	10,6 ± 1,6	43,3	3,7 ± 0,5	13,1 ± 1,9
<i>Chondrus crispus</i> (R)	555,8	24,2 ± 2	6,7 ± 0,7	878,6	42,2 ± 3,0	7,35 ± 0,7
<i>Palmaria palmata</i> (R)	87,5	6,3 ± 1,0	11,0 ± 1,9	395,2	50,5 ± 3,9	19,6 ± 1,9
<i>Bifurcaria bifurcata</i> (B)	334,8	22,7 ± 2,0	10,4 ± 0,1	396,7	ND	ND
<i>Himantalia elongata</i> (B)	397,2	6,8 ± 1,2	2,6 ± 0,5	95,44	13,5 ± 1,2	21,7 ± 2,3
<i>Furcellaria lumbricalis</i> (R)	436,8	14,9 ± 1,3	5,2 ± 0,5	121,0	23,6 ± 1,9	29,9 ± 3,0
<i>Codium fragile</i> (V)	91,2	4,7 ± 1,1	7,9 ± 1,9	103,6	12,6 ± 1,1	18,6 ± 2,0
<i>Laminaria digitata</i> (B)						
Crampons	3152,0	115,5 ± 8,1	5,6 ± 0,5	*	*	*
Stipes	3502,6	136,1 ± 8,3	5,9 ± 0,5	3426,0	283,3 ± 18,8	12,7 ± 1,1
Lames	5500,9	195,2 ± 11,9	5,4 ± 0,5	4073,0	316,2 ± 23,0	11,9 ± 1,1

Tableau III-20 : Résultats des mesurages des activités en  $^{129}\text{I}$ , des concentrations en iode stable et du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans différentes espèces d'algues classées selon leur répartition verticale sur l'estran de Goury, de la ligne de haute mer à la ligne de basse mer. \* : la quantité d'échantillon disponible n'était pas suffisante pour remplir une géométrie de comptage. L'appartenance des algues aux grands groupes est indiqué entre parenthèses : B – Brunes, R – Rouges, V – Vertes.

III.8.2.3 - Etude des variations en  $^{129}\text{I}$

Les activités les plus élevées, comprises entre  $115,5 \pm 8,1$  et  $195,2 \pm 11,9 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sec, sont mesurées dans les différentes parties des échantillons de *Laminaria digitata*. Elles présentent également les concentrations en iode stable les plus fortes, comprises entre 3152 et 5500  $\text{mg.kg}^{-1}$  sec. Le *Codium fragile* présente les valeurs les plus basses dans les deux cas,  $4,7 \pm 1,1 \text{ Bq.kg}^{-1}$  sec et  $91,2 \text{ mg.kg}^{-1}$  sec. Les rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont compris entre  $0,35.10^{-6}$  et  $10.10^{-6}$ .

Les valeurs en activité de  $^{129}\text{I}$  et en concentration en iode stable ne varient pas en fonction de la position des algues sur l'estran. Les temps d'immersion des algues et leur facteur de concentration de l'iode ne peuvent donc pas être corrélées.

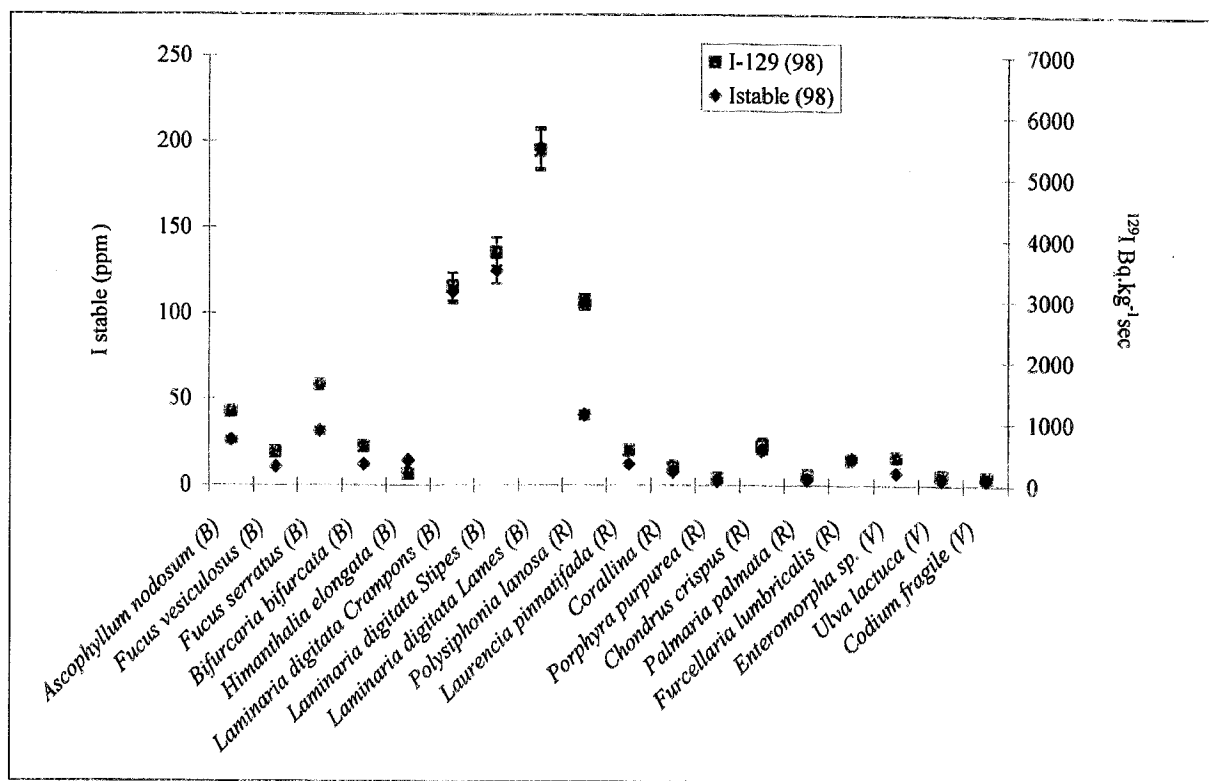


Figure III-13 : résultats des concentrations en iode stable et des activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées sur les algues prélevées à Goury en octobre 1998. Les algues sont classées par famille.

La Figure III-13 représente les activités en  $^{129}\text{I}$  et les concentrations en iode stable des différentes espèces d'algues prélevées sur la plage de Goury en octobre 1998. Elles sont classées par famille : algues brunes (B), algues rouges (R) et algues vertes (V). Les algues brunes présentent les activités les plus élevées (Laminaires, Ascophyllum, Fucus) avec



quelques espèces d'algues rouges (Polysiphonia, Chondrus, Furcellaria). Les minima sont observés dans les espèces d'algues vertes.

### III.8.2.4 - Variation du rapport isotopique

Il apparaît tout d'abord que les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ne sont pas identiques dans toutes les espèces d'algues (Figure III-14). Cependant, une tendance nette à l'augmentation semble se dégager entre octobre 1998 et mars 1999. Les rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont compris entre  $1.10^{-6}$  et  $12,8.10^{-6}$  dans les échantillons prélevés lors de la campagne d'octobre 1998 et entre  $0,7.10^{-6}$  et  $29,9.10^{-6}$  pour ceux prélevés en mars 1999.

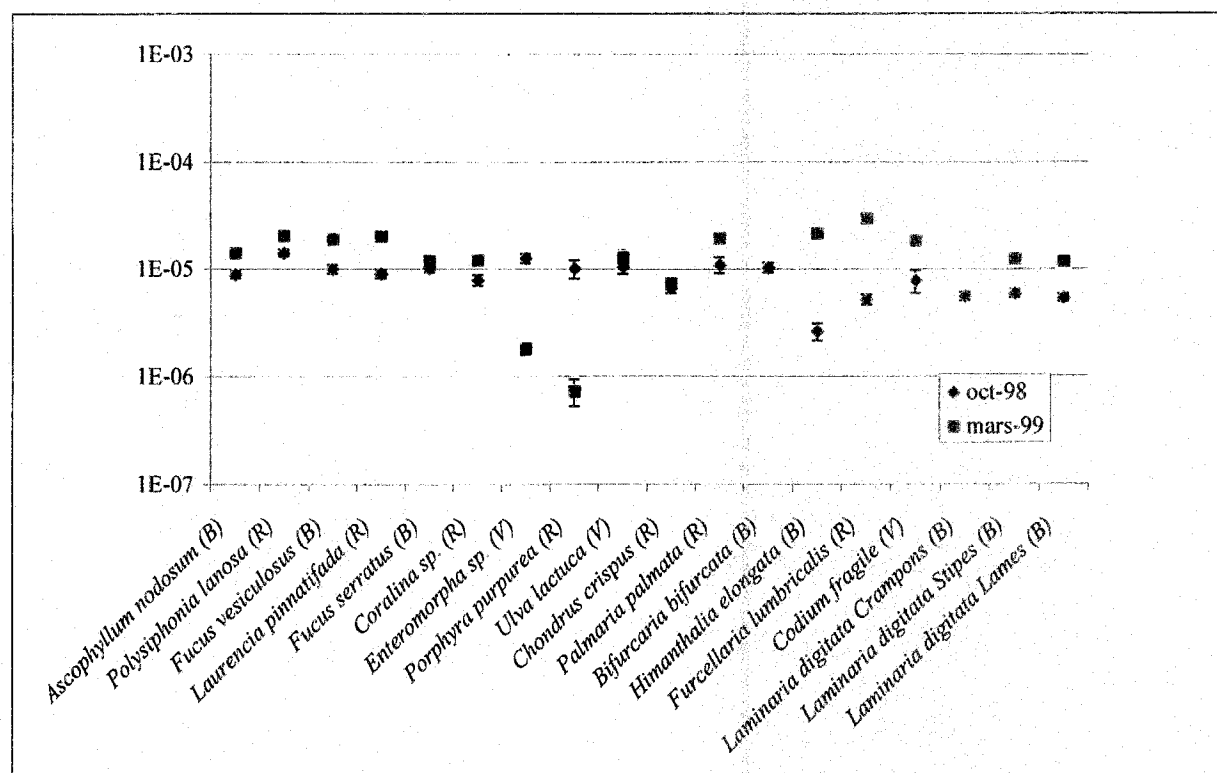


Figure III-14 : Rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés dans les différentes espèces d'algues prélevées lors des deux campagnes de prélèvements d'octobre 1998 et mars 1999.

Effectivement, dans la majorité des espèces le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesuré sur les échantillons d'algues prélevés lors de la campagne de mars 1999 sont plus élevés que pour les échantillons prélevés en octobre 1998 excepté pour deux espèces : *Enteromorpha sp.* et *Porphyra purpurea*. Ces deux algues présentent un thalle d'épaisseur quasi monocellulaire, caractérisé par un tissu sous forme d'une lame très fine. Elles sont certainement beaucoup plus

sensibles au temps d'exondation que toutes les autres espèces d'algues. En effet, leur aspect est très rapidement modifié lorsqu'elles ne sont plus immergées. Il est par conséquent possible qu'en les collectant pendant la marée basse alors qu'elles ont déjà subi un séchage important, elles aient subi des modifications chimiques importantes par rapport à leur état immergé et que, par conséquent, les valeurs mesurées ne soient pas représentatives de leur contamination réelle dans leur état immergé.

L'augmentation des rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  entre octobre 1998 et mars 1999 laisse supposer une augmentation des niveaux en  $^{129}\text{I}$  des eaux de mer.

### **III.8.2.5 - Calcul des Facteurs de concentration et évaluation de $^{129}\text{I}$ dans l'eau de mer**

A partir des données précédentes, les facteurs de concentration de l'iode de l'eau de mer, par les différentes espèces d'algues échantillonnées, peuvent être calculés selon l'équation III-5. Pour cela, la valeur de la concentration d'iode dans l'eau de mer est approximée à 60 ppb [13] et les concentrations d'iode stable dans les échantillons sont ramenées en  $\text{mg.kg}^{-1}$  frais grâce au rapport Poids Frais/Poids Sec mesuré lors de la préparation des échantillons au laboratoire.

$$FC_i = \frac{C_i \text{ sec}}{\frac{PF}{PS} \times 60.10^{-3}} \quad \text{Équation III-5}$$

où :  $C_{i\text{sec}}$  : concentration en iode stable de l'échantillon en  $\text{mg.kg}^{-1}$  sec  
 $PF/PS$  : rapport poids frais/poids sec de l'échantillon  
 $FC$  : facteur de concentration

A partir de ce facteur de concentration de l'iode stable, en supposant que  $^{129}\text{I}$  est intégré à la matrice de la même manière, nous allons pouvoir déduire la concentration de  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer grâce à la relation :

$$^{129}\text{I}_{\text{eau}} = \frac{^{129}\text{I}_{\text{sec}}}{\frac{PF}{PS} \times FC} \quad \text{Équation III-6}$$

où :  $^{129}\text{I}_{\text{eau}}$  : activité de l'eau de mer en  $\text{Bq.l}^{-1}$   
 $^{129}\text{I}_{\text{sec}}$  : activité massique de l'algue en  $\text{Bq.kg}^{-1}$  sec  
 $FC$  : facteur de concentration de l'algue.

Comme attendu, les résultats reportés dans le Tableau III-21, montrent que ce sont les laminaires qui présentent les facteurs de concentration les plus élevés et plus

particulièrement les lames de celle-ci qui présentent un facteur de concentration proche de 20000. Les algues vertes qui ont les facteurs de concentration les plus faibles et compris entre 152 et 505.

La corrélation entre les facteurs de concentration mesurés à deux périodes différentes est significative. En effet, le coefficient de Bravais-Pearson est de 0,916 et le  $t_r$  calculé égal à 8,843 est supérieur au  $t_{0,001}$  de la table de Student pour un degré de liberté de 15.

Espèce	Octobre 1998		Mars 1999	
	FC	$^{129}\text{I}$ eau de mer mBq.l <sup>-1</sup>	FC	$^{129}\text{I}$ eau de mer mBq.l <sup>-1</sup>
<i>Ascophyllum nodosum</i>	3573	3,5	3451	5,6
<i>Fucus vesiculosus</i>	1471	4,0	1497	7,6
<i>Fucus serratus</i>	3361	4,0	2226	4,7
<i>Himantalia elongata</i>	1184	1,0	248	8,5
<i>Laminaria digitata</i> Stipes	9861	2,3	8422	5,0
<i>Laminaria digitata</i> Lames	19465	2,1	9337	4,7
<i>Polysiphonia lanosa</i>	3872	5,6	2813	8,1
<i>Laurencia pinnatifida</i>	1245	3,6	816	8,0
<i>Coralina</i>	1235	3,1	1196	4,8
<i>Porphyra purpurea</i>	148	4,0	560	2,9
<i>Chondrus crispus</i>	2524	2,6	4424	2,9
<i>Palmaria palmata</i>	234	4,3	1191	7,7
<i>Furcellaria lumbricalis</i>	1705	2,0	354	1,2
<i>Enteromorpha</i> sp	505	5,0	539	7,2
<i>Ulva lactuca</i>	223	4,2	93	5,1
<i>Codium fragile</i>	152	3,1	137	7,3
Moyenne		3,4		5,8
Ecart type $1\sigma$		1,1		2,9
Ecart $1\sigma$ (%)		32,5		49,3

Tableau III-21 : Valeurs des facteurs de concentration et de  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer calculées à partir des mesurages de I stable et  $^{129}\text{I}$  dans différentes espèces d'algues lors de deux campagnes de prélèvements.

Les valeurs d'activités de  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer, déterminées en fonction des résultats obtenus pour chaque espèce, sont très dispersées (Figure III-15). Elles sont comprises entre 1 et 5,6 mBq.l<sup>-1</sup> pour octobre 1998 et entre 2,9 et 8,5 mBq.l<sup>-1</sup> pour mars 1999. Les variations observées sont certainement le résultat des différences dans la constante d'accumulation des

espèces en fonction des temps de contacts variables avec les eaux de mer les plus contaminées en fonction de la position des algues sur l'estran.

Les moyennes calculées pour chaque série sont 3,4 mBq.l<sup>-1</sup> pour octobre 1998 et 5,8 mBq.l<sup>-1</sup> pour mars 1999 confirmant très certainement une augmentation des niveaux d'activité en <sup>129</sup>I de l'eau de mer. Les écarts types à 1σ sur les deux séries sont élevés, de l'ordre de 32,5% pour octobre 1998 et 49,3% pour mars 1999. Cependant, aucun point aberrant n'est détecté par le calcul du z.

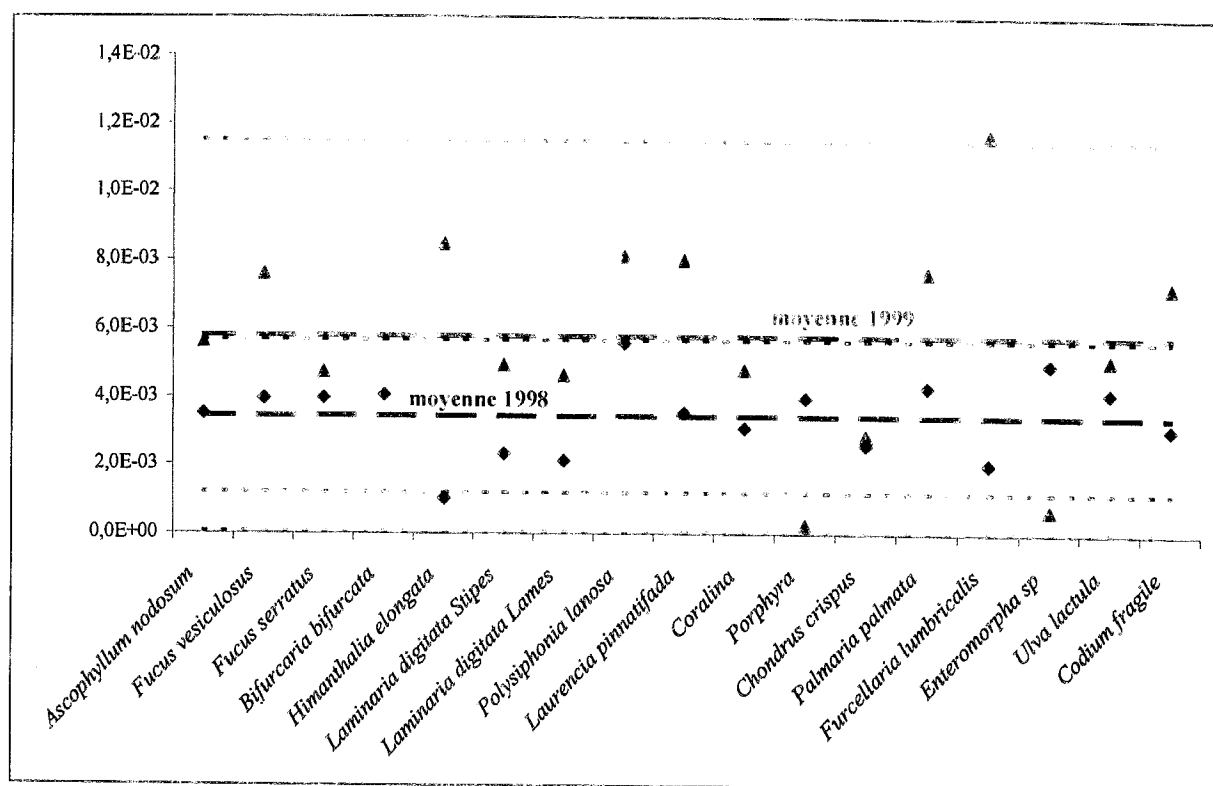


Figure III-15 : Résultats de l'activité en <sup>129</sup>I de l'eau de mer calculée à partir des mesurages de <sup>129</sup>I et de I stable dans différentes espèces d'algues.

### III.8.2.6 - Conclusion sur l'étude des variations interspécifiques

Le site de Goury, sous l'influence directe des rejets d'effluents liquides de l'usine de retraitement du combustible de La Hague, est représentatif des différentes espèces d'algues les plus communes en Manche. Ainsi, seize espèces d'algues marines ont pu être prélevées à deux saisons différentes, l'automne 98 et la fin d'hiver 99.

Les concentrations les plus fortes en iode stable et en <sup>129</sup>I ont été mesurées dans les algues brunes, et plus particulièrement dans les laminaires, et dans les algues rouges. Les

rapports isotopiques calculés d'après ces mesures sont en moyenne plus élevés pour les échantillons prélevés en mars 1999 qu'en octobre 1998.

A partir des valeurs d'iode stable et des activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées, en estimant la concentration d'iode stable de l'eau de mer à 60 ppb, il a été possible de calculer l'activité en  $^{129}\text{I}$  de l'eau de mer qui est de l'ordre de quelques  $\text{mBq.l}^{-1}$ .

La mesure de l'activité de l'eau de mer est plus couramment réalisée par SMA après extraction de l'iode et précipitation d'une source d'iodure d'argent. Nous avons démontré ici que cette valeur pouvait être déduite grâce au mesurage de l'activité en  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X directe dans des algues, conjointement au mesurage de leur concentration en iode stable par l'intermédiaire du calcul du facteur de concentration.

Cette étude nous permet donc de proposer une méthodologie pour estimer les valeurs d'activité en  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer à partir des activités en  $^{129}\text{I}$  dans les algues. Après mesurage de l'activité en  $^{129}\text{I}$  dans une algue, le facteur de concentration de l'iode de l'eau de mer par cette algue peut être calculé à partir des concentrations en iode stable dans l'eau de mer et dans l'algue. Considérant, d'après les résultats précédents, notamment ceux de l'étude de calcination qui ont montré que l'iode stable et  $^{129}\text{I}$  sont intégrés de la même manière au tissu algal, il est possible de calculer l'activité de l'eau de mer en  $^{129}\text{I}$ .

Ainsi, pour le cas d'un *Fucus serratus* ayant un facteur de concentration de 2000, la limite de détection de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe étant de  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ , considérant que PF/PS est égal à 4, l'activité déduite minimum est de  $0,06 \text{ mBq.l}^{-1}$  en  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer. En utilisant des lames de lamineuses, qui sont caractérisées par des FC de l'ordre de 10000 à 20000, des activités de  $0,006$  à  $0,003 \text{ mBq.l}^{-1}$  peuvent être estimées pour les eaux de mer.

### **III.8.3 - IODE-129 DANS DES THYROÏDES DE BOVINS DANS LE COTENTIN**

#### **III.8.3.1 - Contexte**

Nous avons démontré dans les chapitres précédents que la méthode de mesure de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X qui ne nécessite qu'une préparation simple de l'échantillon sans radiochimie permet d'atteindre une limite de détection est de  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ , adaptée à une utilisation dans le cadre d'une surveillance radiologique de l'environnement proche d'une installation rejetant du  $^{129}\text{I}$ . Cela a été montré pour la surveillance de l'environnement marin par les résultats d'analyses de  $^{129}\text{I}$  dans les algues prélevées sur le site de Goury.

Dans le milieu terrestre, l'iode est fixé et concentré au niveau de la thyroïde des mammifères. Les thyroïdes des mammifères d'élevage, ovins ou bovins, sont donc utilisés comme organes sentinelles sur lesquels des mesurages de  $^{129}\text{I}$  sont entrepris pour révéler une éventuelle augmentation de l'exposition par inhalation ou ingestion de l'enfant et de l'homme adulte. La caractérisation des niveaux en  $^{129}\text{I}$  des thyroïdes des mammifères vivant à proximité d'un site retraitant du combustible usé peut conduire à quantifier l'influence spatio-temporelle des rejets gazeux en  $^{129}\text{I}$ .

Une étude de la répartition spatiale des activités en  $^{129}\text{I}$  dans les thyroïdes de bovins élevés dans la région Nord-Ouest du Cotentin, autour de l'usine de La Hague, a donc été réalisée. La procédure de mesure retenue est celle de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe mise au point au LMRE.

#### **III.8.3.2 - Démarche expérimentale**

Des thyroïdes prélevées sur des bovins abattus entre le 18 mars et le 31 mai 1999 en provenance de quinze stations, réparties dans la région Nord-Ouest du Cotentin, à des distances variables du site de retraitement de La Hague ont été échantillonnées. La Figure III-16 situe la localisation géographique des élevages des bovins concernés.

Les échantillons de thyroïde ont été fournis par les services vétérinaires de l'abattoir de Cherbourg qui, après avoir identifié précisément la provenance des animaux abattus, ont surgelé les thyroïdes avant de les envoyer au laboratoire de mesure. A leur arrivée au LMRE-Orsay, les thyroïdes ont été séchées en étuve à  $80^\circ\text{C}$ . Les graisses associées au tissu thyroïdien ont été séparées et éliminées. Enfin, la masse sèche restante a été broyée.

L'impossibilité d'éliminer parfaitement la totalité de la masse grasseuse ne permet pas d'obtenir un séchage parfait. Afin d'éviter des manipulations de préparation supplémentaire, source de pertes éventuelles d'échantillon ou d'iode, il a été décidé de s'en tenir à l'obtention d'un poids constant. Afin de ne pas "cuire" l'échantillon lors du broyage, un broyeur équipé d'un système de refroidissement a été utilisé.

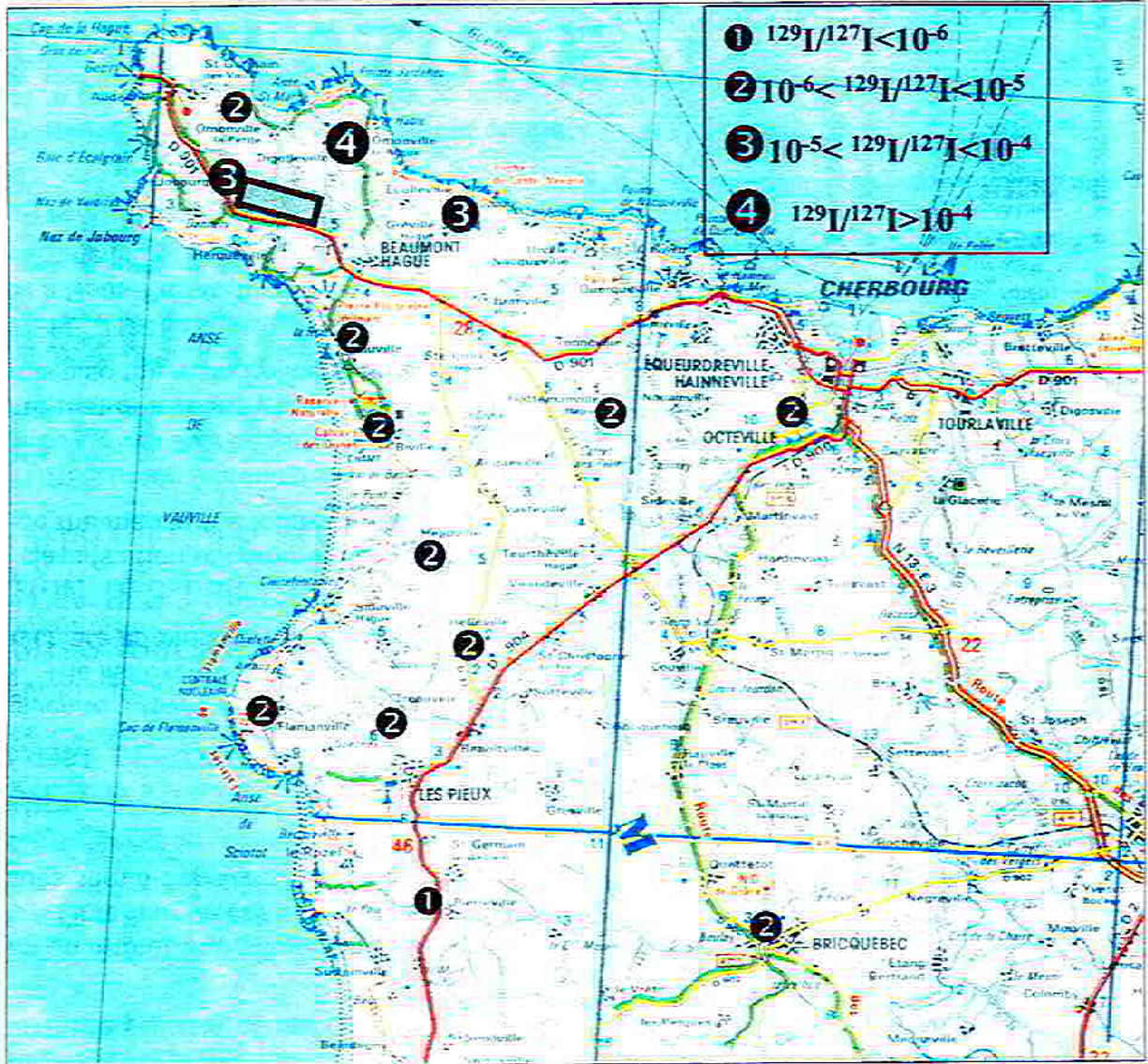


Figure III-16 : Carte de la région du Nord-Ouest Cotentin où sont reportés les localités des élevages des bovins dont la thyroïde a été analysée. Quatre classes du rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  ont été définies.

Les masses de thyroïdes sèches varient de 10 à 20 g. Les géométries standard de 17 ml ont été retenues pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X. Dans les cas où la masse d'échantillon n'était pas suffisante pour remplir cette géométrie, le volume manquant a été

compensé par l'ajout de microbilles de polypropylène qui ont été mélangées et homogénéisées avec l'échantillon initial.

Les échantillons de thyroïdes broyés, du fait de l'imperfection du séchage, ne présentaient pas une granulométrie suffisamment fine qui permette une homogénéisation satisfaisante pour réaliser les mesurages par chromatographie. En effet, un aliquotage de l'ordre de 25 mg sur l'échantillon broyé n'aurait certainement pas été représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Il a donc été décidé de réaliser les mesurages d'iode stable par INAA au Laboratoire Pierre Süe de Saclay à partir de masses de l'ordre de 200 mg, soit dix fois plus que la prise d'essai nécessaire pour le mesurage par chromatographie ionique.

### **III.8.3.3 - Résultats**

Les résultats des activités massiques en  $^{129}\text{I}$ , des concentrations d'iode stable et des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont reportés dans le Tableau III-22.

Localisation de l'élevage	Date d'abattage	$^{129}\text{I}$ Bq.kg <sup>-1</sup> sec	I-stable mg.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .10 <sup>-6</sup>
Pierreville	21/03/99	8 ± 1	1390 ± 71	0,91 ± 0,11
Tréauville	29/03/99	16 ± 2	1830 ± 88	1,34 ± 0,18
Briquebec	21/03/99	24 ± 3	1110 ± 56	3,31 ± 0,45
Flamanville	31/05/99	18 ± 2	821 ± 45	3,37 ± 0,38
Vauville	12/04/99	64 ± 5	2700 ± 124	3,63 ± 0,33
Helleville	31/05/99	26 ± 3	1080 ± 55	3,68 ± 0,52
Biville	02/04/99	55 ± 6	2250 ± 108	3,74 ± 0,44
Octeville	19/03/99	81 ± 6	1970 ± 93	6,29 ± 0,69
Héauville	19/03/99	63 ± 5	1390 ± 71	6,94 ± 0,65
Flottemanville	12/04/99	93 ± 11	1850 ± 89	7,69 ± 0,98
St Germain des Veaux	24/03/99	128 ± 10	2340 ± 110	8,37 ± 0,76
Les Monts Vauville	23/03/99	153 ± 9	2200 ± 110	10,64 ± 0,80
Jobourg	28/04/99	329 ± 25	2260 ± 106	22,28 ± 1,99
Gréville Hague	18/03/99	411 ± 45	1630 ± 81	38,59 ± 4,64
Digulleville	31/05/99	2080 ± 160	1270 ± 66	250,68 ± 23,56

Tableau III-22 : Résultats en  $^{129}\text{I}$ , I stable et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  obtenus par spectrométrie  $\gamma$ -X et INAA sur les thyroïdes de bovins élevés dans la région du Nord-Ouest Cotentin.



**III.8.3.4 - Discussion**

Les activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées sur les thyroïdes des bovins du Nord-Ouest Cotentin sont comprises entre  $8,3 \pm 0,9 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et  $2080 \pm 160 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ . Les concentrations en iode stable sont comprises entre  $821 \pm 45$  et  $2700 \pm 124 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$  mais les valeurs minimales et maximales ne correspondent pas aux mêmes échantillons caractérisés par les valeurs extrêmes en  $^{129}\text{I}$ .

La Figure III-16 présente les résultats. Chaque station est représentée par un point numéroté correspondant à d'une des quatre classes de valeurs du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesuré dans les thyroïdes de bovins.

Les valeurs des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  sont réparties sur une amplitude étendue sur deux ordres de grandeur, entre  $(0,91 \pm 0,11).10^{-6}$  et  $(2,51 \pm 0,23).10^{-4}$ . Il apparaît que les rapports isotopiques des thyroïdes provenant des élevages situés au sud de l'usine de retraitement sont les plus faibles. La thyroïde présentant le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  le plus élevé,  $2,5.10^{-4}$ , provient d'un bovin élevé sur la commune de Digulleville au Nord/Nord-Est de l'usine de retraitement.

L'analyse de la rose des vents à 100 m, enregistrée à la hauteur des cheminées de rejet des effluents gazeux du centre de retraitement de la COGEMA représentée sur la Figure III-17, montre que, par temps de pluie ou par temps sec, les vents dominants sont orientés suivant un axe Sud-Sud-Ouest/Nord-Nord-Est qui portera donc la majorité des rejets d'effluents gazeux de l'usine. Ceci est particulièrement net pour les temps de pluie qui conduisent aux dépôts les plus importants.

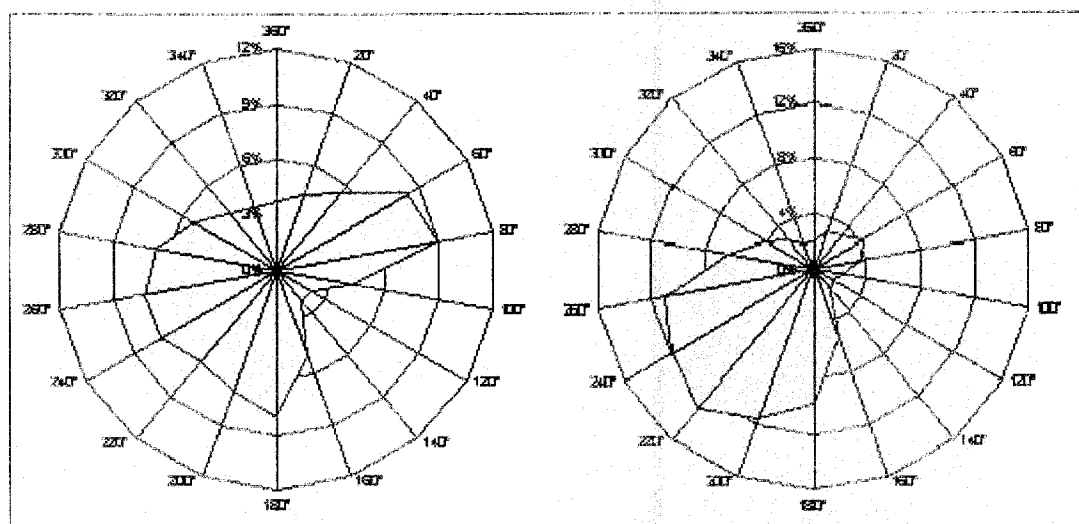


Figure III-17 : Roses des vents de l'usine de La Hague à 100m par temps sec (gauche) et temps de pluie (droite).

La localité de Digulleville d'où provient le bovin dont la thyroïde présente le rapport le plus élevé est effectivement sous les vents dominants porteurs des rejets d'effluents gazeux. Les bovins issus des communes plus au sud, qui ne sont pas sous les vents dominants, sont caractérisés par les rapports isotopiques plus faibles au niveau de leur thyroïde.

**III.8.3.5 - Evolution des rapports isotopiques au cours du temps**

Des thyroïdes de bovins prélevées en 1980 dans le Nord-Cotentin étaient stockées dans l'échantillonthèque du LMRE-Orsay. Elles ont été identifiées, puis traitées de la même manière que décrit dans le § III.8.3.2 pour être mesurées par spectrométrie  $\gamma$ -X directe pour l'activité en  $^{129}\text{I}$  et par activation neutronique pour la concentration en iode stable (Tableau III-23).

Localisation de l'élevage	$^{129}\text{I}$ Bq.kg <sup>-1</sup> sec	I stable mg.kg <sup>-1</sup> sec	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .10 <sup>-6</sup>
Digulleville	234 ± 20	1670 ± 8	21,4 ± 2,5
Flamanville	15,6 ± 1,8	1593 ± 6	1,50 ± 0,13
Héauville	6,6 ± 0,8	1010 ± 4	1,00 ± 0,08
Flottemanville	55 ± 5	1600 ± 9,6	5,26 ± 0,05

Tableau III-23 : Résultats des activités en  $^{129}\text{I}$  mesurées par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, concentrations en iode stable mesurées par INAA et rapports isotopiques des thyroïdes de bovins prélevées en 1980.

Comme pour les thyroïdes datant de l'année 1999, le rapport isotopique le plus élevé,  $21,4 \cdot 10^{-6}$ , est mesuré dans la thyroïde de bovin élevé à Digulleville. Les rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  des thyroïdes des bovins issues d'élevages localisés au sud de l'usine de retraitement sont inférieures à cette valeur, mais tous supérieurs à  $10^{-6}$ .

Une thyroïde de bovin prélevé en 1973 provenant d'un élevage de La Hague avait été mesuré et son rapport isotopique était de  $12,8 \cdot 10^{-8}$  [6]. Le report des résultats sur I figure (figure III), il apparaît bien que les rapports isotopiques ont augmentés de trois ordres de grandeur depuis cette première mesure. Sur cette même figure sont reportées les valeurs de rejets gazeux en  $^{129}\text{I}$  de l'usine de La Hague.

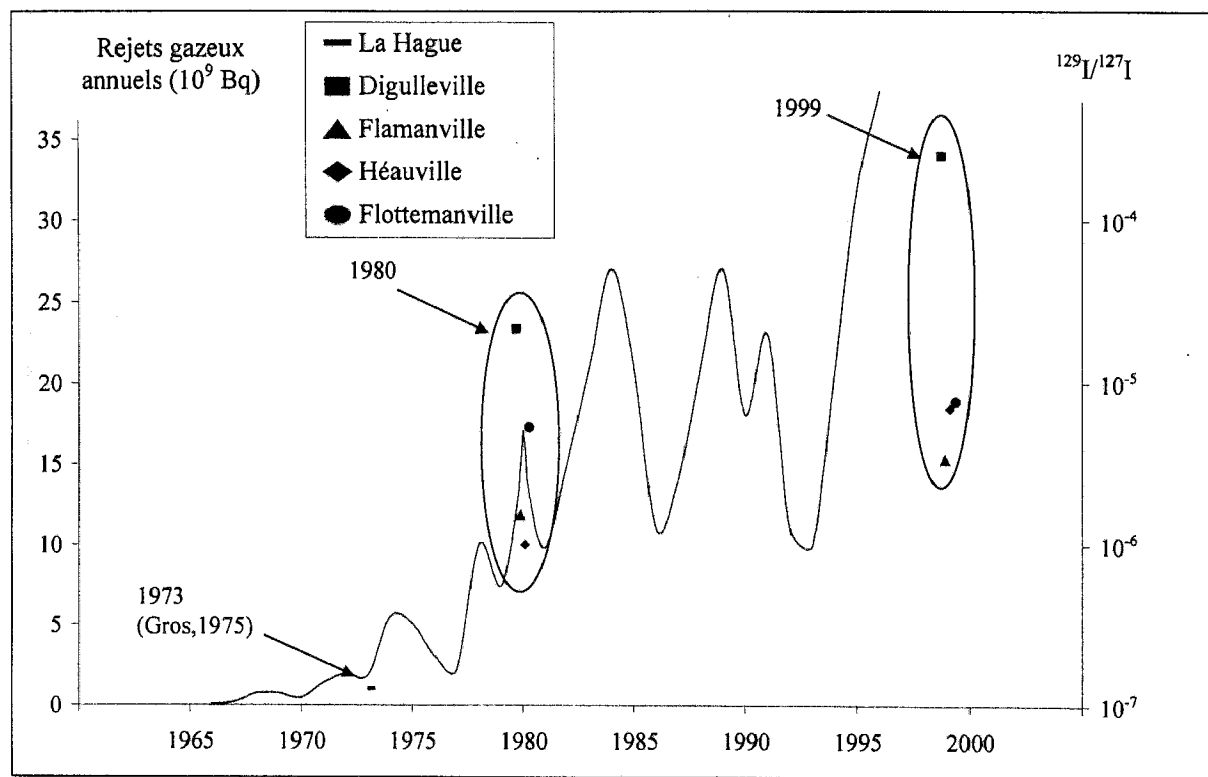


Figure III-18 : Valeurs des rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés dans des thyroïdes de bovins élevés dans la région Nord-Cotentin comparés aux rejets gazeux annuels émis par le centre de retraitement de La Hague.

L'augmentation des rapports isotopiques mesurés dans les thyroïdes de bovins élevés dans la région et en particulier ceux mesurés dans les bovins provenant d'élevages situés à Digulleville sont corrélés à l'augmentation des rejets gazeux de l'usine de retraitement.

### III.8.3.6 - Conclusion partielle sur les mesurages de thyroïdes

Les échantillons de thyroïdes de bovins, fournis par les abattoirs de Cherbourg, ont permis de réaliser des mesurages de  $^{129}\text{I}$  sur des échantillons provenant de 15 sites de la région du Nord-Cotentin, situés à plus ou moins grande distance de l'usine de retraitement de la Hague.

Les mesurages d'iode stable, réalisés par INAA au laboratoire Pierre Süe, ont permis de calculer le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de chaque échantillon. Ceux-ci sont compris dans une gamme allant de  $10^{-7}$  à  $10^{-4}$ . La thyroïde présentant le rapport le plus élevé provient d'un animal élevé sur localité de Digulleville qui se situe sous les vents dominants porteurs des rejets gazeux de l'usine de retraitement de La Hague. Les thyroïdes provenant de bovins

élevés sur des localités plus éloignées et au sud de l'usine présentent des rapports plus faibles mais cependant supérieurs aux rapports habituellement rencontrés dans des environnements non influencés par des rejets industriels en  $^{129}\text{I}$ .

Cette étude permet donc de confirmer que la thyroïde des mammifères est un excellent bioindicateur sentinelle pour la surveillance des sites sous l'influence des rejets gazeux des usines de retraitement de combustibles irradiés.

La spectrométrie  $\gamma$ -X directe, qui est une méthode plus rapide et plus aisée à mettre en œuvre que la RNAA et la SMA employée auparavant, est tout à fait adaptée à ce type de mesurage, et par conséquent à la surveillance radiologique des différents environnements sous influence d'une usine de retraitement pour des matrices sentinelles présentant des activités massiques supérieures à  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ .

Les valeurs d'activité dans l'herbe, dans la zone de Digulleville, sont de 1 à  $6 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  correspondant à une activité de 0,2 à  $1 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ frais}$ . Si on considère qu'un bovin ingère 50 kg d'herbe par jour, que l'accumulation d'iode est de 100 jours dans la thyroïde et que le pourcentage d'iode capté est 30% de l'iode ingéré, la quantité de  $^{129}\text{I}$  capté est de 300 à 1500 Bq. La masse d'une thyroïde de bovin n'est pas constante, pour les prélèvements de cette étude, elles étaient comprises entre 25 et 1000 g. Ce qui aboutit à une activité massique comprise entre 3000 et  $60000 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ frais}$ . Cette activité massique estimée est très supérieure à celle mesurée dans la thyroïde qui présente l'activité la plus élevée. Cependant, ce calcul ne tient pas compte du fait que le bovin ne se nourrit pas uniquement de l'herbe du bocage et nous n'avons pas fait d'hypothèse sur le type de complément d'alimentation qui leur a été délivré. Il est très probable que pendant la période hivernale les bovins soient une plus grande partie du temps en étable et qu'ils se nourrissent de moins d'herbe expliquant ainsi les valeurs plus faibles que nous avons mesurées.

L'étude de l'évolution de ce rapport isotopique au cours du temps a montré que son augmentation était significative d'une augmentation des quantités d'effluents gazeux rejetés par l'usine de retraitement de La Hague.

**III.8.4 - ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU SITE DE MARCOULE**

**III.8.4.1 - Démarche expérimentale**

Le centre de retraitement du combustible irradié de Marcoule est situé dans le sud-est de la France, dans la vallée du Rhône. Il est actuellement en cours de fermeture mais il était autorisé à rejeter du  $^{129}\text{I}$  dans ces effluents gazeux. Le biotope caractéristique de cette région est tout à fait différent de celui rencontré au cours des études précédentes menées dans l'environnement du centre de retraitement de La Hague. Il est composé d'une végétation caractéristique d'un environnement méditerranéen, de type "garrigue", et son milieu continental éloigné du littoral laisse supposer des concentrations en iode stable nettement plus faibles que celles rencontrées sur le milieu côtier précédemment étudié.

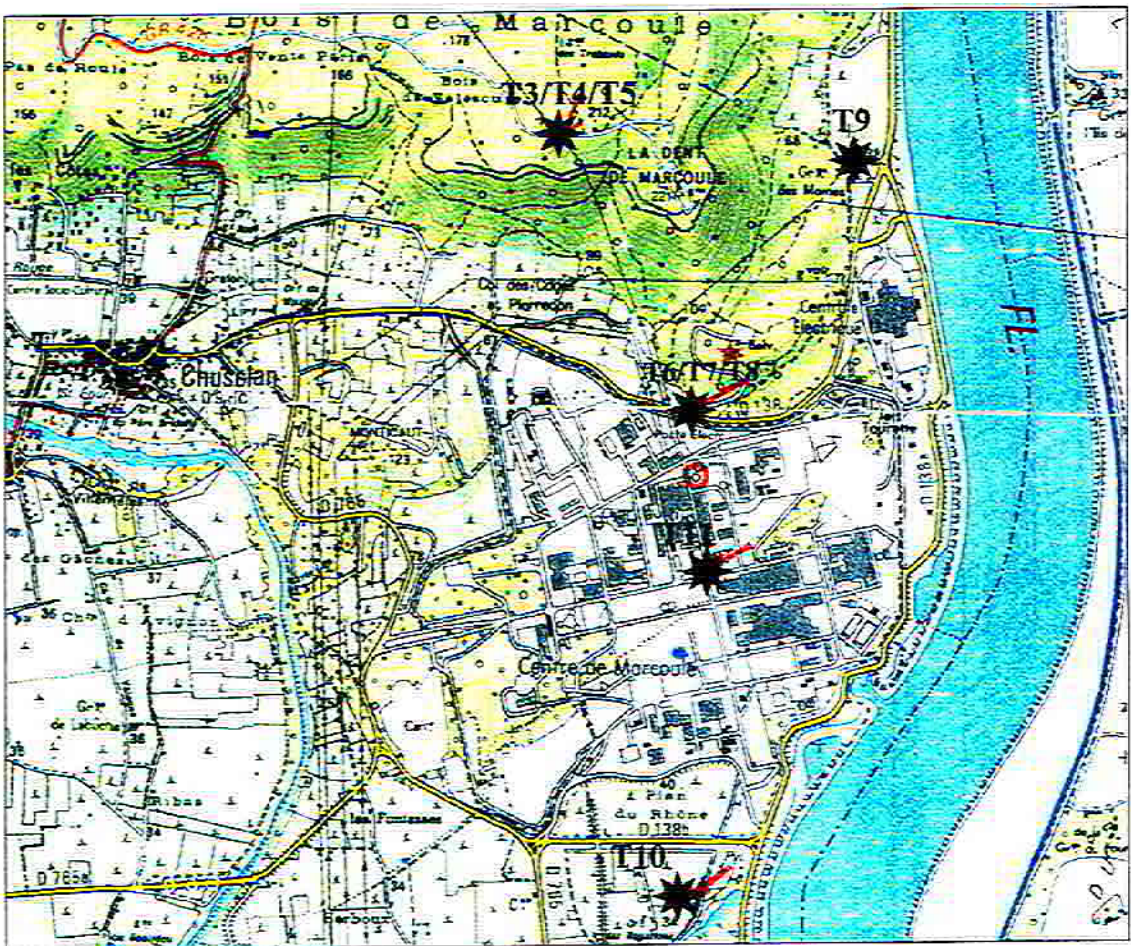


Figure III-19 : Carte du site des environs de l'usine de retraitement de Marcoule. Les stations de prélèvements sont matérialisées par des points accompagnés des numérotations des échantillons correspondants.

Deux prélèvements effectués au lieu-dit La Roquette, sur la commune de Bagnols sur Cèze (MAR99-T1 et T2), ont été choisis pour caractériser le niveau de fond en  $^{129}\text{I}$  de la région. Neuf autres échantillons ont été prélevés sur le site de Marcoule et aux alentours proches du centre. Différentes matrices végétales d'espèces différentes ont été prélevées : des graminées, du thym, du romarin, de la sarriette, des feuilles de cyprès... La localisation des stations de prélèvement est reportée sur la Figure III-19.

Ces échantillons, après identification, ont été rapatriés au laboratoire pour y être séchés et broyés selon le protocole en Annexe 1.1. Les analyses d'activité en  $^{129}\text{I}$  ont été effectuées par spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec correction d'auto-atténuation et les analyses d'iode stable par chromatographie ionique après combustion en fiole de Schöniger.

### III.8.4.2 - Résultats

La Tableau III-24 liste les résultats obtenus sur les échantillons de végétaux prélevés le 14 avril 1999 autour du site de Marcoule.

n° échantillon	Nature	I stable (mg.kg <sup>-1</sup> sec)	$^{129}\text{I}$ (Bq.kg <sup>-1</sup> sec)	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
MAR99-T1	Herbe	1,30 ± 0,1	<LD	<LD
MAR99-T2	Thym	2,1 ± 0,1	<LD	<LD
MAR99-T3	Chêne vert	1,6 ± 0,1	<LD	<LD
MAR99-T4	Thym	1,5 ± 0,1	<LD	<LD
MAR99-T5	Romarin	3,6 ± 0,2	<LD	<LD
MAR99-T6	Sarriette	7,4 ± 0,4	1,3 ± 0,5	(2,69 ± 1,05).10 <sup>-5</sup>
MAR99-T7	Graminée	7,2 ± 0,4	6,9 ± 1,2	(1,47 ± 0,27).10 <sup>-4</sup>
MAR99-T8	Lin	7,1 ± 0,4	1,6 ± 0,6	(3,45 ± 1,3).10 <sup>-5</sup>
MAR99-T9	Cyprès	7,1 ± 0,4	3,2 ± 0,5	(6,90 ± 1,15).10 <sup>-5</sup>
MAR99-T10	Cyprès	13,6 ± 0,8	3,3 ± 0,5	(3,73 ± 0,61).10 <sup>-5</sup>
MAR99-T11	Graminée	3,9 ± 0,2	1,8 ± 0,4	(7,06 ± 1,63).10 <sup>-5</sup>

Tableau III-24 : Résultats en iode stable, activité en  $^{129}\text{I}$  et rapports isotopiques  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ , obtenus sur les échantillons prélevés dans l'environnement du site de retraitement de Marcoule.

Les concentrations en iode stable sont comprises entre 3,6 et 13,6 mg.kg<sup>-1</sup> sec, les activités en  $^{129}\text{I}$  sont inférieures aux limites de détection pour les échantillons T1 à T5 et sont comprises entre 1,6 et 6,9 Bq.kg<sup>-1</sup> sec pour les autres échantillons. Les rapports isotopiques calculés pour les échantillons où le  $^{129}\text{I}$  a été mesuré sont compris entre 3,45.10<sup>-5</sup> et 1,47.10<sup>-4</sup>.

### III.8.4.3 - Discussion

Comme attendu, les niveaux en iode stable des échantillons prélevés autour du site de retraitement de Marcoule sont très faibles et caractéristiques d'un milieu continental puisqu'elles n'excèdent pas  $13,6 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ sec}$ .

Les activités en  $^{129}\text{I}$  sont également très faibles. Les échantillons destinés à représenter le niveau de fond de la région de Marcoule (MAR99-T1 et MAR99-T2) présentent des activités inférieures aux limites de détection de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe. De même, les trois échantillons, chêne vert, thym et romarin, prélevés sur le site dit « dent de Marcoule » (MAR99-T1, T2 et T3), situé à environ 1,25 km du centre de retraitement ne présentent pas des activités mesurables par spectrométrie  $\gamma$ -X directe.

Les échantillons prélevés à des points plus proches du site présentent des activités en  $^{129}\text{I}$  de l'ordre de quelques  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ . Ils sont cependant caractérisés par des rapports isotopiques compris dans la gamme  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Ces valeurs sont comparables aux résultats obtenus sur les échantillons de thyroïdes prélevés dans la région du Cotentin (cf § III.8.3.) et sont nettement supérieurs aux niveaux attendus dans une zone non influencée par des rejets d'installations industrielles qui sont de l'ordre de  $10^{-8}$ . Ces échantillons sont donc influencés par les rejets d'effluents gazeux de  $^{129}\text{I}$  associés aux activités industrielles.

Les rapports isotopiques mesurés sur les végétaux issus de l'environnement proche du centre de retraitement de Marcoule sont supérieurs à ceux des échantillons terrestres (herbe et lichens) prélevés sur le littoral de la plage de Goury qui sont de l'ordre de  $10^{-6}$  (cf § III.5.3). En effet, l'usine de retraitement de Marcoule est située dans un milieu continental plus pauvre en iode stable, la dilution isotopique de  $^{129}\text{I}$  y est par conséquent plus faible que dans un environnement soumis à une influence marine marquée.

### III.8.4.4 - Conclusion sur l'étude du site de Marcoule

*Les concentrations en iode stable, mesurées dans les échantillons de végétaux prélevés dans la région de Marcoule, sont caractéristiques des matrices issues d'un milieu continental. Les activités en  $^{129}\text{I}$  sont inférieures aux limites de détection de la spectrométrie  $\gamma$ -X directe pour les échantillons les plus éloignés du centre de retraitement alors qu'elles sont de l'ordre de quelques  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  pour les échantillons prélevés au proche voisinage de celui-ci.*

*Les rapports isotopiques mesurés dans ces derniers échantillons sont compris dans une gamme de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Ces rapports sont caractéristiques de matrices issues d'un environnement sous l'influence de rejets d'effluents d'une usine de retraitement du combustible irradié. Ils sont supérieurs au niveau de fond de la région et, la dilution isotopique par l'iode stable ambiant étant très faible en milieu continental, ils sont même supérieurs aux niveaux mesurés dans les matrices végétales prélevés sur le littoral de Goury.*

*L'usine de retraitement de Marcoule est en cours de fermeture et les rejets d'effluents ont significativement diminué depuis 1997. Les rapports mesurés dans les végétaux, prélevés dans le cadre de cette étude en avril 1999, témoignent donc d'une activité ou d'un dépôt rémanent des rejets antérieurs d'effluents gazeux faiblement radioactifs.*

*Une étude plus précise des transferts de  $^{129}\text{I}$  et de l'évolution du rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  entre les différents compartiments environnementaux sous l'influence des rejets de l'usine de retraitement de Marcoule, dans le cadre d'une étude radioécologique par exemple, nécessiterait cependant des mesurages par RNAA afin d'atteindre des niveaux plus bas et de suivre la baisse d'activité du site dans le futur.*



## BIBLIOGRAPHIE

1. Guide ISO- 43-1, *Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison - Partie 1 : Développement et mise en oeuvre de systèmes d'essais d'aptitude*. 1997, Organisation internationale de normalisation.
2. Guide ISO 35., *Certification des matériaux de référence - principes généraux et statistiques*. 1989, Organisation internationale de normalisation.
3. Dionex, *The determination of Iodide in Brine*. Application Update 122, 1998.
4. Han K., Koch W.F., and Pratt K.W., *Improved procedure for the determination of iodide by ion chromatography with electrochemical detection*. *Analytical Chemistry*, 1987. **59**: p. 731-736.
5. Marchetti A.A., Rose L., and Straume T., *A simple and reliable method to extract and measure iodine in soils*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **196**: p. 243-247.
6. Gros R., et al., *Dosage de l'iode 129 dans les thyroïdes*. 1975, CEA-R-4691.
7. Muramatsu Y. and Yoshida S., *Determination of 129I and 127I in environmental samples by Neutron Activation Analysis (NAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, 1995. **197**(1): p. 149-159.
8. Szidat S., et al., *RNAA and AMS of Iodine-129 in Environmental Materials - Comparison of Analytical Methods and Quality Assurance* -. Kerntechnik, 2000. **submitted**.
9. Gardiner W.P., *Statistical analysis methods for chemists. A software-based approach*. 1997: The Royal Society of Chemistry.
10. Hou X., et al., *A study of iodine losses during the preparation and analysis of samples using <sup>131</sup>I tracer and neutron activation analysis*. *Analyst*, 1998. **123**: p. 2209-2213.
11. Zaichick V. and Zaichick S., *A search for losses of chemical elements during freeze-drying of biological materials*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997. **218**(2): p. 249-253.
12. Cabioch J., et al., *Guide des algues des mers d'Europe*, ed. D.e. Niestlé. 1992, Paris.
13. Bowen H.J.M., *Environmental chemistry of the elements*, ed. A. press. 1979, London: Academic Press.

## **IV – CONCLUSION GENERALE**



#### IV. CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif d'établir, d'optimiser et de valider des protocoles de mesure de  $^{127}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}$  dans les matrices environnementales en fonction des concentrations et des niveaux attendus. Différentes techniques de mesure ont été étudiées.

La RNAA est citée comme technique de référence dans la littérature et c'est la plus couramment utilisée depuis les années 1950. Elle avait été utilisée pour le mesurage du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  par le Laboratoire Pierre Süe dans les années 1970-1980, mais n'était plus opérationnelle pour ce type de mesurage au début de ce travail en 1997. Elle a donc été remise en place grâce à une collaboration entre le LMRE et le LPS. Une nouvelle procédure a été mise en place qui inclut la méthode d'étalonnage absolue, dite méthode du  $k_0$ . La limite de détection de cette méthode est de  $10^{-10}$  pour le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ .

La SMA, utilisée depuis les années 1980 est la méthode la plus sensible avec une limite de détection pour le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'ordre de  $10^{-14}$ . Cette technique avait fait l'objet d'un exercice d'intercomparaison international mené sous l'égide de l'AIEA en 1997. Alors que les résultats étaient satisfaisants pour des mesurages de sources synthétiques, dans le cas de mesurages d'échantillons de l'environnement les écarts entre les résultats obtenus par différents laboratoires pouvaient atteindre deux ordres de grandeur.

La spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec correction d'auto-atténuation expérimentale, méthode rapide et non destructive, a été récemment développée par le LMRE-Orsay. La limite de détection atteinte, pour des conditions de mesurage optimisées et des équipements bas-bruit, est de  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ .

La scintillation liquide, très rarement employée pour le mesurage de l'émission  $\beta^-$  de  $^{129}\text{I}$  et rarement citée dans la littérature, a également fait l'objet d'une étude exploratoire dans ce travail.

Les mises en place de ces différentes méthodes, incluant les étapes d'optimisation des conditions opératoires et leur validation, se sont déroulées en plusieurs grandes phases :

- Devant le **manque de matériaux de référence** internationaux certifiés en activité en  $^{129}\text{I}$ , un matériau de référence a été défini, fabriqué, puis qualifié en tant que tel, afin d'être mesuré dans le cadre d'exercices d'intercomparaison de type B. Ainsi, un échantillon de 100 kg d'une algue, le *Fucus serratus* (réf FC98) ont été prélevés en janvier 1998 sur le site de Goury, sous l'influence des rejets d'effluents liquides du centre de retraitement du combustible irradié de La Hague. Après préparation sous forme d'une poudre sèche, son homogénéité a été vérifiée et sa composition élémentaire a été analysée.

- **Une méthode de mesure de l'iode stable** dans les matrices de l'environnement a été mise en place au LMRE pour cette étude en collaboration avec le SCA-Lyon. Elle couple une extraction de l'iode de l'échantillon par combustion en fiole de Schöniger à un mesurage par chromatographie ionique. La limite de détection de cette méthode est de 1 ppb dans la solution mesurée soit  $1 \text{ mg.kg}^{-1}$  sec d'échantillon.

- **L'optimisation de la radiochimie** a consisté dans un premier temps à optimiser la masse de prise d'essai nécessaire pour la préparation de la source à mesurer. Cette étape repose sur le mesurage de la concentration en iode stable de l'échantillon qui permet le calcul de la quantité d'échantillon à utiliser ou de la quantité d'iode à ajouter sous forme d'un sel d'iodure. Par la suite, les conditions de fusion alcaline ont été plus particulièrement étudiées, en particulier la phase de montée en température afin de garantir l'absence de perte de masse ou d'intercontamination. Enfin, le choix de l'utilisation de béchers en verre pour la réalisation de cette attaque alcaline, justifié par des emplois uniques, a par contre conduit à l'apparition d'un précipité de silice lors des étapes d'extraction, ce qui nous a obligé à ajouter une étape de centrifugation.

- **La remise en route du mesurage par RNAA** a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire Pierre Süe. La justesse du protocole développé comprenant, une radiochimie pré-irradiation, l'irradiation dans le réacteur OSIRIS, la radiochimie post-irradiation et la méthode du  $k_0$ , a été validé à l'aide de sources synthétiques préparées à partir de sources étalons primaires de  $^{129}\text{I}$ .

- **Une première intercomparaison interlaboratoires** a été menée sur le matériau de référence élaboré pour cette étude, FC98. Il a été mesuré, après préparation spécifique, par trois laboratoires différents par spectrométrie  $\gamma$ -X directe, RNAA et SMA. La concordance des résultats obtenus par les différentes méthodes nous a permis de calculer les valeurs recommandées pour l'activité en  $^{129}\text{I}$  et le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de FC98, qui sont respectivement de  $68,7 \pm 10,2 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et  $(1,37 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ .

- **Les exercices d'intercomparaison interlaboratoires suivants** ont porté sur deux ensembles de matériaux distincts comprenant des échantillons de même nature, une algue marine et un lichen, présentant des niveaux d'activité différents en  $^{129}\text{I}$ . La cohérence des résultats obtenus par les trois techniques de mesure a été montrée sur *Fucus serratus* dont les activités sont comprises entre 9,3 et 60  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et sur *Xanthoria parietina* dont les activités sont comprises entre 0,1  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et 3  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ .

- **Le dernier exercice d'intercomparaison interlaboratoire** a porté sur neuf échantillons de natures et de niveaux d'activité en  $^{129}\text{I}$  et de concentrations en  $^{127}\text{I}$  différents. Les résultats obtenus par les deux techniques de mesure utilisées, RNAA et spectrométrie  $\gamma$ -X, sont cohérents pour l'ensemble des activités en  $^{129}\text{I}$  comprises entre 0,2 et 200  $\text{Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$  et tendent à prouver que les protocoles utilisés sont généralisables aux différentes matrices biologiques dans le cadre des études radioécologiques.

- **Des essais de mesurage de l'émission  $\beta^-$  de  $^{129}\text{I}$  par scintillation liquide** ont été réalisés sur des échantillons synthétiques. Ces premiers essais sont encourageants et nous amènent, dans le cas de la mesure d'un mélange scintillant composé d'une source de  $^{129}\text{I}$  pure sous forme d'iodure en milieu hydrate d'hydrazine 1% additionné d'un scintillant Hionic Fluor, à atteindre une limite de détection de 1,2  $\text{Bq.l}^{-1}$  dans la solution mesurée. Des développements sur les méthodes d'extraction de l'iode de l'échantillon sont à envisager pour améliorer les limites de détection.

Cet ensemble d'intercomparaisons interlaboratoires de type B nous a donc permis de démontrer la cohérence des résultats obtenus par les trois techniques de mesure. Les différents protocoles préparatoires radiochimiques et les étapes de détection de  $^{129}\text{I}$  et  $^{127}\text{I}$  ont été validés. Une méthodologie pour le mesurage de l'activité en  $^{129}\text{I}$  et du rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les matrices environnementales a été proposée.

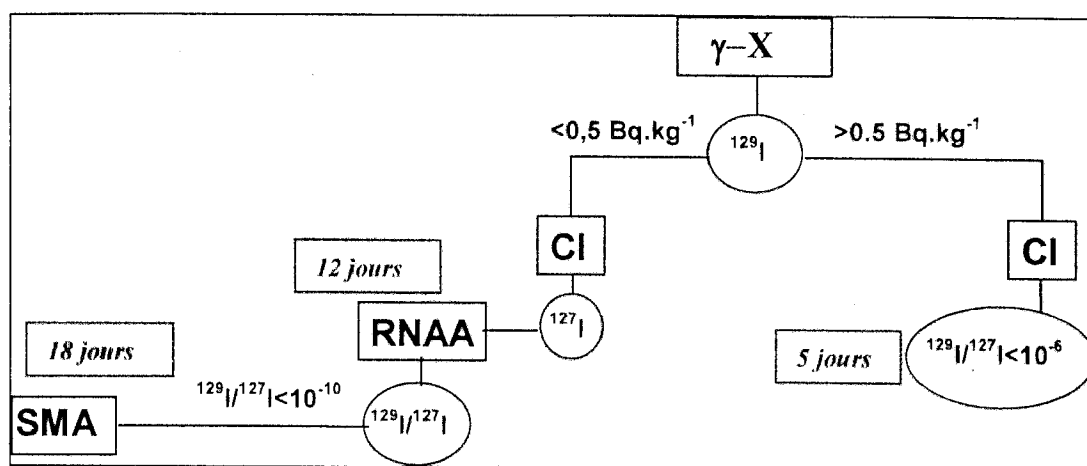


Figure IV-1 : Méthodologie pour le mesurage de  $^{129}\text{I}$  et  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans les échantillons de l'environnement.

La spectrométrie  $\gamma$ -X directe, méthode non destructive et rapide, peut faire office de "méthode de tri" en permettant d'évaluer rapidement l'ordre de grandeur des niveaux d'activité en  $^{129}\text{I}$  dans l'échantillon. Si celui-ci est supérieur à  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ , la spectrométrie  $\gamma$ -X directe permet d'obtenir un résultat en 3 jours et en associant un mesurage d'iode stable par chromatographie ionique, un résultat en rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  peut être émis en 5 jours.

Si l'activité de l'échantillon est inférieure à  $0,5 \text{ Bq.kg}^{-1} \text{ sec}$ , après un mesurage de la concentration en iode stable par chromatographie ionique, une radiochimie est entamée. Après leaching du produit de fusion alcaline, un aliquot est prélevé et conservé. Le protocole est poursuivi pour effectuer un mesurage par RNAA. Si le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  de l'échantillon est supérieur à  $10^{-10}$ , le résultat obtenu par RNAA est émis en 12 jours.

Si le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  est inférieur à  $10^{-10}$ , l'aliquot prélevé sur le leaching du produit de fusion est repris et il suit le protocole pour un mesurage par SMA. Dans ce cas, le résultat est émis en 18 jours.

Plusieurs études appliquées ont été menées par mesurage de  $^{129}\text{I}$  par spectrométrie  $\gamma$ -X directe :

- **L'étude des pertes de  $^{129}\text{I}$  lors de la calcination progressive d'un échantillon de *Fucus serratus* entre 80 et 1000°C.** Nous avons montré que les pertes deviennent sensibles à partir de 550°C, pour atteindre 50% du  $^{129}\text{I}$  initialement présent dans l'échantillon sec à 750°C. A 1000°C, la fraction restante du  $^{129}\text{I}$  initial est de 10%. Le suivi de l'iode stable lors de cette calcination montre que les pertes évoluent de la même manière et que le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  restait inchangé, ne mettant en évidence aucun fractionnement isotopique.

- **L'étude des variations interspécifiques de l'activité en  $^{129}\text{I}$  dans différentes espèces d'algues marines.** Cette étude nous a permis de vérifier que les facteurs de concentrations de l'iode par les algues à partir de l'eau de mer étaient conformes aux valeurs citées dans la littérature et à proposer une méthode simple d'estimation des activités en  $^{129}\text{I}$  dans l'eau de mer. Cette méthode permettrait d'estimer des activités volumiques de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{Bq.l}^{-1}$  d'eau de mer grâce au mesurage des activités en  $^{129}\text{I}$  dans un *Fucus serratus* et calcul rétroactif à l'aide de son facteur de concentration.

- **L'étude cartographique des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  mesurés dans des thyroïdes de bovins de la région Cotentin.** Les rapports isotopiques mesurés en 1999 sur ces thyroïdes sont compris entre de  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$ . Les échantillons présentant les rapports isotopiques les plus forts proviennent d'animaux élevés à Digulleville, situé dans la direction des vents dominants dispersant les rejets d'effluents gazeux de l'usine de La Hague.

- **L'étude cartographique des rapports  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dans des échantillons végétaux collectés à proximité du centre de retraitement de Marcoule.** Cette étude a mis en évidence des rapports isotopiques témoignant des activités rémanentes en  $^{129}\text{I}$  dues à la dispersion des rejets d'effluents gazeux émis par le centre de Marcoule actuellement en cours de fermeture.

*Ces études ont montré le marquage de l'environnement proche et plus lointain des installations nucléaires de retraitement du combustible irradié françaises. La spectrométrie  $\gamma$ -X directe avec correction d'auto-atténuation s'est révélée être un outil performant pour réaliser ce genre d'études de type radioécologique et l'utilisation du protocole de mesurage mis au point au LMRE est recommandé pour les unités de surveillance de ces centres.*



# **ANNEXE 1**

## ANNEXE 1.1.

---

### PROTOCOLE DU PRELEVEMENT ET DU CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON DE REFERENCE

---

#### A. Prélèvements

- A.1 - Prélever les algues sur une ligne perpendiculaire à la plage.
- A.2 - Rincer dans l'eau de mer. Oter les coquillages et tous les organismes fixés.
- A.3 - Fixer un bac ajouré sur un bac plein.
- A.4 - Mettre les algues nettoyées dans les bacs.
- A.5 - Quand un bac est plein, le recouvrir d'un papier aluminium.
- A.6 - Stocker au frais et à l'abri de la lumière. Laisser égoutter.
- A.7 - Vider l'eau égouttée de temps en temps pour que les algues du bas du bac ne trempent pas.

#### B. Séchage-Broyage

- B.1 - Tarer un plateau d'étuve. Imprimer son poids.
- B.2 - Etaler sur le plateau les algues égouttées. Peser, imprimer leur poids.
- B.3 - Mettre dans l'étuve à une température allant de 60° à 80°C pendant au moins 24h.
- B.4 - Sortir le plateau de l'étuve, le peser, imprimer son poids.
- B.5 - Mettre à nouveau le plateau à l'étuve pendant 2 heures.
- B.6 - Sortir le plateau, le peser, imprimer son poids.
- B.7 - Répéter l'opération autant de fois qu'il est nécessaire jusqu'à ce que le poids soit stabilisé.
- B.8 - Stocker les algues séchées dans de grands sacs étanches. Peser chaque sac.
- B.9 - Broyer grossièrement les algues séchées au bol blender. Stocker dans des sachets plastiques.
- B.10 - Broyer l'échantillon avec le broyeur ultra-centrifuge ZM 100 Retsch.
- B.11 - Homogénéiser l'échantillon par mélange.
- B.12 - Subdiviser la totalité de l'échantillon en fraction de 200g à l'aide d'un répartiteur automatique PT1000 Retsch.
- B.13 - Conditionnés les fractions dans des sachets étanches à fermeture hermétique.
- B.14 - Stocker dans un endroit frais et sec à l'abri de la lumière.

**Annexe A : Modèle de fiche standard de prélèvement pour les organismes marins benthiques ou pélagiques**

Laboratoire	Campagne	Date	Lieu	Station N°
				Prélèvement N°

Type de prélèvement :	Engin codé et N°
-----------------------	------------------

**Prélèvement benthique**  
Description du lieu de travail (étage littoral, mode, type de substrat, etc...)

Observations (Etat de la mer, précision géographique particulière, etc...)

Nature du fond : Profondeur :

**Prélèvement pélagique**  
Description du prélèvement : Profondeur :

Engin à la mer	h min	Sonde		Position	latitude =
					longitude =
Début du fond	h min	Filet		Position	latitude =
					longitude =
Début remontée	h min	Filet			
Arrivée surface	h min	Volume filtré		Position	latitude =
					longitude =
Lest	kg	Largeur	oui non		

Observations particulières

Incidents

Nom du préleveur : Visa	Nom du vérificateur : Visa
----------------------------	-------------------------------

## ANNEXE 1.2

---

### PROTOCOLE DE MESURE DE L'IODE STABLE PAR COMBUSTION ENFIOLE DE SCHÖNIGER ASSOCIEE A UNE MESURE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

---

#### A. Préparation de la gamme étalon

- A.1 - Peser environ exactement 0.6575g de KI.
- A.2 - Les diluer dans une fiole de 250 ml -SM1-
- A.3 - Prendre 2.5ml de SM1 diluer dans 250 -D1-
- A.4 - Prendre 1ml de D1 compléter à 100ml.-S1 200ppb-
- A.5 - Prendre 25ml de S1 compléter à 50ml -S2 100ppb-
- A.6 - Prendre 12.5ml de S1 compléter à 50ml -S3 50 ppb-
- A.7 - Prendre 5ml de S1 compléter à 50ml -S4 20 ppb-
- A.8 - Prendre 2.5ml de S1 compléter à 50ml -S5 10ppb-
- A.9 - Prendre 1.25ml de S1 compléter à 50ml -S6 5ppb-
- A.10 - Prendre 0.5ml de S1 compléter à 50ml -S7 2ppb-
- A.11 - Prendre 0.25ml de S1 compléter à 50ml -S8 1ppb-
- A.12 - Prendre 0.25ml de S1 compléter à 100ml -S9 0,5ppb-

#### B. Combustion en fiole de Schöniger

- B.1 - Faire sécher un aliquot de l'échantillon séché-broyé à l'étuve pendant une nuit
- B.2 - Prédécouper un morceau de terphène
- B.3 - Thermocoller le terphène afin d'en faire un sachet (5mm\*2cm)
- B.4 - Tarer un bécher 10ml avec le sachet terphène
- B.5 - Remplir le sachet terphène avec une prise d'essai comprise entre 20 et 30 mg d'échantillon séché
- B.6 - Peser immédiatement
- B.7 - Préparer une solution d'hydrate d'hydrazine 1%
- B.8 - Prélever 10ml d'hydrate d'hydrazine 1% et les introduire dans une fiole de Schöniger
- B.9 - Fermer la fiole de Schöniger
- B.10 - Découper une bande de papier filtre sans cendre
- B.11 - Déposer le sachet de terphène dans la bande de papier filtre pliée
- B.12 - Déposer le tout dans le panier de platine et le suspendre à un bouchon de fiole
- B.13 - Suspendre le bouchon à un portoir
- B.14 - Remplir la fiole de Schöniger d'oxygène (à partir d'une bouteille ou d'un circuit)
- B.15 - Boucher la fiole
- B.16 - A l'aide d'un briquet allumer la bande de papier filtre
- B.17 - Oter le bouchon de la fiole et disposer immédiatement le bouchon muni du panier de platine sur la fiole.
- B.18 - Remplir la jupe de la fiole d'eau distillée pour faire joint
- B.19 - Attendre que la combustion se termine en tenant le bouchon
- B.20 - Agiter la fiole quelques secondes
- B.21 - Laisser reposer au moins une heure
- B.22 - Oter le bouchon en laissant l'eau qui faisait joint tomber dans l'hydrate d'hydrazine
- B.23 - Transférer la solution dans une fiole jaugée tarée

**B.24** - Rincer la fiole de Schöniger à l'eau distillée et récupérer l'eau de rinçage dans la fiole jaugée

**B.25** - Compléter la fiole jaugée au trait et peser

**B.26** - Stocker les solutions non diluées dans des capsules ambrées

### **C. Mise en route du système Dionex DX 500 pour la mesure des iodures**

**C.1** - Préparer 2 litres d'acide nitrique 15mM. En remplir un des containers d'éluant

**C.2** - Purger et effectuer un prime en s'assurant qu'il n'y a plus de bulle dans le circuit

**C.3** - Mettre l'éluant en circulation à un débit de  $1,5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant au moins deux heures

**C.4** - Attendre que le signal soit stabilisé

**C.5** - Remplir les 3 caps de 5ml avec de la solution S2

**C.6** - Activer sur le passeur automatique la fonction "3 injection/sample"

**C.7** - Remplir une capsule 5ml d'eau. La mettre à la suite des trois autres sur une cassette du passeur

**C.8** - Sélectionner la méthode et passer ces douze runs en automatique

**C.9** - Après acquisition, vérifier que le pic correspondant à l'iode ( $9 < t_r < 10\text{min}$ ) s'est stabilisé à une hauteur constante

## ANNEXE 1.3

---

### PROTOCOLE DE MISE EN SOLUTION ET EXTRACTION SELECTIVE DE L'IODE TRONC COMMUN

---

#### A. Fusion alcaline

- A.1 - Tarer un creuset. Imprimer son poids.
- A.2 - Ajouter de 50 à 100g d'échantillon dans le creuset. Peser.
- A.3 - Mettre à l'étuve entre 60 et 80°C toute la nuit. Peser.
- A.4 - Ajouter de 100 à 200ml de soude 5M (en ml, 2 fois le poids de poudre en g) et 3g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .
- A.5 - Ajout d'un traceur
- A.6 - Remuer la solution à l'aide d'une tige de verre pour la rendre homogène. Chauffer sur bain de sable pour homogénéisation complète et évaporation pour éviter les débordements par la suite
- A.7 - Mettre le creuset dans le four.
- A.8 - Faire chauffer l'échantillon selon le cycle de chauffage prévu (montée par paliers jusqu'à 550°C) maintenir à 550°C pendant 4 heures.
- A.9 - Laisser refroidir.
- A.10 - Broyer le résidu de fusion au pilon.

#### B. Extraction liquide/liquide

- B.1 - Récupérer l'échantillon broyé dans un bécher.
- B.2 - Ajouter 400 ml d'eau distillée.
- B.3 - Ajouter 3g environ de sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).
- B.4 - Mettre sous agitation pendant au moins 30min.
- B.5 - Filtrer la solution sur büchner à l'aide d'une pompe à vide.
- B.6 - Récupérer le filtrat dans la fiole à vide et jeter le "gâteau".
- B.7 - Ajouter au filtrat 200ml de toluène.
- B.8 - Mettre sous agitation modérée.
- B.9 - Plonger une électrode pH dans la solution.
- B.10 - Remplir une burette avec de l'acide nitrique concentré (67%).
- B.11 - Ajuster le pH entre 1,6 et 1,9 en faisant couler l'acide goutte à goutte.  
*Remarque : il est possible que lors de l'acidification un précipité blanc gélatineux de silice apparaisse aux alentours de pH 10. Le séparer en fin d'acidification par centrifugation. Récupérer le surnageant et vérifier le pH.*
- B.12 - Ajouter 1g de  $\text{NaNO}_2$ . La phase aqueuse vire au orange. Mettre sous forte agitation. La phase organique se colore en fuschia.
- B.13 - Transférer le mélange dans une ampoule à décanter.
- B.14 - Agiter. Dégazer. Répéter l'opération jusqu'à ce que ça ne dégaze plus.
- B.15 - Laisser décanter.
- B.16 - Quand les deux phases sont correctement séparées, oter la phase aqueuse. Conserver la phase organique.
- B.17 - Rincer la phase organique avec de l'eau distillée.
- B.18 - Oter le phase aqueuse. Conserver la phase organique.

## ANNEXE 1.4

---

### PROTOCOLE RADIOCHIMIQUE D'EXTRACTION DE L'IODE DES MATRICES ENVIRONNEMENTALES POUR LA MESURE PAR RNAA

---

#### A. Fusion alcaline

#### B. Extraction liquide/liquide

##### TRONC COMMUN B.1 – B.18

**B.19** - Ajouter dans la phase organique 10ml d'hypochlorite de sodium et 10 ml

**B.20** - Agiter. Laisser décanter. Garder la phase aqueuse

**B.21** - Rincer la phase organique avec 10ml d'eau

**B.22** - Réunir les deux phases aqueuses

#### C. Précipitation

**C.1** - Chauffer doucement cette solution pour éliminer le toluène résiduel. Laisser refroidir.

**C.2** - Fixer le pH entre 1 et 2 avec de l'acide nitrique concentré.

**C.3** - Ajouter 4 ml de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) à 4%. Agiter.

**C.4** - Filtrer sur filtre Whatman n°42 sans cendre. Rincer le précipité avec 10ml d'acide nitrique 5% puis avec 10ml d'eau.

**C.5** - Conditionner le précipité dans un sachet de terphène.

#### D. Radiochimie post-irradiation

**D.1** - Mettre l'iodate irradié dans un bécher de 10ml.

**D.2** - Ajouter 1ml de soude 10N et 10ml de métabisulfite de sodium 2% (2g dans 100ml d'eau)

**D.3** - Chauffer jusqu'à dissolution. Laisser refroidir.

**D.4** - Transférer dans une ampoule à décanter et rincer le bécher avec un peu d'eau.

**D.5** - Ajouter 1 ml de bromure de sodium 0,1% (0,1g dans 100ml), 10ml de toluène et 10 ml de  $NaNO_2$  à 4% (4g dans 100ml).

**D.6** - Ajouter de l'acide nitrique concentré jusqu'à ce que la valeur du pH soit fixée à 1.

**D.7** - Agiter et laisser décanter.

**D.8** - Séparer les deux phases. Rincer la phase aqueuse avec du toluène.

**D.9** - Réunir les deux phases organiques.

**D.10** - Rincer avec de l'acide nitrique 10%. Eliminer la phase aqueuse.

**D.11** - A la phase organique, ajouter 10ml de méta bisulfite de sodium à 2%.

**D.12** - Agiter. Laisser décanter. Séparer. Garder la phase aqueuse et rincer la phase organique avec de l'acide nitrique à 10%.

**D.13** - Réunir les phases aqueuses. Eliminer la phase organique.

**D.14** - Ajouter 10ml de toluène et 10 ml de  $NaNO_2$  4%.

**D.15** - Agiter. Laisser décanter. Garder la phase aqueuse et rincer la phase organique avec de l'acide nitrique 10%.

**D.16** - Recommencer les étapes D.11 à D.13.

## **E. Précipitation**

- E.1** - Porter à ébullition la phase aqueuse durant quelques minutes pour éliminer l'anhydride sulfureux et les quelques gouttes de toluène qui pourraient rester.
- E.2** - Ajouter (à chaud) 2ml de nitrate d'argent à 2%.
- E.3** - Agiter pendant 5 minutes sans faire bouillir.
- E.4** - Laisser refroidir.
- E.5** - Tarer un filtre GF/A sans cendre.
- E.6** - Filtrer le précipité sur le filtre. Laver le précipité avec 10ml d'acide nitrique 5% puis 10ml d'eau et enfin 5ml d'alcool.
- E.7** - Etuver à 110°C pendant 20 minutes.
- E.8** - Peser le filtre.



---

**PROTOCOLE RADIOCHIMIQUE D'EXTRACTION DE  
L'IODE DES MATRICES ENVIRONNEMENTALES  
POUR LA MESURE PAR SMA**

---

**A. Fusion alcaline****B. Extraction liquide/liquide****TRONC COMMUN B.1 – B.6****B.6.1** - Prélever une aliquote du filtrat**B.6.2** - Mesurer la concentration en iode stable**B.6.3** - Préparer une solution de KI 0,127g/g**B.6.4** - Calculer le volume de solution de KI à ajouter selon :

$$V_{ent} = \left( \frac{R_{réel}}{R_{SMA}} - 1 \right) \times \left( \frac{I_{sol} \times V_{sol}}{I_{ent}} \right)$$

avec  $R_{réel}/R_{SMA}$  le facteur de dilution choisi $I_{sol}$  et  $I_{ent}$  les concentrations en iode stable respectivement de la solution de leaching et de celle de KI $V_{sol}$  et  $V_{ent}$  les volumes des solutions de leaching et de KI**B.6.5** - Peser un flacon vide**B.6.6** - Prélever une aliquote du filtrat**B.6.7** - Peser le flacon avec l'aliquote de filtrat**B.6.8** - Ajouter la quantité d'entraîneur nécessaire à la dilution**B.6.9** - Peser le flacon**B.6.10** - Transférer la solution dans un bécher en rinçant bien le flacon**B.6.11** - Ajouter 400ml d'eau distillée**TRONC COMMUN B7 – B18****C. Précipitation****C.1** - Préparer 20ml de soude 0,1M additionnée de 0,5g de sulfate de sodium**C.2** - Introduire cette solution dans l'ampoule à décanter**C.3** - Agiter jusqu'à décoloration complète du toluène.**C.4** - Récupérer la phase aqueuse**C.5** - Rincer la phase organique par 10ml d'eau. Eliminer la phase organique**C.6** - Regrouper les phases aqueuses dans un bécher**C.7** - Acidifier la solution jusqu'à décoloration complète (pH#3,5)**C.8** - Ajouter quelques ml d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> 0,1M**C.9** - Laisser au repos une nuit à l'abri de la lumière**C.10** - Déposer le précipité sur un filtre**C.11** - Laver le précipité à l'eau distillée**C.12** - Mettre au dessiccateur à l'abri de la lumière

## **ANNEXE 1.6**

---

### **PROTOCOLE D'OUVERTURE ET DE DILUTIONS DE SOLUTIONS ETALONS RADIOACTIVES**

---

**Les protocoles suivis correspondent aux procédures incluses dans le Manuel d'Assurance Qualité du LMRE-Orsay :**

**Mode opératoire MO4010.4.1.** Ouverture d'une source scellée contenant une source radioactive.

**Protocole LMRE PT10.4.2.** Gestion des solutions liquides radioactives du LMRE.

# **ANNEXE 2**



国家技术监督局批准  
GBW 07401—GBW 07408

# 标准物质证书

(数据)

土壤成份分析标准物质

编 号

定值日期 1986年

地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所

中国 廊坊

# 土壤成份分析标准物质标准值 (1990)

## CERTIFIED VALUES (1990) OF SOIL REFERENCE MATERIALS

μg/g	GBW07401 (GSS-1)	GBW07402 (GSS-2)	GBW07403 (GSS-3)	GBW07404 (GSS-4)	GBW07405 (GSS-5)	GBW07406 (GSS-6)	GBW07407 (GSS-7)	GBW07408 (GSS-8)
Ag	0.35±0.03	0.054±0.004	0.091±0.004	0.070±0.006	4.4±0.3	0.20±0.01	0.057±0.006	0.060±0.006
As	33.5±1.7	13.7±0.6	4.4±0.3	58±3	412±8	220±7	418±0.6	12.7±0.5
Au	(0.55)	(1.7)	(1.7)	(15.5)	260±4	(9.0)	(0.8)	(1.4)
B	50±2	36±2	23±2	97±6	53±3	57±3	(10.5)	54±2
Ba	590±15	930±24	1210±30	213±10	296±12	118±6	180±12	480±11
Be	2.5±0.2	1.8±0.1	1.4±0.1	1.85±0.17	2.0±0.2	4.4±0.3	2.8±0.3	1.9±0.1
Bi	1.17±0.06	0.38±0.02	0.17±0.02	1.04±0.07	41±2	49±3	0.20±0.03	0.30±0.02
Br	2.9±0.3	4.5±0.4	4.3±0.5	4.0±0.7	(1.8)	(7.2)	5.2±0.8	2.6
Cd	4.3±0.2	0.071±0.009	0.059±0.009	0.35±0.03	0.45±0.04	0.13±0.02	0.080±0.014	0.13±0.02
Ce	70±2	402±10	39±2	136±6	91±6	66±3	98±6	66±4
Cl	(78)	(63)	(57)	(36)	(78)	98±11	100±8	(68)
Co	14.2±0.4	8.7±0.3	5.5±0.2	22.3±0.6	12.3±0.5	7.6±0.4	97±2	12.7±0.4
Cr	62±2	47±2	32±2	370±6	118±3	75±2	410±9	68±2
Cs	9.0±0.4	4.9±0.3	3.2±0.3	21.4±0.7	15.0±0.6	10.8±0.3	2.7±0.5	7.5±0.5
Cu	21±0.6	16.3±0.4	11.4±0.4	40.5±0.1	144±3	390±6	97±2	24.3±0.5
Dy	4.6±0.2	4.4±0.2	2.6±0.1	6.6±0.3	3.7±0.3	3.3±0.2	6.6±0.4	4.8±0.2
Er	2.0±0.1	2.1±0.2	1.5±0.2	4.5±0.4	2.4±0.2	2.2±0.2	2.7±0.3	2.8±0.1
Eu	1.6±0.1	3.0±0.1	0.72±0.02	0.85±0.05	0.82±0.03	0.66±0.03	3.4±0.1	1.2±0.1
F	506±19	0.224±0.007%	246±15	540±15	603±17	906±27	321±17	577±14
Ga	19.3±0.8	12±0.5	13.7±0.6	30.6±2.0	31.7±2.1	29.5±1.8	39.3±2.9	14.8±0.7
Gd	4.6±0.2	7.8±0.4	2.9±0.2	4.7±0.3	3.5±0.2	3.4±0.2	9.6±0.6	5.4±0.3
Ce	1.34±0.12	1.2±0.1	1.17±0.13	1.91±0.19	2.6±0.2	3.2±0.3	1.6±0.2	1.27±0.13
Hf	6.8±0.5	5.8±0.5	6.8±0.5	14±1	8.1±1.0	7.5±0.5	7.7±0.2	7.0±0.5
Hg	32±3	15±2	60±3	590±34	294±19	72±5	61±4	16.6±1.7
Ho	0.87±0.04	0.93±0.08	0.53±0.04	1.46±0.07	0.80±0.10	0.69±0.04	1.1±0.1	0.97±0.05
I	1.9±0.2	1.8±0.2	(1.3)	9.4±0.7	3.8±0.5	19.4±0.6	19.3±1.1	1.6±0.3
In	0.081±0.011	0.091±0.019	0.031±0.005	0.12±0.02	4.1±0.4	0.84±0.12	0.10±0.02	(0.043)
La	34±1	164±5	21±1	53±2	35.7±1.8	30±1	46±3	35.5±1.4
Li	35.3±0.6	22±1	18.4±0.5	55.4±1.0	56±1	36±1	19.5±0.5	35.2±0.7
Lu	0.41±0.03	0.32±0.03	0.29±0.02	0.75±0.04	0.42±0.03	0.42±0.03	0.35±0.03	0.43±0.03
Mn	1760±24	510±6	304±5	1420±30	1360±28	1450±32	1780±44	650±9
Mo	1.4±0.1	0.98±0.06	0.30±0.04	2.6±0.1	1.6±0.2	18±1	2.9±0.2	1.16±0.05
N	1870±40	630±30	640±30	1000±35	610±20	740±30	660±35	370±30
Nb	16.6±0.7	27±1	9.3±0.7	37.6±1.4	22.6±1.0	26.8±1.0	64±3	15±1
Nd	90±5	210±10	18.4±1.1	27.3±1.4	24±1	21±2	65±3	33±1

Ni	20.4±0.6	19.4±0.5	12.2±0.4	64.2±1.7	40±1	53±1	276±6	31.5±0.7
P	735±13	446±11	320±9	695±13	390±17	303±15	1150±19	775±12
Pb	98±3	20.2±1.0	26±2	58.5±2.1	552±14	314±6	13.6±1.2	21±1
Pr	7.5±0.3	57±3	4.8±0.2	8.4±1.1	7.0±0.8	5.8±0.4	11±1	8.3±0.5
Rb	140±3	88±2	85±2	75±2	117±3	237±4	15.8±1.3	96±2
S	310±60	210±30	120±10	180±30	410±40	260±30	250±20	120±30
Sb	0.87±0.12	1.3±0.1	0.45±0.06	6.3±0.6	35.4±2.4	60±3	0.42±0.05	1.04±0.12
Sc	11.2±0.3	10.7±0.3	5.0±0.2	20.2±0.7	17.2±0.6	15.5±0.5	28±1	11.7±0.4
Se	0.14±0.02	0.16±0.02	0.094±0.023	0.64±0.10	1.56±0.12	1.34±0.12	0.32±0.05	0.12±0.02
Sm	5.2±0.2	18±1	3.3±0.14	4.4±0.2	4.0±0.3	3.8±0.3	10.3±0.2	5.9±0.3
Sn	6.1±0.4	3.0±0.2	2.5±0.2	5.7±0.5	17.7±1.5	72±4	3.6±0.7	2.8±0.3
Sr	155±3	187±4	380±8	77±3	41.5±1.9	39±2	26±2	236±6
Ta	1.4±0.1	(0.8)	(0.8)	3.1±0.2	1.8±0.2	5.3±0.4	3.9±0.4	1.05±0.16
Tb	0.75±0.04	0.97±0.2	0.49±0.04	0.91±0.06	0.69±0.08	0.61±0.05	1.3±0.1	0.89±0.05
Te	(0.051)	(0.035)	0.040±0.009	(0.15)	(4.0)	(0.42)	(0.42)	0.046±0.008
Th	11.6±0.4	16.6±0.4	6.0±0.3	27.3±0.8	22.7±0.8	23±1	9.1±0.4	11.8±0.4
Ti %	0.483±0.007	0.271±0.003	0.221±0.004	1.080±0.014	0.629±0.009	0.439±0.005	2.020±0.023	0.380±0.005
Tl	1.0±0.1	0.62±0.13	(0.48)	0.94±0.16	1.6±0.2	2.4±0.3	(0.21)	0.59±0.08
Tm	0.42±0.04	0.42±0.07	0.28±0.03	0.70±0.06	0.41±0.03	0.40±0.04	0.42±0.03	0.46±0.04
Tu	3.3±0.3	1.45±0.18	1.26±0.18	6.7±0.5	6.5±0.5	6.7±0.5	2.2±0.2	2.7±0.2
V	86±2	62±2	36.5±1.1	247±6	166±4	130±3	245±8	81.4±1.8
W	3.1±0.2	1.08±0.12	0.95±0.11	6.2±0.2	33.5±1.1	89.5±3.4	1.23±0.13	1.7±0.16
Y	25±1	21.7±0.9	15±1	39±2	21±1	18.8±0.8	26.6±1.7	26±1
Yb	2.66±0.12	1.97±0.11	1.68±0.08	4.8±0.3	2.8±0.2	2.7±0.2	2.4±0.2	2.8±0.1
Zn	680±11	42.3±1.2	31.4±1.1	210±5	494±11	96.6±2.4	142±5	68±2
Zr	245±6	219±8	246±7	500±21	272±8	220±7	318±19	229±6
%	62.60±0.09	73.35±0.11	74.72±0.11	50.95±0.08	52.57±0.10	56.93±0.11	32.69±0.11	58.61±0.08
SiO <sub>2</sub>	14.18±0.08	10.31±0.05	12.24±0.05	23.45±0.11	21.58±0.09	21.23±0.09	29.26±0.20	11.92±0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.19±0.04	3.52±0.03	2.00±0.02	10.30±0.05	12.62±0.02	8.09±0.06	18.76±0.16	4.48±0.02
TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1.27)	(0.56)	(0.48)	(0.41)	(0.22)	(0.57)	(1.05)	1:20
FeO	1.81±0.04	1.04±0.02	0.58±0.016	0.49±0.02	0.61±0.02	0.34±0.02	0.26±0.02	2.38±0.03
MgO	1.72±0.03	2.36±0.02	1.27±0.02	0.26±0.02	(0.095)	0.22±0.01	0.16±0.016	8.27±0.06
CaO	1.66±0.02	1.62±0.02	2.71±0.03	0.11±0.01	0.122±0.009	0.19±0.008	0.074±0.009	1.72±0.02
Na <sub>2</sub> O	2.59±0.02	2.54±0.02	3.04±0.02	1.03±0.03	1.50±0.02	1.70±0.03	0.20±0.01	2.42±0.02
K <sub>2</sub> O	(4.99)	(2.86)	(1.91)	(10.13)	(8.81)	(8.90)	(13.73)	3.28
H <sub>2</sub> O'	(1.13)	(0.97)	(0.13)	(0.12)	(0.096)	(0.084)	(0.11)	(5.97)
CO <sub>2</sub>	(1.80)	(0.49)	(0.50)	(0.62)	(0.32)	(0.806)	(0.64)	(0.31)
Org·C	(8.59)	(4.41)	(2.65)	(10.88)	(9.14)	(10.00)	(14.30)	(9.15)
LOI	100.37	100.42	100.16	100.38	100.29	100.39	100.39	100.57
Σ(Corr)								

说明：括号内的数据为参考值。

Note: Data enclosed in brackets show these individual values are proposed.

# CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

## CERTIFICATE OF ANALYSIS

BCR N° 151      N°. 641				
Trace Elements in a Spiked Skim Milk Powder (higher levels)				
Element	Mass fraction (based on dry mass)		Number of accepted sets of results p	Number of accepted results N
	Certified value	95% confidence interval <sup>(3)</sup>		
Cd	101.0 ng.g <sup>-1</sup> (1)	± 8.0 ng.g <sup>-1</sup>	15	91
Cu	5.23 µg.g <sup>-1</sup> (1)	± 0.08 µg.g <sup>-1</sup>	20	
Fe	50.1 µg.g <sup>-1</sup> (1)	± 1.3 µg.g <sup>-1</sup>	19	
Hg	101 ng.g <sup>-1</sup> (1)	± 10 ng.g <sup>-1</sup>	8	
Pb	2.002 µg.g <sup>-1</sup> (2)	± 0.026 µg.g <sup>-1</sup>	8	
I	5.35 µg.g <sup>-1</sup> (1)	± 0.14 µg.g <sup>-1</sup>		

<sup>(1)</sup> This value is the unweighted mean of p values, each value being the mean of an accepted set of results.  
<sup>(2)</sup> This value is the unweighted mean of N accepted results.  
<sup>(3)</sup> The 95% confidence interval is a measure of the uncertainty and is applicable when the reference material is used for calibration purposes.  
When the reference material is used to assess the performance of a method, the user should refer to the recommendations laid down in the last chapter (instructions for use) of the certification report.

### DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material is a homogeneous powder (particles have passed a sieve with apertures not larger than 60 µm). Additional information is presented in the accompanying report. The RM is available in units of approximately 30g.

### INSTRUCTIONS FOR USE

The portion for analysis should be taken as it is. The moisture content can be determined by drying another portion of the sample at 102 ± 1 °C, as described in Annex III of the Certification Report.

The recommended minimum sample intake is 100 mg.

The material is hygroscopic and must be handled accordingly.

All care must be taken to avoid contamination during opening of the bottle and handling of the material.

The bottle should be stored in a dark and cool place.

## PARTICIPATING LABORATORIES

- An Foras Taluntais, Johnstown Castle Research Centre, Wexford (Ireland)
- Ecter en Kaascontrolestation Friesland, Leeuwarden (The Netherlands)
- Bundesanstalt für Milchforschung; Institut für Chemie und Physik, Kiel (FR Germany)
- Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione CNRS, Pavia (Italy)
- Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten (The Netherlands)
- Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Institut für Angewandte Physik, Neuherberg (FR Germany)
- Institut Fresenius, Taunusstein (FR Germany)
- Institute for Industrial Research and Standards, Dublin (Ireland)
- Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, RUG, Gent (Belgium)
- Istituto Superiore di Sanità, Roma (Italy)
- Joint Research Centre, Ispra (Italy)
- Kernforschungsanlage Jülich, Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Jülich (FR Germany)
- Keuringsdienst van Waren, Groningen (The Netherlands)
- Keuringsdienst van Waren, The Hague (The Netherlands)
- Laboratory of the Government Chemist, London (United Kingdom)
- Milchwirtschaftliche Untersuchungs- und Versuchsanstalt, Kempten (FR Germany)
- Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, London (United Kingdom)
- Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek, Ede (The Netherlands)
- Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, Bilthoven (The Netherlands)
- Rijks-Kwaliteitsinstituut voor Land- en Tuinbouwproducten (RIKILT), Wageningen (The Netherlands)
- Risoe National Laboratory, Roskilde (Denmark)
- Service Central d'Analyse CNRS, Vernaison (France)
- State Laboratory, Dublin (Ireland)
- Statens Forsoegsmejeri, Hilleroed (Denmark)
- Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie, Regensburg (FR Germany)
- Community Bureau of Reference, Brussels (Belgium)

## METHODS USED

A wide range of sample pretreatment techniques was applied as necessary: amongst others, wet digestions with nitric, perchloric or sulphuric acid at atmospheric pressure boiling temperatures or in a pressurised bomb, low temperature ashing, programmed dry ashing, etc.

Methods of final determination were:

- Absorption spectrometry in solutions (vis. light) (Cu, Fe, Pb)
- Catalytic measurements (I)
- Gas chromatography (I)
- Instrumental neutron activation analysis (Fe)  
(Cold vapour, flame or graphite furnace) Atomic Absorption Spectrometry (Cd, Cu, Fe, Hg, Pb)
- Isotope dilution mass spectrometry (Cd, Cu, I, Pb)
- Neutron activation analysis with radiochemical separation (Cu, Hg)
- Plasma emission spectrometry (Cu, Fe)
- Voltammetric techniques (Cd, Cu, I, Pb)
- X-ray fluorescence spectrometry (I)

## LEGAL NOTICE

This document was prepared under the sponsorship of the Commission of the European Communities. Neither the Commission of the European Communities nor any person acting on its behalf makes any warranty or representation, express or implied, that the use of any information material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe privately owned rights; or assumes any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of, any information, material, apparatus, methods or process disclosed in this document.

## NOTE

A detailed technical report on the analysis procedure and the treatment of the analytical data is supplied with each sample.



# National Bureau of Standards

## Certificate of Analysis

### Standard Reference Material 1549

#### Non-Fat Milk Powder

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in calibrating instrumentation and evaluating the reliability of analytical methods for the determination of constituents in milk, milk powders, and other biological matrices.

**Certified Values of Constituents:** The certified concentrations of the constituent elements are shown in Table 1. Certified values are based on results obtained by definitive methods of known accuracy, or alternatively, from concordant results by two or more independent analytical methods.

**Additional Information on Composition:** Noncertified concentrations of additional constituent elements are given for information only in Table 2. Noncertified concentrations of lactose and ascorbic acid were determined by high performance liquid chromatography, and for lactose only, by nuclear magnetic resonance.

#### Notice and Warnings to Users:

**Expiration of Certification:** This certification is invalid after 3 years from the date of shipping. Should it become invalid before then, purchasers will be notified by NBS.

**Stability:** The material should be kept in its original bottle and stored at temperatures between 10-30°C. It should not be exposed to intense sources of radiation. The bottle should be kept tightly closed and stored in a desiccator in the dark.

**Use:** A minimum sample of 500 mg of the dried material (see Instructions for Drying) should be used for any analytical determination to be related to the certified values of this certificate.

Dissolution procedures should be designed to effect complete dissolution, but without losses of volatile elements, such as mercury. Dissolution for these determinations should be carried out in a closed system.

Statistical consultation was provided by K.R. Eberhardt of the Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of E.L. Garner, Chief of the Inorganic Analytical Research Division, and W.E. May, Chief of the Organic Analytical Research Division.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. Alvarez.

Gaithersburg, MD 20899

July 29, 1985

(Revision of Certificates

dated 4-17-84 and

1-14-85)

(over)

Stanley D. Rasberry, Chief  
Office of Standard Reference Materials

**Instructions for Drying:** Samples of this SRM must be dried before weighing according to the following procedure: Dry for 48 hours at 20 to 25 °C in a vacuum oven at a pressure not greater than 30 Pa (0.2 mm Hg).

**Analysts:**

Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards:

- |                      |                   |                       |
|----------------------|-------------------|-----------------------|
| 1. E.S. Beary        | 8. R.R. Greenberg | 15. T.J. Murphy       |
| 2. J.M. Brown-Thomas | 9. W.R. Kelly     | 16. P.J. Paulsen      |
| 3. T.A. Butler       | 10. H.M. Kingston | 17. T.C. Rains        |
| 4. B. Coxon          | 11. W.F. Koch     | 18. T.A. Rush         |
| 5. M.S. Epstein      | 12. G.M. Lambert  | 19. M.E. Watson       |
| 6. J.D. Fassett      | 13. G.J. Lutz     | 20. R.L. Watters, Jr. |
| 7. J.W. Gramlich     | 14. J.R. Moody    | 21. L. Watts          |

**Cooperating Analysts:**

22. R.W. Dabeka, Food Research Division, Health Protection Branch, Tunney's Pasture, Ottawa, Ontario, Canada.  
 23. L. Kosta, A.R. Byrne, M. Dermeij, Institute "Josef Stefan", Ljubljana, Yugoslavia.  
 24. C. Veillon and K. Patterson, Beltsville Human Nutrition Research Center, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, MD.

**Table 1. Certified Concentrations of Constituent Elements**

<u>Element</u>	<u>Concentration, weight, %</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration, weight, %</u>
Calcium <sup>2c, 5a</sup>	1.30 ± 0.05	Potassium <sup>2b, 5a</sup>	1.69 ± 0.03
Chlorine <sup>3, 5a</sup>	1.09 ± .02	Sodium <sup>2c, 5a</sup>	0.497 ± .010
Magnesium <sup>2c, 5a</sup>	0.120 ± .003	Sulfur <sup>3, 4a</sup>	.351 ± .005
Phosphorus <sup>2a, 2c</sup>	1.06 ± .02		
<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>
Cadmium <sup>1b, 5b</sup>	0.0005 ± 0.0002	Lead <sup>1b, 4a</sup>	0.019 ± 0.003
Chromium <sup>4c, 5b</sup>	.0026 ± .0007	Manganese <sup>1b, 2a, 5a</sup>	.26 ± .06
Copper <sup>1b, 2a, 5b</sup>	.7 ± .1	Mercury <sup>1a, 5b</sup>	.0003 ± .0002
Iodine <sup>4a, 6</sup>	3.38 ± .02	Selenium <sup>1d, 4b, 5a, 5b</sup>	.11 ± .01
Iron <sup>4a, 5a</sup>	1.78 ± .10	Zinc <sup>1c, 2c, 4b, 5a</sup>	46.1 ± 2.2

1. Atomic absorption spectrometry

- a. cold vapor
- b. electrothermal
- c. flame
- d. hydride generation

2. Atomic emission spectrometry

- a. dc plasma
- b. flame
- c. inductively coupled plasma

3. Ion chromatography

4. Isotope dilution mass spectrometry

- a. thermal ionization
- b. spark source
- c. electron impact

5. Neutron activation

- a. instrumental
- b. radiochemical

6. Photon Activation

**Notes:** (1.) Analytical values are based on the "dry-weight" of material (see Instructions for Drying).

(2.) Except for Fe, the stated uncertainty includes the union of 95% confidence intervals computed separately for each analytical method. It includes the effects of measurement error, possible effects of known systematic errors, and between-method differences. The uncertainty for Fe is given as a 95% confidence interval for the weighted mean of the mass spectrometric and neutron activation values, and includes an allowance (added linearly) for systematic error in the methods. The weights were chosen to minimize the estimated mean squared error of the weighted mean, as described in "Approximately Linear Models," by J. Sacks and D. Ylvisaker, *Annals of Statistics*, **6**, pp. 1122-1137, 1978.

**Table 2. Noncertified Concentrations of Constituent Elements**

<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>
Aluminum	( 2 )	Molybdenum	( 0.34 )
Antimony	( 0.00027 )	Rubidium	( 11 )
Arsenic	( .0019 )	Silicon	( <50 )
Bromine	( 12 )	Silver	( <0.0003 )
Cobalt	( 0.0041 )	Tin	( <0.02 )
Fluorine	( .20 )		

**Table 3. Noncertified Concentrations of Organic Constituents**

<u>Compound</u>	<u>Number of</u> <u>Determinations</u>	<u>Concentration,<sup>a</sup></u> <u>weight %</u>	<u>Method</u>
Lactose	5	49 ± 3	High Performance Liquid Chromatography
	5	45 ± 2	Proton Nuclear Magnetic Resonance
<u>Compound</u>	<u>Number of</u> <u>Determinations</u>	<u>Concentration,<sup>a</sup></u> <u>µg/g</u>	<u>Methods</u>
Ascorbic Acid	10	53 ± 5	High Performance Liquid Chromatography

<sup>a</sup>Uncertainties represent one standard deviation.