NNT/NL : 0000AIXM0000/000ED000

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenance l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire de Fontenay-aux-Roses le 13 janvier 2023 par

Coralie Carrier

Développement de nouvelles méthodes d'analyse de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement

Discipline
Sciences de l'Environnement

Spécialité
Chimie

École doctorale
ED 251 – Sciences de l'Environnement

Composition du jury

Isabelle BILLARD Directrice de recherche, Université de Grenoble	**Présidente du jury**
Hélène ISNARD Ingénieur – Chercheur HDR, CEA Saclay	**Rapportrice**
Dominique LARIVIERE Professeur, Université Laval, Québec	**Rapporteur**
Maité BUENO Maitre de conférences, Université de Pau	**Examinatrice**
Bruno HAMELIN Professeur, Université Aix-Marseille	**Examinateur**
Denis MARO Ingénieur – Chercheur, IRSN Cherbourg-Octeville	**Directeur de thèse**
Lucilla BENEDETTI Directrice de recherche, Université Aix-Marseille	**Co-directrice de thèse**
Azza HABIBI Ingénieur-Chercheur, IRSN Le Vésinet	**Encadrante de thèse**

INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Il n’est pas d’obstacle que la persévérance
et le courage ne surmontent.
Jean-Louis Moré

La réussite c’est 10 % de talent
et 90 % de travail.
Thierry Potignon

Affidavit

Je soussigné, Coralie Carrier, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Denis Maro et Lucilla Benedetti, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme examinateur.

Fait à Le Vésinet, le 19 octobre 2022

Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste de publications et participation aux conférences

1) Liste des publications réalisées dans le cadre du projet de thèse :

   1. **Carrier. C**, Habibi. A. Agarande. M, Augeray. C, Bourlès. D, Maro .D and Benedetti.L. Mass-shift mode to quantify low level ^{129}I in environmental samples by ICP-MS/MS. J Anal At Spectrom. 2022;37(6):1309–17

   2. **Carrier. C**, Habibi. A., Agarande. M, Augeray. C, Maro. D and Benedetti. L. Determination of ^{129}I in complex samples by ICP-MS/MS – En correction - Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry

2) Participation aux conférences et écoles d'été au cours de la période de thèse :

   Congrès internationaux

   1. **Carrier. C,** Habibi. A, Augeray. C, Hebert. D, Maro. D, Benedetti. L, "Development of new low-level method for the analysis of iodine 129 and the isotopic ratio $^{129}I/^{127}I$ determination", RRMC 2022, 65th Annual Radiobioassay and Radiochemical Measurements Conference, Atlanta, Etats-Unis, 31 octobre – 4 novembre 2022 – communication orale

   2. **Carrier. C,** Habibi. A, Augeray. C, Hebert. D, Maro. D, Benedetti. L, "Development of new low-level method for the analysis of iodine 129 and the isotopic ratio $^{129}I/^{127}I$ determination", RadChem 2022, 19th Radiochemical Conference, Marianske Lazne, République Tchèque, 15 – 20 mai 2022 – communication orale

   3. **Carrier. C,** Habibi. A, Augeray. C, Hebert. D, Maro. D, Benedetti. L., "Development of new low-level iodine 129 analysis method applied to the understanding of iodine's transfer mechanisms in the environment", ENVIRA 2021, 6th International Conference on Environmental Radioactivity, E-congress, 6 – 10 décembre 2021– communication orale

   Congrès nationaux

   1. **Carrier. C,** Habibi. A, Augeray. C, Hebert. D, Maro. D, Benedetti. L. « Quantification de l'iode 129 et du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ par ICP-MS triple quadripolaire », SPECTRATOM 2022, Pau, France, 10 – 13 mai 2022 – communication orale

   2. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Benedetti. L. « Développement de nouvelles méthodes d'analyse de la concentration de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la

compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement », Journées des thèses de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), La Colle-sur-Loup, France, 28 – 31 mars 2022 – communication orale

3. **Carrier. C,** Habibi. A, Hebert. D, Maro. D, Bourlès. D. « Développement de nouvelles méthodes d'analyse de la concentration de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement », 28ème congrès des doctorants, ED251, congrès en ligne, 14 et 15 avril 2021 – poster

4. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Bourlès. D. « Développement de nouvelles méthodes d'analyse de la concentration de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement », Journées des thèses de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), E-event, 30 mars – 1er avril 2021 – communication orale

Séminaires

1. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Benedetti. L. « Mesure de ^{129}I et du rapport isotopique ^{129}I/^{127}I par ICP-MS/MS en mode mass-shift », Commission d'ETAblissement des Méthodes d'Analyse (CETAMA), Réunion GT 12, CEA Marcoule France, 5 avril 2022– communication orale

2. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Benedetti. L. « Mesure de ^{129}I et du rapport isotopique ^{129}I/^{127}I par ICP-MS/MS en mode mass-shift », Réseau METRologie Irsn Collaborative (METRIC) – Sous-groupe ICP-MS, E-Event, 10 mars 2022 – communication orale

3. **Carrier. C,** Habibi. A, Augeray. C, Hebert. D, Maro. D, Benedetti. L. « Development of new low-level iodine 129 analysis methods applied to the understanding of iodine's transfer mechanisms in the environment», Commission d'ETAblissement des Méthodes d'Analyse, 60 ans de la CETAMA, Nîmes, France, 19 – 21 octobre 2021– poster

4. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Bourlès. D. « Mesure de ^{129}I et du rapport isotopique ^{129}I/^{127}I par ICP-MS/MS », Réseau METRologie Irsn Collaborative (METRIC) – Sous-groupe ICP-MS, E-Event, 16 mars 2021 – communication orale

5. **Carrier. C,** Habibi. A, Maro. D, Bourlès. D. « Développement de nouvelles méthodes d'analyse de la concentration de l'iode 129 à bas niveau appliquées à la compréhension des mécanismes de transfert de l'iode dans l'environnement », Réseau METRologie Irsn Collaborative (METRIC), E-Event, 8 décembre 2020 – communication orale

Résumé

^{129}I est rejeté de façon chronique et contrôlée par les usines de retraitement du combustible usé, notamment l'usine Orano La Hague, dans l'environnement marin et dans l'atmosphère. Il peut être réémis du compartiment marin vers le littoral par émission de gaz ou d'aérosol. L'objectif de cette thèse est donc de développer une nouvelle méthode d'analyse de l'iode 129 dans le but d'évaluer la réémission de l'iode du compartiment marin vers le littoral par émission de gaz ou d'aérosol au regard des rejets atmosphériques directs.

Pour cela, deux préleveurs automatiques ont été installés sur la Plateforme Technique IRSN La Hague sous les vents dominants de l'usine de retraitement du combustible usé. Ils sont tous les deux reliés à un compteur proportionnel afin de mesurer ^{85}Kr en temps réel. Cet isotope est rejeté en même temps que ^{129}I par l'usine Orano La Hague, il peut donc servir de traceur. Les préleveurs automatiques sont composés de filtres pour piéger les aérosols, et de charbons pour piéger l'iode gazeux. Ils ont été sélectionnés après différents essais afin d'être compatibles avec la méthode d'analyse.

Les difficultés lors de l'analyse de l'iode sont dues à son extrême volatilité et ses multiples degrés d'oxydation.

L'extraction de l'iode de sa matrice par minéralisation acide a été développée et optimisée grâce à un plan d'expérience. Celle-ci est suivie par une purification par extraction en phase solide, développée et adaptée à une mesure directe par ICP-MS.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'iode pouvant induire des interférences non-spectrales comme les effets mémoires ou matrices, un milieu optimal de mesure a été développé pour s'en affranchir. De plus, l'ICP-MS pouvant présenter des interférents spectraux, l'interférence isobarique due au $^{129}Xe^{+}$, présent comme impureté dans l'argon, a été éliminée grâce à un gaz de collision/réaction.

La nouvelle méthode mise en place permet donc la mesure de l'iode 129 en direct ou après un traitement chimique. La limite de détection a été estimée à 11 $mBq.L^{-1}$ pour une mesure directe et à 2 mBq après traitement chimique, ce qui est 10 fois inférieur aux méthodes actuelles.

Mots clés : iode, environnement, spectrométrie de masse, radiochimie, transfert

Abstract

^{129}I is chronically released from spent fuel reprocessing plants in the marine environment, e.g. Orano La Hague, and in the atmosphere. It can be re-emitted from the marine compartment to the land by gas or aerosol emission. The objective of this PhD is the development of a new analysis method of iodine 129 in order to evaluate the re-emission of iodine from the marine compartment to the land by gas or aerosol emission.

For this purpose, two automatic samplers have been installed on the IRSN La Hague Technical Platform. Both are connected to a proportional counter to monitor ^{85}Kr activities. ^{129}I and ^{85}Kr are simultaneously released by the Orano La Hague reprocessing plant, so it can be used as a tracer. Automatic samplers are composed of filters to trap aerosols, and charcoals to trap gaseous iodine. They were selected after various tests in order to be compatible with the analysis method.

The difficulty for the iodine analysis is due to its extreme volatility and its multiple degrees of oxidation.

The extraction of iodine from its matrix by acid digestion was developed and optimized through a design of experiment. This is followed by a purification by solid phase extraction, developed and adapted to a direct measurement by ICP-MS.

The physico-chemical characteristics of iodine can induce non-spectral interferences such as memory or matrix effects. An optimal measurement medium has been then developed to avoid them. Moreover, as ICP-MS can present spectral interferences, the isobaric interference due to $^{129}Xe^{+}$, present as an impurity in argon, has been eliminated thanks to a collision/reaction gas.

The newly developed method allows the measurement of iodine 129 directly or after a chemical treatment. The detection limit was estimated to be 11 mBq L^{-1} for direct measurement and 2 mBq after chemical treatment, which is 10 times lower than current methods.

Keywords: iodine, environment, mass spectrometry, radiochemistry, transfer

Remerciements

L'aboutissement de ces trois années de thèses a été possible grâce à l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

J'ai réalisé ma thèse au sein de deux services à l'IRSN, le SRTE (Service de Recherche sur les Transferts et les Effets des radionucléides sur les écosystèmes) et le SAME (Service d'Analyse et de Métrologie de l'Environnement) et dans deux laboratoires, le LRC (Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville) et le LERCA (Laboratoire d'Expertise, de Radiochimie et de Chimie Analytique). C'est donc pourquoi je remercie **François Paquet** et **Michelle Agarande** pour m'avoir permis de réaliser ma thèse au sein de leur service, mais également pour leurs conseils. Je remercie également **Rodolphe Gilbin** et **Maxime Morin** qui leur ont succédé pour leur intérêt pour mon sujet et leur implication.

J'adresse mes remerciements à **Fabrice Leprieur**, chef du laboratoire LERCA dans un premier temps, pour m'avoir accordé sa confiance pour intégrer son équipe et pour ses conseils. Mes remerciements vont également à **Céline Augeray**, cheffe du LERCA pendant mes 3 ans de thèse, pour son soutien et les moyens matériels et intellectuels auxquels elle m'a donnée accès.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse du CEREGE, **Didier Bourlès** qui m'a accordé sa confiance et **Lucilla Benedetti** pour sa disponibilité et ses conseils.

Je remercie également **Denis Maro**, chef du LRC, mais surtout mon directeur de thèse à l'IRSN. Merci pour ton accueil, ta confiance et tes précieux conseils. Les discussions scientifiques que nous avons pu avoir pendant ces trois ans ont été enrichissantes et m'ont toujours permis d'avancer dans ma réflexion. Ce fut un vrai plaisir de travailler avec toi.

Bien évidemment, j'adresse un très grand merci à **Azza Habibi**, mon encadrante pendant ces trois années de thèse. Tu m'as accompagné au quotidien avec optimisme et enthousiasme et partagé ton expérience. Tu as toujours pris du temps pour que ma thèse se déroule au mieux, même si ça impliquait d'entendre 10 fois la même présentation ou de réfléchir à mes problématiques pour revenir le matin avec ton fameux « j'ai une idée ». Tu seras toujours pour moi un vrai exemple, que ce soit humainement ou scientifiquement. Je souhaite à tous les thésards d'avoir une tutrice comme toi et je mesure toute la chance que j'ai eu de pouvoir collaborer avec quelqu'un d'aussi généreux, patient, méticuleux et organisé.

Je remercie vivement les membres de mon jury de thèse, **Hélène Isnard** et **Dominic Larivière** qui ont consenti au rôle de rapporteur. Mais également **Maité Bueno**, **Isabelle Billard** et **Bruno Hamelin** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

J'adresse également mes remerciement aux membres du comité de suivi de ma thèse, **Fabien Pointurier**, **Pierre Deschamps** et **Eric Lamaud**, pour leur écoute, leur disponibilité et leurs conseils avisés lors des réunions annuelles.

Je tiens à remercier le LERCA avec qui j'ai passé 3 années eceptionnelles. Je me souviendrai toujours de nos fous rires, des moments passés ensemble, particulièrement notre week-end en normandie, nos pic-nics, ou nos pauses café.

J'adresse mes remerciements à **Hugo Jaegler**, avec qui on a partagé de nombreuses missions avec Azza Habibi et qui a été un vrai soutien au laboratoire. Merci pour tes conseils scientifiques lors de mes répétitions de présentations et pour les relectures de mes posters. Merci également pour ta patience (même quand on parle de collants), pour tes anecdotes et pour ton rôle de goutteur.

Je remercie **Danièle Dias-Varela** pour son aide au quotidien, mais également pour ses petites astuces au laboratoire. Merci également pour ta bonne humeur et ton oreille attentive pour m'entendre me plaindre quand une manip n'a pas fonctionné. Je remercie également **Isabelle Baconet** pour le soutien le soir quand il restait plus que nous et que mes colonnes étaient capricieuses. **Christèle Wampach** et **Roselyne Lecorre** pour leurs conseils scientifiques, mais pas que, et pour leur écoute attententive. Merci également à **Anh-Thi Tran** de m'avoir partagé ses connaissances sur l'analyse de l'iode 129 dans le lait. A **Nathalie Broustet** de m'avoir montré des astuces avec les colonnes et pour ses conseils. Merci à **Marion Sartori** pour m'avoir arrêté ma minéralisation à de nombreuses reprises sur l'heure du déjeuner.
Merci également à **Christine Nguyen,** ma voisine de bureau depuis un an, pour les jolies plantes qui l'ont égayé et sa bonne humeur. Je te remercie également d'être toujours présente pour me proposer ton aide quand je cours sur 3 manips à la fois. Tu as été d'un grand soutien.
Merci à **Chloé Laconici** pour les blagues, ton sourire et tes paroles réconfortantes. Tu n'as pas hésité à m'aider quand tu le pouvais avec les manips et tu m'a toujours encouragée. Merci pour ton amitié.
Mes remerciement vont également à **Fanny Gignac** pour avoir partagé ses connaissances sur la mesure de l'iode 129 par ICP-MS, mais également pour les bons moments passés ensemble lors de son stage.
J'ai eu la chance de pouvoir participer à l'encadrement d'une alternante, **Maryse Azinhou**. Merci à toi pour ta motivation et ta bonne humeur.

Je remercie également l'équipe du LEI pour son aide précieuse, notamment **Eric Cale, Christina Perez Gamarra** et **Thierry Fleury**, mais particulièrement à **Nathan Liebgott** pour m'avoir fourni en étalon.

Merci également au LMN pour tous leurs conseils et leur disponibilité. Merci à **Kévin Galliez** pour ses conseils et son soutien. Je remercie également **Laura Fabianno** et **Nicolas Siscard** et **Emilie Baudat** pour les mesures *toujours urgentes* mais également **Patricia Hennequet** et

Donato D'amico pour ses conseils sur la mesure des filtres. Mais surtout, **Laurent Ferreux** pour sa patience, ses blagues, sa bonne humeur, et son aide précieuse en spectrométrie gamma. Tu as toujours pris du temps pour discuter de mes travaux et je t'en remercie.

La thèse c'est aussi de l'administratif… Pour cela je remercie **Denis Moggio** pour son aide avec les commandes mais également sa bonne humeur et nos discussions lors des pauses.
Merci également à **Gwenaelle Hesry** au début de ma thèse pour son peps, nos discussions et son amitié. Je remercie **Caroline Frerebeau** pour sa sympathie, sa disponibilité et pour toujours trouver une solution aux problèmes qu'elle n'avait encore jamais rencontré.

J'adresse maintenant mes remerciements à l'équipe du LRC qui m'a toujours accueillie avec le sourire. Merci à **Didier Hébert** pour son implication dans ma thèse, tes remarques scientifiques pertinantes et ta disponibilité. Je remercie également **Luc Solier** pour les 50 mesures que tu as effectué en un temps record, mais également pour tes conseils et explications en spectrométrie gamma. Merci aussi à Déo et Hanane pour nos échanges.

La thèse est loins d'un travail solitaire et d'autres laboratoires n'ont pas hésité à m'aider à l'IRSN. C'est le cas du LSE qui m'a toujours conseillé dans la bonne humeur (et les gâteaux). Merci à **Patrice Blaise** qui a pris de son temps pour s'investir dans la fabrication des cartouches avec l'imprimante 3D et qui m'a montré le fonctionnement du logiciel. Merci également à **Magali Beguin Leprieur** pour son aide précieuse concernant les filtres et **Mélanie Heller** pour m'avoir montré comment obtenir des données qui ont été précieuses pour la rédaction de ma thèse.

Plus globalement je remercie le GT Iode de l'IRSN qui m'a permis de présenter mes travaux à plusieurs reprises et grâce à qui j'ai appris de nombreuses choses sur ce sujet.

Enfin, je remercie mes amis pour avoir subi ma présence peu sympathique quand je leur parlais en travaillant ou que je rédigeais dans la voiture, mais plus largement d'être là pour moi. Merci à Carla et Marion pour votre soutien sans faille et vos encouragements, ainsi qu'à mes amis de Marseille.

Le tour vient maintenant à ma famille, merci pour votre amour, que ce soit ma mère, mon père ou ma sœur qui s'est lancée le challenge d'apprendre le titre de ma thèse par cœur ou encore à ma belle-famille. Vous m'avez toujours tous soutenu et je ne vous en remercierai jamais assez.
Merci aussi à ma petite Romy pour avoir égayé mes week-ends de travail.

Ces derniers mots vont maintenant à toi Mayeul, sans qui je ne serai surement pas là aujourd'hui. Tu as toujours cru en moi, toujours soutenu et encouragé à donner le meilleur de moi-même. J'ai toujours pu compter sur ta compréhension et tes paroles réconfortantes. Merci pour ton amour.

Table des matières

Affidavit I
Liste de publications et participation aux conférences III
Résumé V
Abstract VI
Remerciements VII
Table des matières XI
Chapitre I. Introduction 1
Chapitre II. Etat de l'art 7
II.1. L'iode 9
II.1.1 Caractéristiques physico-chimiques 9
II.1.2 Formes de l'iode et stabilité 10
II.2. Présence de l'iode dans l'environnement 11
II.2.1 Eau 13
II.2.2 Atmosphère 14
II.2.3 Sols et sédiments 14
II.2.4 Végétaux 15
II.2.5 Organisme vivant 15
II.3. Isotopes de l'iode 15
II.4. Iode 129 16
II.4.1 Origine naturelle 17
II.4.2 Essais nucléaires atmosphériques 17
II.4.3 Rejets dans l'environnement marin 18
II.4.4 Centre nucléaire pour la production d'électricité (CNPE) 18
II.4.5 Usines de retraitement du combustible usé 18
II.5. Intérêt de mesurer l'iode 129 20
II.5.1 ^{129}I comme traceur océanique 20
II.5.2 ^{129}I comme traceur de ^{131}I en cas d'accident nucléaire 20
II.5.3 Meilleure connaissance des transferts de l'iode 129 dans l'environnement 23
II.5.4 Mesure de ^{129}I dans le cadre de la surveillance radiologique 24
II.6. Prélèvements atmosphériques en vue de l'analyse de l'iode 129 25
II.6.1 Barboteurs 25
II.6.2 Préleveurs automatiques 26
II.6.3 Prélèvement et spéciation 27
II.7. Analyse de l'iode 129 28
II.7.1 Extraction 29
II.7.2 Purification 34
II.7.3 Mesure de l'iode 129 et du rapport isotopique ^{129}I/^{127}I 38

Chapitre III. Stratégie retenue **53**
III.1. Volet environnemental 55
III.2. Volet métrologique 57
III.2 1. Extraction de l'iode 58
III.2 2. Purification de l'iode 58
III.2 3. Mesure 58
Chapitre IV. Technique de traitement de l'iode 129 particulaire et gazeux **61**
IV. 1. Prélèvements 63
IV.1. 1. Piégeage de l'iode particulaire 66
IV.1. 2. Piégeage de l'iode gazeux 67
IV. 2. Traitement chimique 69
IV.2. 1. Etalons 69
IV.2. 2. Minéralisation acide 70
IV.2. 3. Extraction en phase solide 73
IV. 3. Mesure de ^{129}I 76
IV.3. 1. ICP-MS/MS 76
IV.3. 2. Mesure par spectrométrie gamma 80
Chapitre V. Résultats **83**
V.1. Mise en place des prélèvements 85
V.1.1. Système de prélèvement 85
V.1.2. Choix des matériaux de prélèvement 89
V.2. Mise en place de la minéralisation acide 91
V.3. Purification de l'échantillon : extraction en phase solide 98
V.3.1. Compatibilité de la résine avec l'ICP-MS 98
V.3.2. Optimisation de la durée de purification 99
V.3.3. Etude du volume de fin de fixation 100
V.3.4. Capacité de fixation de la résine 101
V.3.5. Fixation des ions iodates sur la résine CL 102
V.3.6. Etude du comportement des interférents sur la résine CL 103
V.4. Compatibilité Extraction – purification 106
V.5. Mesure par ICP-MS 109
V.5.1. Milieu de mesure 109
V.5.2. Interférence isobarique due au $^{129}Xe^{+}$ 116
V.5.3. Interférence due à ^{127}I et à la sensibilité en abondance 120
V.5.4. Autres interférents polyatomiques 120
V.5.5. Optimisation des paramètres 121
V.5.6. Quantification de l'iode stable 124
V.5.7. Quantification de ^{129}I 126
V.5.8. Rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ 127
V.6. Description du protocole mis en place 128
V.7. Validation de la méthode 129
V.7.1. Eaux douces 130
V.7.2. Eau de mer 130

V.7.3. Filtres et Charbons 131
V.8. Application environnementale 133
Chapitre VI. Conclusion **143**
Bibliographie **149**
Table des figures **167**
Liste des tableaux **171**
Annexes **173**
Annexe 1 : Résultats de mesure en spectrométrie gamma du filtre vierge 175
Annexe 2 : Certificat de la source E565 d'iode 129 181
Annexe 3 : Certificat de la source E624 d'iode 129 182
Annexe 4 : Certificat de la source E646 d'iode 131 183
Annexe 5 : Résultat de mesure en spectrométrie gamma du charbon ultrapur 184
Annexe 6 : Résultat de mesure en spectrométrie gamma du charbon 190
Annexe 7 : Résolutions de plan 195
Annexe 8 : Table de Student 196
Abréviations **197**

Chapitre I.

Introduction

I. Introduction

Dans le cadre de rejets accidentels ou autorisés d'isotopes radioactifs de l'iode, leur dispersion dans l'environnement est une problématique majeure en raison de leur potentiel impact sanitaire. En cas de rejets accidentels d'iodes radioactifs, l'exposition de la population devra être rapidement évaluée via des mesures ou des modèles prédictifs.
En effet, lors d'un accident nucléaire, l'iode 131, produit de fission présent dans les réacteurs nucléaires, est majoritairement rejeté. Par exemple, pour un réacteur à eau sous pression (REP) de 1 300 MWe, l'activité présente dans le combustible en fin de cycle (environ 40 mois) est de l'ordre de 4 x 10^{18} Bq. ^{131}I se mesure facilement en direct par spectrométrie gamma. Cependant, sa courte période de seulement 8 jours peut être un obstacle au suivi de l'iode 131 dans l'environnement.

L'iode 129, est beaucoup moins présent dans le réacteur en fin de cycle (7,5 x 10^{10} Bq pour un REP à 1300 MWe) que ^{131}I mais possède une demi-vie plus élevée de 16,1 millions d'années. Il pourrait donc servir de traceur de ^{131}I en connaissant le terme source en cas d'accident et donc à l'estimation post-accidentelle de la dose reçue par la population.
La période de ^{129}I implique également une présence importante dans le combustible usé ce qui génère des rejets en continu par les usines lors du retraitement du combustible.

L'iode est un élément biophilique. Il peut donc se retrouver dans tous les compartiments de l'environnement, depuis le milieu source vers les milieux récepteurs comme la biosphère terrestre ou aquatique, ainsi que dans la chaîne alimentaire de l'homme, induisant autant de sources de contamination des denrées.

L'importance de l'étude l'iode 129, qui peut donc servir de traceur, est donc considérable en raison de la présence des 56 réacteurs en France. C'est également le cas pour des études environnementales, et notamment à proximité de l'usine de traitement des combustibles nucléaires de La Hague rejetant ^{129}I de façon chronique et contrôlée dans l'environnement marin et dans l'atmosphère. Etant donné les forts courants marins à proximité de la conduite de rejet de La Hague, l'influence des rejets en mer d'Orano est décelable au-delà de l'environnement immédiat du site et sur l'ensemble de la Manche. La contribution des rejets en milieu marin d'iode 129 puis le retour vers le littoral par émission d'aérosols et de gaz n'a cependant jamais été évaluée au regard des rejets atmosphériques directs.

L'IRSN surveille de près cette zone où de nombreux radionucléides sont rejetés par les installations, dans le cadre du plan de surveillance radiologique de l'environnement. Cette mission apparait très clairement dans le contrat d'objectifs et de performances de l'IRSN 2019-2023 : « …l'Institut doit également demeurer largement investi dans l'ensemble de ses missions de veille permanente en radioprotection, qu'il s'agisse de la surveillance radiologique de l'environnement, du suivi des expositions des professionnels ou du recueil des données relatives aux pratiques médicales mettant en œuvre des rayonnements ionisants.

Ces surveillances visent en premier lieu à s'assurer de l'absence de dérive des niveaux d'exposition et à alerter les pouvoirs publics en cas d'anomalie détectée… ».

Pour répondre aux exigences de quantification du niveau d'activité, il est important d'avoir une méthode permettant d'analyser l'iode 129 à bas niveau. Actuellement, à l'IRSN, ^{129}I est mesuré directement par spectrométrie gamma ou après un traitement chimique composé d'une extraction liquide-liquide, nécessitant l'utilisation de solvants organiques. Cette étape, en plus d'être nocive, ne permet d'atteindre que les activités à proximité immédiate de certaines installations puisqu'elle ne permet pas de diminuer de façon significative la limite de détection.

L'objectif de ce travail de thèse est donc double :

- Il s'agit dans un premier temps de développer une nouvelle méthode rapide d'analyse de l'iode 129 permettant d'abaisser les limites de détection. Cette méthode comportera un traitement chimique préalable à la mesure qui prend en compte les caractéristiques physico-chimiques compliquées de l'iode. La mesure sera mise en place par ICP-MS en portant une attention particulière aux interférents pouvant être un obstacle à celle-ci.

- Dans un second temps, la réémission de l'iode du compartiment marin vers le littoral, par émission de gaz ou d'aérosol, sera évaluée au regard des rejets atmosphériques directs.

Par ailleurs, la stratégie scientifique de l'IRSN, élaborée en 2015, identifie les grandes questions scientifiques et sociétales qui structureront en priorité dans les 10 prochaines années la recherche de l'Institut et de ses partenaires. Ce travail de thèse a permis de contribuer à la question 2 « Quelles améliorations des méthodes et outils proposer pour prédire de manière pertinente les transferts de radionucléides dans l'environnement en hiérarchisant les processus ? »

Pour y parvenir, une réflexion sera menée sur le choix des matériaux et les techniques à utiliser pour prélever l'iode dans l'environnement et faire la distinction entre l'iode 129 provenant directement de l'usine Orano la Hague par les cheminées de rejets ou principalement de l'environnement marin.

Ensuite, afin de traiter les échantillons prélevés et obtenir les meilleures performances, la méthode d'analyse comportera trois étapes majeures.

La première consiste à mettre en solution l'iode. Les différentes techniques existantes pour le traitement chimique de l'échantillon seront comparées afin de sélectionner la méthode adéquate à l'analyse de l'iode à bas niveau.

La seconde étape est la purification de l'échantillon. En effet, cette étape permettra non seulement d'éliminer les interférents à la mesure de l'iode, mais également de concentrer l'échantillon.

La dernière étape étudiée est la mesure par ICP-MS, technique avec laquelle il est possible de quantifier ^{127}I, ^{129}I et de déterminer le rapport $^{129}I/^{127}I$, informations nécessaires pour réaliser des études environnementales, notamment pour suivre la dispersion spatiale.

La méthode d'analyse mise en place sera vérifiée par des analyses croisées par spectrométrie gamma et avec des matériaux de référence.

Le **chapitre II** de ce manuscrit est consacré à l'état de l'art. Il est composé d'une présentation du contexte de l'étude, de l'iode et de sa présence dans l'environnement avec une attention particulière portée sur son isotope ^{129}I. Une description des méthodes d'analyse utilisées dans la littérature pour l'analyse de ce radionucléide a également été réalisée.

Le **chapitre III** présente la stratégie mise en place pour mener à bien cette étude, que ce soit pour la réalisation des prélèvements ou pour l'analyse des échantillons.

Les outils et les méthodes utilisés pour réaliser les prélèvements permettant l'étude environnementale et pour développer le protocole analytique seront décrits dans le **chapitre IV**.

Le **chapitre V** sera consacré à l'exploitation des résultats obtenus dans cette thèse. Les différents essais justifiant le choix des matériaux de prélèvement seront présentés. Le développement de la méthode d'analyse avec des échantillons synthétiques sera détaillé. Ensuite, la méthode d'analyse sera appliquée à des échantillons réels de l'environnement. Pour cela, des prélèvements ont été réalisés sur la plateforme technique IRSN La Hague, sous les vents de l'usine Orano La Hague pendant 4 mois. Les échantillons contenant l'iode ont été mesurés par spectrométrie gamma et ICP-MS, permettant d'étudier la teneur en iode particulaire et gazeux, organique et inorganique, lorsque l'iode 129 provient directement de l'usine Orano la Hague, ou lorsqu'il provient principalement de l'environnement marin.

Chapitre II.
Etat de l’art

II. Etat de l'art

Ce chapitre présentera tout d'abord les caractéristiques de l'iode. Ses isotopes ainsi que sa présence dans les différents compartiments de l'environnement seront exposés. L'origine, qu'elle soit naturelle ou artificielle, de l'iode 129, sera détaillée. L'intérêt de la mesure de ce radionucléide sera décrit.

Les différentes techniques de prélèvement de l'iode seront résumées. Les techniques d'analyse de ce radioisotope seront détaillées afin de déterminer la technique la plus appropriée à l'analyse d'échantillons permettant des études environnementales. Pour cela, les méthodes d'extraction, de purification et de mesure de l'iode seront analysées.

II.1. L'iode

En 1811, en temps de guerre, le chimiste français Bernard Courtois réalisait des essais pour la fabrication de salpêtre, un composant majeur de la poudre à canon. En versant de l'acide sulfurique concentré sur des cendres provenant d'algues brunes, il a observé une vapeur de couleur violette (1). Cette vapeur s'est condensée en une substance cristalline noire, qu'il a appelé « substance X ». Bernard Courtois a donné quelques échantillons de cette substance à plusieurs scientifiques notamment Joseph-Louis Gay-Lussac et André-Marie Ampère. En 1813, le chimiste britannique Sir Humphry Davy, qui traversait Paris en route pour l'Italie, reconnut la substance X comme un élément analogue au chlore. Gay-Lussac a suggéré le nom « iode » du mot grec ioeides, « de couleur violette » puis, d'après F.C Kelly, Davy l'a anglicisé en « iodine » (2).

II.1.1 Caractéristiques physico-chimiques

L'iode est un élément non métallique dont le numéro atomique est 53 et qui appartient à la famille des halogènes. Comme les autres halogènes, l'iode se trouve essentiellement sous forme diatomique I_2. Le diiode est, aux conditions normales de température et de pression, un solide gris-noir aux éclats métalliques violets. A température ambiante, il se sublime lentement en une vapeur violette. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II- 1 (3, 4) ci-dessous :

Tableau II- 1- Caractéristiques Physico-Chimiques de l'iode

Caractéristiques	Phase		
	Solide	Liquide	Gazeuse
Masse atomique	126,904984 $g.mol^{-1}$		
Configuration électronique	[Kr] $4d^{10}5s^{2}5p^{5}$		
Rayon atomique	140 pm		
Rayon de covalence	139 ± 3 pm		
Rayon ionique	220 pm		
Electronégativité	2,66 (Echelle de Pauling)		
Affinité électronique	301 $kJ.mol^{-1}$		
Enthalpie d'ionisation	1015 $kJ.mol^{-1}$		
Energies d'ionisation	$1^{ère}$: 1015 $kJ.mol^{-1}$ (10,45 eV) $2^{ème}$: 1852 $kJ.mol^{-1}$ (19,13 eV) $3^{ème}$: 3200 $kJ.mol^{-1}$ (33,00 eV)		
Densité	4,94 $g.cm^{-3}$ à 25°C	4,86 $g.cm^{-3}$ à 60°C	3,96 $g.cm^{-3}$ à 120°C
Point de fusion	114°C		
Point d'ébullition	184°C		
Point triple	113°C		

II.1.2 Formes de l'iode et stabilité

L'iode est un élément électronégatif qui possède différents degrés d'oxydation : -1, 0, +1, +3, +5 et +7. Cet élément existe sous de nombreuses formes et se trouve essentiellement sous forme I_2. Ses formes inorganiques les plus communes sont I^-, HOI, I_2 et IO_3^-.

La spéciation de l'iode dans l'eau dépend de plusieurs paramètres, notamment le pH. Le diagramme de Pourbaix (Figure II- 1 (5)) représente les zones de stabilité des espèces de l'iode en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction, en milieu aqueux.

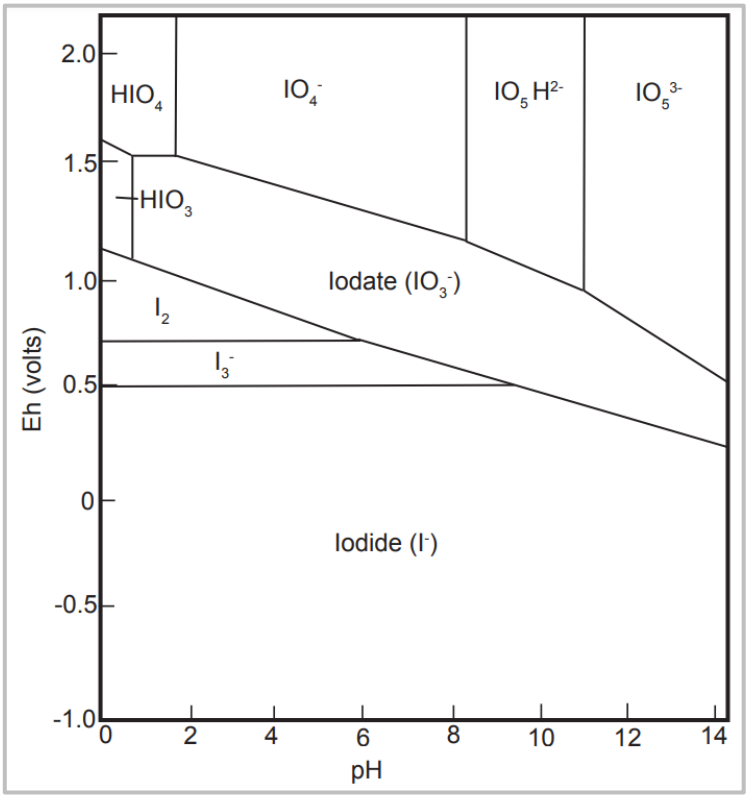


Figure II- 1- Diagramme de prédominance des espèces iodées

De plus, en tant qu'élément biophilique, l'iode est présent dans de nombreux composés organiques dans la nature tels que l'iodure d'alkyle et peut s'incorporer dans les matières organiques comme les protéines, les polyphénols et les substances humiques.

II.2. Présence de l'iode dans l'environnement

L'iode existe sous de nombreuses formes à des concentrations plus ou moins élevées selon les compartiments comme l'indique le Tableau II- 2 (6–9). La présence de l'iode dans l'environnement sera donc détaillée dans ce paragraphe.

Tableau II- 2- Plage de concentrations en iode dans différents échantillons biologiques et environnementaux

Espèce	Lieu	Concentration en iode total ($\mu g.kg^{-1}$)	Formes majoritaires
Eau de mer	Adriatique Irlandaise Atlantique tropical Océan pacifique	53 – 61	I^- et IO_3^-
Eau de pluie	Japon Inde	3 – 51	
Sol	Danemark Galles centrales Japon Russie Royaume-Uni Espagne Etats-Unis	8 – 149 000	I^-, IO_3^- et substances humiques
Herbe	Danemark	43 - 100	Formes inorganiques et dépôt atmosphérique sur les parties aériennes
Aiguilles de pin	Japon	220 - 950	
Lait	Inde Chine Norvège Suisse Royaume-Uni	11 - 675	I^- et iode lié aux protéines et aux lipides
Œuf	Inde Chine Norvège Suisse Royaume-Uni	195 – 1 620	Composés organiques
Poisson d'eau douce	Suisse Inde	205 - 790	I^-
Poisson d'eau salée	Norvège Suisse Royaume-Uni	650	
Crevette	Inde	113	I^- et IO_3^-
Poivre	Inde	356	I^-
Pomme	Inde	53	I^- et IO_3^-
Pomme de terre	Inde Chine	19 - 292	
Raisin	Inde	96	I^-
Riz	Inde	438	I^- et IO_3^-
Algues brunes	Manche Danemark Chine	55 000 – 8 800 000	I^-, I_2, et IO_3^-
Algues rouges	Japon	200 000 – 7 500 000	
Algues vertes	Chine	30 000 – 185 000	

II.2.1 Eau

Dans l'eau, l'iode est essentiellement sous forme d'iodure (I^-) et d'iodate (IO_3^-) et sous formes organiques (10). En effet, plus de 70 % de l'iode présent sur la surface de la terre se trouve dans les océans avec une concentration de 45 à 60 $ng.mL^{-1}$ (11). Les sédiments marins contiennent donc une concentration élevée en iode (environ 2 $mg.g^{-1}$). Les espèces iodées dans l'eau de mer varient selon la profondeur et la situation géographique. La concentration en iodures dans l'océan est de 1 à 25 $ng.mL^{-1}$ et celle en iodates est de 25 à 60 $ng.mL^{-1}$. Dans les eaux de surface ainsi que dans les zones côtières et les estuaires, l'iode est principalement sous forme d'iodure (12). D'après V. R. Preedy *et al.,* dans les zones côtières et estuaires, certains composés organiques spécifiques, principalement volatils, ont été identifiés, comme par exemple CH_3I, CH_2ClI, CH_2I_2 et $CH_3CH_2CH_2I$ (13). Bien que la concentration en iode organique dans l'eau de mer soit faible, ces composés jouent un rôle très important dans le cycle géochimique global complexe de l'iode puisqu'ils vont réagir dans l'atmosphère et former de nouveaux composés (Figure II- 2) (6). Le transfert d'iode des océans vers l'atmosphère, et vers l'environnement terrestre se produit principalement par l'émission de HOI (14).

Dans les eaux douces, comme les rivières, les lacs et les eaux pluviales, l'iode existe aussi sous forme d'iodures, d'iodates et d'iode organique, avec une concentration en iode organique supérieure à celle dans l'eau de mer, probablement due à la conversion des iodures par l'activité microbienne (15).

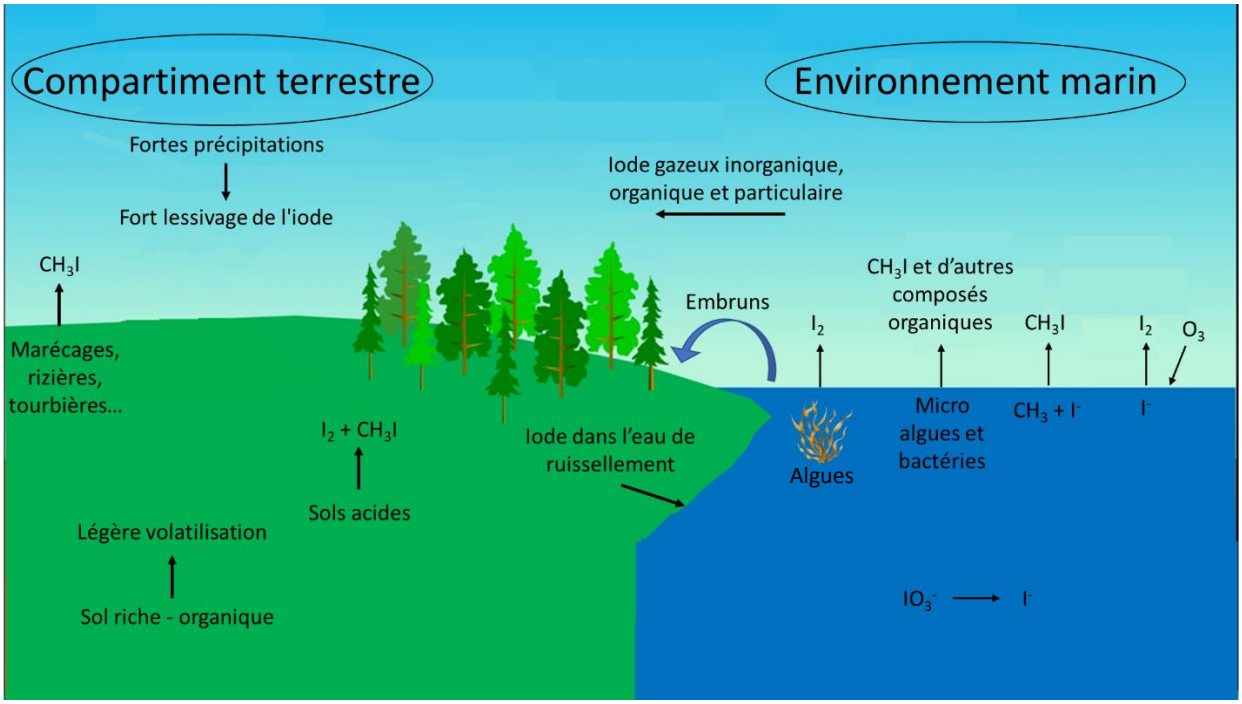


Figure II- 2- Cycle biogéochimique simplifié de l'iode dans l'environnement

II.2.2 Atmosphère

La concentration en iode varie de 1 à 100 ng.m^{-3} dans l'atmosphère. A proximité des grandes villes, une concentration élevée en iode est observée en raison de la combustion du pétrole et du charbon. Il en est de même près des zones côtières en raison de l'émission d'iode gazeux provenant des algues, de l'eau de mer, ainsi que des embruns marins (16). Dans l'atmosphère, l'iode existe sous forme particulaire, de gaz inorganique (I_2, HI et HOI) et de gaz organique (CHI_3, CH_2I_2, $CH_3CH_2CH_2I$, etc…). La concentration de ces différentes formes varie selon l'endroit, la saison et le climat en raison de plusieurs processus, notamment l'advection et la diffusion, mais également en raison de la chimie atmosphérique. L'iode sous forme organique est transporté dans l'atmosphère et sa photolyse peut produire des gaz inorganiques. La photolyse de l'iode gazeux génère de l'iode actif (composés hautement réactifs) qui interagit avec des espèces atmosphériques telles que O_3, H_xO_y et NO_x pour ensuite produire IO, HOI, ION_2 et I_2.
Une illustration simplifiée de la réactivité complexe des espèces iodées est présentée dans la Figure II- 3 (17).

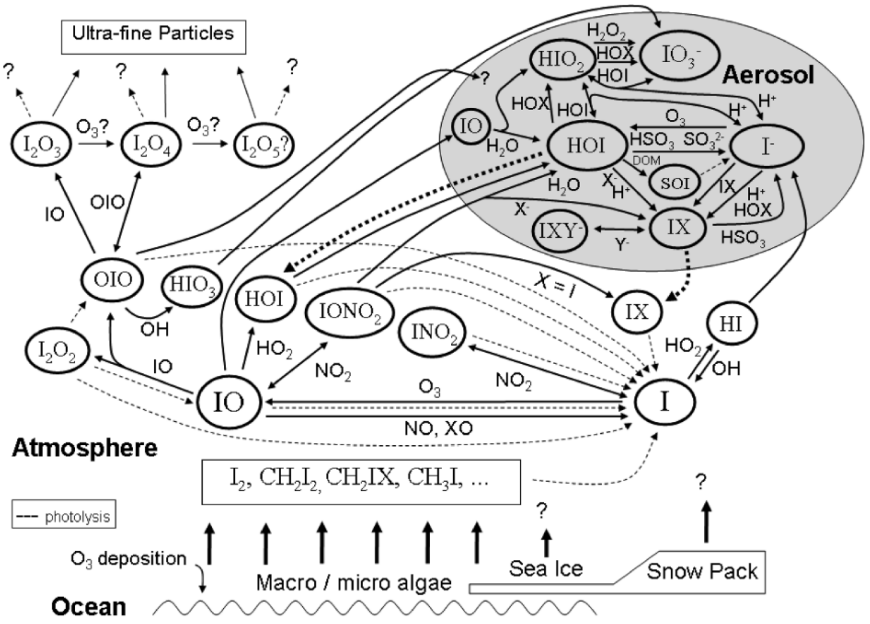


Figure II- 3- Schéma simplifié de la photochimie de l'iode atmosphérique

II.2.3 Sols et sédiments

La concentration en iode dans les sols est souvent autour de 1 à 3 µg.g^{-1} mais elle est bien plus élevée dans les sols organiques (jusqu'à 660 µg.g^{-1} (18)).
La majorité de l'iode présent dans les sols et les sédiments est associée aux matières organiques, principalement aux substances humiques. Une partie de l'iode est également adsorbée sur les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse. L'iode soluble dans le sol est présent sous forme d'iodure, d'iodate et de substance humique selon le sol. Les études

ont montré que IO_3^- est l'espèce soluble dominante en conditions oxydantes alors que I^- est dominante en conditions anoxiques (19).

II.2.4 Végétaux

Il a été longuement démontré que les algues marines sont fortement concentrées en iode. Les algues brunes possèdent la concentration en iode la plus élevée, suivies des algues rouges puis des algues vertes (9). Les algues brunes montrent un facteur d'enrichissement général supérieur à 30 000 par rapport à l'eau de mer (7). La concentration en iode dans les algues varie de façon saisonnière. En effet, en été, le stress photooxydatif peut induire la libération de l'iode. De plus, la salinité et la température sont des facteurs qui influent sur la concentration de l'iode dans les algues (20).
Dans les végétaux, marins ou terrestres, l'iode semble être majoritairement sous une forme inorganique non liée ou présent en tant que dépôt atmosphérique sur les parties aériennes.

II.2.5 Organisme vivant

L'iode est un constituant essentiel de la glande thyroïde chez les mammifères pour la biosynthèse des hormones thyroïdiennes triiodothyronine et thyroxine. L'iode se retrouve également dans de nombreux tissus, principalement liés à des protéines. Dans les urines, l'iode existe principalement sous forme d'iodure, avec une petite quantité d'iode organique. L'iode est l'un des plus importants oligo-éléments (sel minéral nécessaire à la vie d'un organisme) pour les espèces animales. Pour l'homme, l'apport quotidien en iode varie en fonction des modes de nutrition et des régions.
Une déficience en iode ou un excès de consommation peuvent provoquer respectivement des hypo ou hyperthyroïdies (21, 22). De plus, si une quantité importante d'iode radioactif est inhalée ou ingérée, il y a un risque de développement d'un cancer de la thyroïde.

II.3. Isotopes de l'iode

L'iode possède 37 isotopes (23) (masses atomiques de 108 à 147 $g.mol^{-1}$) mais seul l'iode 127 est stable. Les autres sont tous radioactifs et possèdent une demi-vie de l'ordre de la microseconde au million d'années.
Le Tableau II- 3 ci-dessous regroupe les isotopes principaux de l'iode qui ont une demi-vie supérieure à 10 minutes.

Tableau II- 3- Principaux isotopes de l'iode *(24)* – h : heures, j = jours, ans = années – EC : Capture électronique, β^+ : émission positron, β^- émission bêta

Isotope	Masse atomique (u)	Période	Désintégration
^{123}I	122,905590	13,2 h	EC + β^+
^{124}I	123,906210	4,2 j	EC + β^+
^{125}I	124,904630	59,4 j	EC
^{126}I	125,905624	12,9 j	EC + β^+, β^-
^{127}I	126,904473	Stable	
^{128}I	127,905809	25,0 min	β-, EC + β^+
^{129}I	128,904984	16,1 x 10^6 ans	β^-
^{130}I	129,906670	12,4 h	β^-
^{131}I	130,906126	8,0 j	β^-
^{132}I	131,907994	2,3 h	β^-
^{132m}I		1,4 h	IT, β^-
^{133}I	132,907828	20,9 h	β^-
^{134}I	133,909776	52,5 min	β^-
^{135}I	134,910059	6,6 h	β^-

Les isotopes 123, 125 et 131 de périodes radioactives respectives de 13,2 heures, 59,4 jours et 8 jours, sont employés dans le cadre d'applications médicales diagnostiques (faibles doses) ou thérapeutiques (fortes doses).
L'iode 131, produit de fission de l'uranium 235, est l'un des radionucléides les plus rejetés dans le cas d'un accident majeur d'un réacteur nucléaire car son rendement de fission est très élevé. L'iode 129, est le radio-isotope avec la période la plus longue. Ses propriétés seront donc détaillées et les raisons pour lesquelles il sera au centre de cette thèse seront exposées ci-dessous.

II.4. Iode 129

L'iode 129 émet des particules β^-, suivies des émissions γ et X de faible énergie. Sa période radioactive est de 16,1 x 10^6 ans (25) et son descendant est ^{129}Xe. Il a une activité spécifique de 6,37 x 10^6 Bq.g^{-1}.
Son schéma de désintégration est présenté ci-dessous :

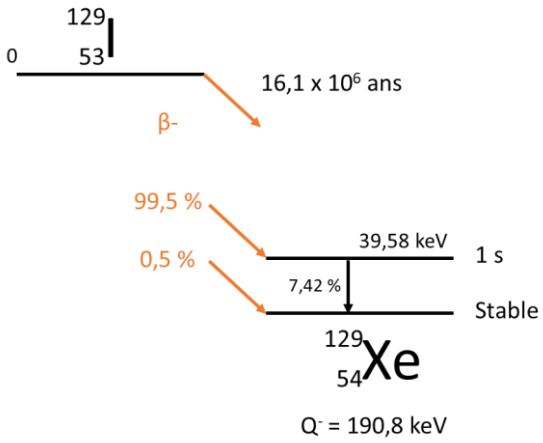


Figure II- 4- Schéma de désintégration de l'iode 129 (100 % β⁻) Q^- : Energie de la réaction

Ses caractéristiques nucléaires sont résumées dans le Tableau II- 4 (24). Les rayons X sont émis par des électrons à l'extérieur du noyau, tandis que les rayons gamma sont émis par le noyau.

Tableau II- 4 - Emissions de l'iode 129

Energie (keV)	Intensité (%)	Type
29,8	37,2	$X_{K\alpha1}$
29,6	20,1	$X_{K\alpha2}$
33,7	10,3	$X_{K'\beta1}$
4,5	7,9	X_L
39,6	7,4	γ
34,5	2,3	$X_{K'\beta2}$

L'iode 129 a non seulement une origine naturelle, mais également anthropique.

II.4.1 Origine naturelle

Ce radio-isotope peut être créé naturellement suite à l'interaction des rayonnements cosmiques secondaires avec différents isotopes du xénon présent en haute atmosphère. Il peut également provenir de la fission spontanée de ^{238}U (26) et à moindre mesure des réactions neutroniques $^{128}Te(n, \gamma)^{129}I$ et $^{130}Te(n,2n)^{129}I$ (11). Avec cette production naturelle, les rapports isotopiques $^{129}I/^{127}I$ estimés dans l'environnement marin à l'ère pré-nucléaire étaient de 3 x 10^{-13} à 3 x 10^{-12} (27) avec une concentration en iode stable de 60 µg.L^{-1} en moyenne.

II.4.2 Essais nucléaires atmosphériques

L'iode 129 est également un produit de fission de l'uranium 235 et du plutonium 239 avec des rendements massiques respectivement de 0,74 % et 1,5 % (28). De 1945 à 1975, 56 kg d'iode

129 (370 GBq) ont été libérés dans l'atmosphère suite aux essais d'explosions d'engins nucléaires. Cette contribution en ^{129}I dans l'environnement marin par dépôt aurait augmenté le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ à 2 x 10^{-11} (29).

II.4.3 Rejets dans l'environnement marin

Une contribution marine mineure en ^{129}I a été observée suite aux rejets autorisés dans l'environnement marin, tels que ceux de la décharge de l'Atlantique Nord-Est (30). Les déversements non autorisés par l'ex-URSS dans les mers de Kara y ont également contribué à des quantités inconnues (31). Le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ moyen dans l'océan (de 0 à 100 m de profondeur) est évalué à ~10^{-10}.

II.4.4 Centre nucléaire pour la production d'électricité (CNPE)

Bien que l'iode 129 soit produit suite à la fission de ^{235}U et ^{239}Pu dans le combustible des centrales nucléaires, les activités de production d'électricité des installations nucléaires ne génèrent pas de rejets d'iode ^{129}I détectables.
Cependant, en cas d'accident majeur dans une centrale nucléaire, une quantité non négligeable d'iode 129 pourrait être rejetée en fonction des scénarios.

II.4.5 Usines de retraitement du combustible usé

Le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) est le plus utilisé pour les opérations de retraitement du combustible usé. Ce processus consiste à cisailler le combustible et à le dissoudre dans une solution d'acide nitrique concentré en ébullition (32). Ensuite, l'uranium et le plutonium sont séparés et purifiés grâce à des extractions liquide-liquide. Tous les produits de fission et les actinides se dissolvent dans l'acide nitrique. De plus, l'iode se volatilise presque totalement (95 – 99 %) et dans ces conditions oxydantes, prend la forme moléculaire (I_2) gazeuse. Cet iode gazeux est retenu par des pièges à iode (33) (charbon actif ou supports minéraux à base de silice ou d'alumine imprégnée de nitrate d'argent). Avec ces supports de piégeage, moins de 0,5 % de l'iode 129 présent dans le combustible est rejeté dans l'atmosphère.
Concernant l'iode resté en solution (non volatilisé), une étape de désorption complémentaire de l'iode de la solution de dissolution est effectuée. L'iode présent dans les gaz de dissolution est piégé, sous forme NaI (iodure de sodium), par un lavage sodique et est rejeté en mer.
L'iode 129 est donc rejeté en continu dans l'environnement marin et dans l'atmosphère par les usines de retraitement du combustible usé. Actuellement, les usines de retraitement les plus importantes en Europe, sont La Hague (France) et Sellafied (UK). Les Figure II- 5 et Figure II- 6 (11) représentent les rejets annuels liquides et gazeux d'iode 129 de La Hague et Sellafied.

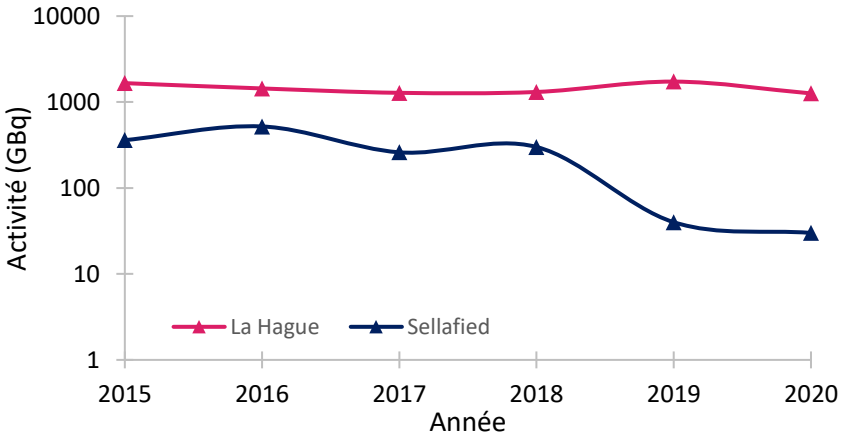


Figure II- 5- Rejets liquides des usines de retraitement du combustible usé de Sellafield et La Hague.

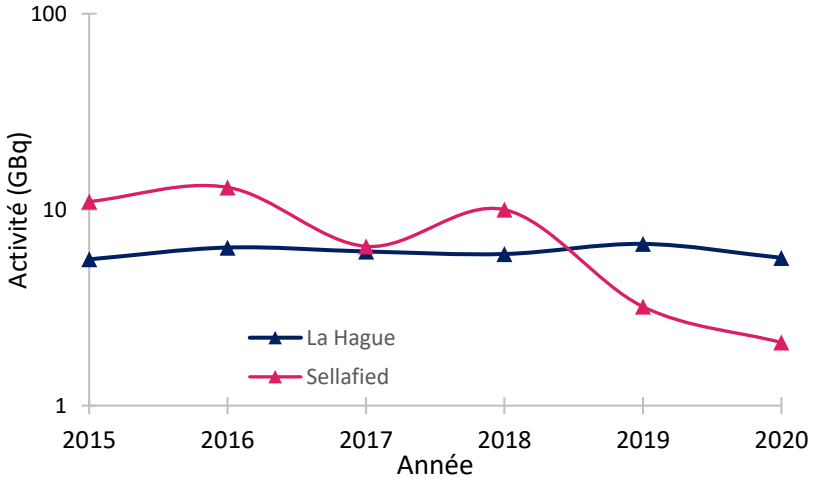


Figure II- 6- Rejets gazeux des usines de retraitement du combustible usé de Sellafield et La Hague

Ces rejets sont contrôlés en permanence, soit par des mesures automatiques en continu, soit par des mesures différées effectuées en laboratoire sur des prélèvements continus.

Tableau II- 5- Rejets annuels en iode radioactif par les usines de Sellafield et Orano La Hague (GBq)

Usine	Type de rejet	Année			Limite de rejet autorisée (GBq)
		2018	2019	2020	
Sellafield (iode 129)	Liquide	300	40	30	320
	Gazeux	10	3	2	42
La Hague (iode 129)	Liquide	1310	1730	1260	2600
	Gazeux	6	7	6	18

Les rejets de Sellafield diminuent d'année en année [33,34] en raison de l'arrêt progressif du retraitement du combustible dans cette usine. Les rejets de l'usine Orano La Hague sont assez constants depuis les années 1990 avec des activités d'environ 6 GBq par an dans l'atmosphère

et 1500 GBq par an dans l'environnement marin. Ces rejets ont contribué à l'augmentation des rapports isotopiques $^{129}I/^{127}I$ qui sont dorénavant entre 10^{-8} à 10^{-6} dans la Manche et la mer du nord. Ce rapport est variable et plus élevé à la surface terrestre et dans les eaux de sources. Par exemple, dans une étude de X.Hou *et al.*, des prélèvements d'herbe et d'eau de mer ont été effectués dans la même région (Roskilde, Danemark (27)). Ces résultats ont mis en évidence un rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ moyen de 10^{-7} dans des échantillons d'herbe et de 10^{-8} dans l'eau de mer.

II.5. Intérêt de mesurer l'iode 129

L'iode 129 est non seulement rejeté continuellement dans l'atmosphère et dans l'environnement marin, il possède également une longue période. Ce radionucléide est donc incontournable pour de nombreuses applications qui sont décrites ci-dessous.

II.5.1 ^{129}I comme traceur océanique

De nombreuses études utilisent l'iode 129 rejeté par les usines de retraitement du combustible comme traceur océanique pour plusieurs raisons. Tout d'abord, sa longue demi-vie (16,1 millions d'années) permet de réaliser des études dans la durée. De plus, la faible énergie d'émission de ce radionucléide est une parfaite alternative aux traceurs radioactifs conventionnels qui peuvent entraîner un danger radiologique. Par ailleurs, l'amélioration des techniques de mesures a permis d'améliorer le niveau de détection de l'iode 129. Pour toutes ces raisons, l'iode est utilisé comme traceur hydrologique de la circulation des masses d'eau océaniques et de leur datation (26, 29, 36, 37).

II.5.2 ^{129}I comme traceur de ^{131}I en cas d'accident nucléaire

L'iode 131 est rejeté en grande quantité dans le cas d'un accident majeur d'un réacteur nucléaire en raison de son rendement de fission très élevé.
Les accidents de Tchernobyl et de Fukushima ont par exemple généré respectivement un rejet total d'éléments radioactifs de l'ordre de 5300 PBq et 520 PBq (38) dans l'environnement. Les quantités rejetées en iode radioactif lors des accidents de Tchernobyl et Fukushima sont présentées dans le Tableau II- 6 :

Tableau II- 6- Quantité d'iode radioactif rejetée dans l'atmosphère lors des accidents de Tchernobyl et Fukushima

Radionucléide	Tchernobyl	Fukushima
^{129}I	40 – 48 GBq	55 GBq
^{131}I	1760 PBq	150 PBq
^{133}I	910 PBq	12 PBq

Les isotopes radioactifs de l'iode ont été les radionucléides les plus rejetés dans l'environnement.

L'iode 131 se mesure facilement par spectrométrie gamma en direct ou après un traitement chimique pour améliorer les limites de détection. Cependant, sa courte période de seulement 8 jours peut être un obstacle au suivi de l'iode 131 dans l'environnement. En effet, une cartographie précise des dépôts en iode 131 sur une surface étendue de l'environnement est primordiale pour estimer les doses reçues par la population.

L'iode étant facilement assimilé par le corps humain par ingestion ou inhalation, la présence d'iode radioactif dans l'atmosphère peut présenter des risques. L'iode radioactif va être assimilé de la même manière que l'iode stable et va ainsi potentiellement détruire les cellules qui produisent les hormones thyroïdiennes et provoquer une hypothyroïdie ou un cancer de la thyroïde. C'est pour cela qu'en cas d'accident, de l'iode stable doit être ingéré dans un périmètre d'exposition défini de façon à saturer la thyroïde et à empêcher l'iode radioactif de se fixer (39).

Une cartographie des dépôts en iode 131 peut difficilement être obtenue sur une zone étendue et dans des délais contraints malgré les possibilités offertes aujourd'hui par la spectrométrie gamma *in situ* embarquée (voiture, avion, hélicoptère...).

L'iode 129 est rejeté en même temps que l'iode 131 lors d'un accident nucléaire et va se comporter de la même façon dans l'environnement. L'iode 129, bien qu'il soit rejeté dans des quantités bien plus faibles, est un excellent candidat pour servir de traceur de l'iode 131 grâce à sa longue demi-vie de 16,1 millions d'années. Cette méthode a notamment été utilisée lors de l'accident de Fukushima en 2011 pour réaliser une cartographie des dépôts de l'iode 131 *à posteriori,* le rapport $^{129}I/^{131}I$ ayant été mesuré au moment de l'accident. En effet, la concentration en iode 129 a été déterminée sur 82 échantillons de sols dans lesquels la concentration en iode 131 avait été déterminée au préalable. Les résultats de cette comparaison sont présentés Figure II- 8 (40).

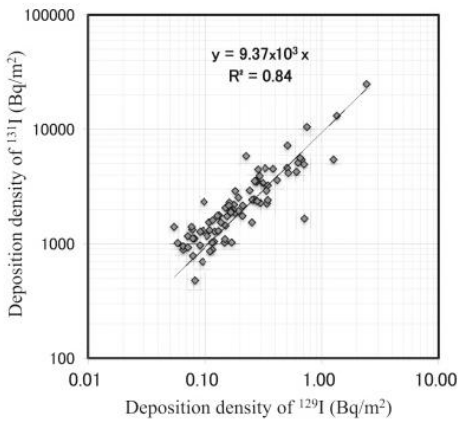


Figure II- 7- Comparaison des dépôts en iode 129 et en iode 131 sur des échantillons de sols collectés autour de Fukushima

Le coefficient de corrélation illustré Figure II- 7 étant de 0,84, la relation entre les activités de 129 et 131 est donc bien linéaire. La concentration en iode 131 peut donc être estimée en réalisant des analyses de l'iode 129.

Le rapport $^{131}I/^{129}I$ obtenu à partir de la pente de la régression linéaire était de 9,37 x 10^3 à la date de fin d'échantillonnage. Une correction de décroissance a été réalisée au 11 mars 2011 (au moment de l'accident) et le rapport atomique $^{131}I/^{129}I$ a été estimé à 0,048. Celui-ci a donc été utilisé pour déduire les dépôts en ^{131}I à partir de la concentration en ^{129}I et de réaliser ainsi une cartographie plus précise comme le montre la Figure II- 8 (40).

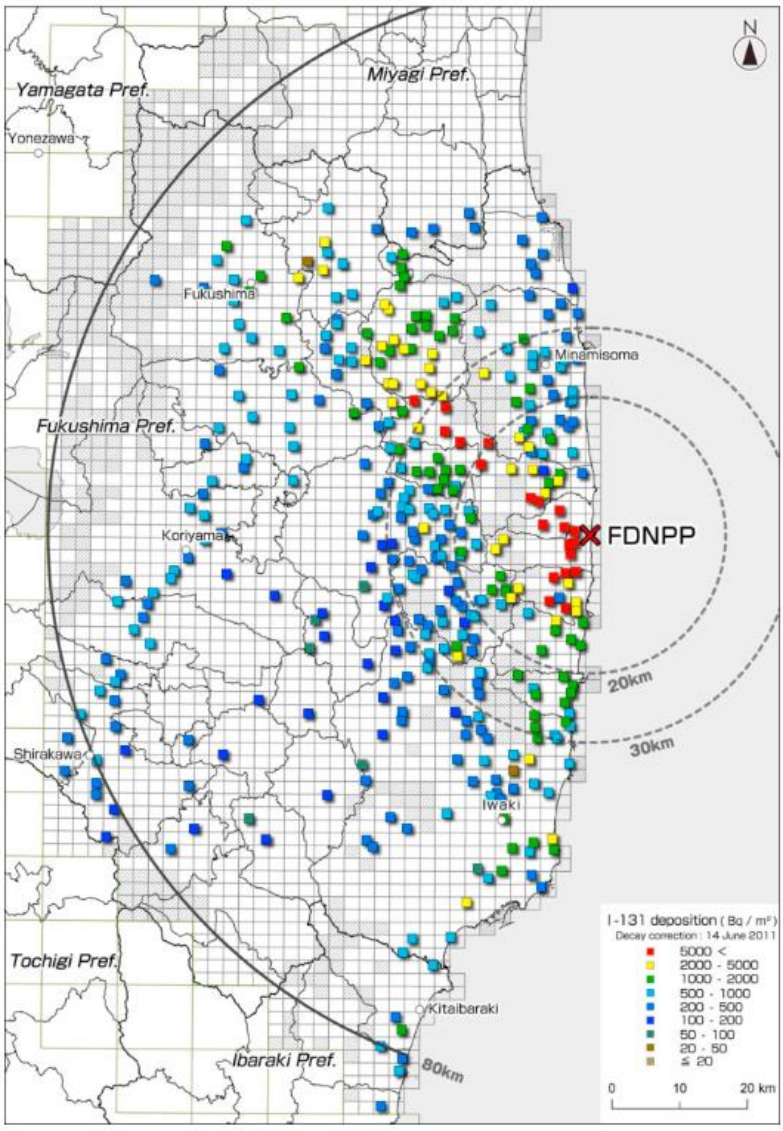


Figure II- 8- Cartographie des dépôts en iode 131 dans un rayon de 80 km autour de la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi

II.5.3 Meilleure connaissance des transferts de l'iode 129 dans l'environnement

L'iode 129 rejeté en continu par les usines de retraitement du combustible usé s'accumule continuellement dans l'environnement marin et dans l'atmosphère. L'iode suit ensuite un cycle où il est transmis de la mer vers le littoral par émission de gaz ou d'aérosol comme l'indique la Figure II- 9 (41).

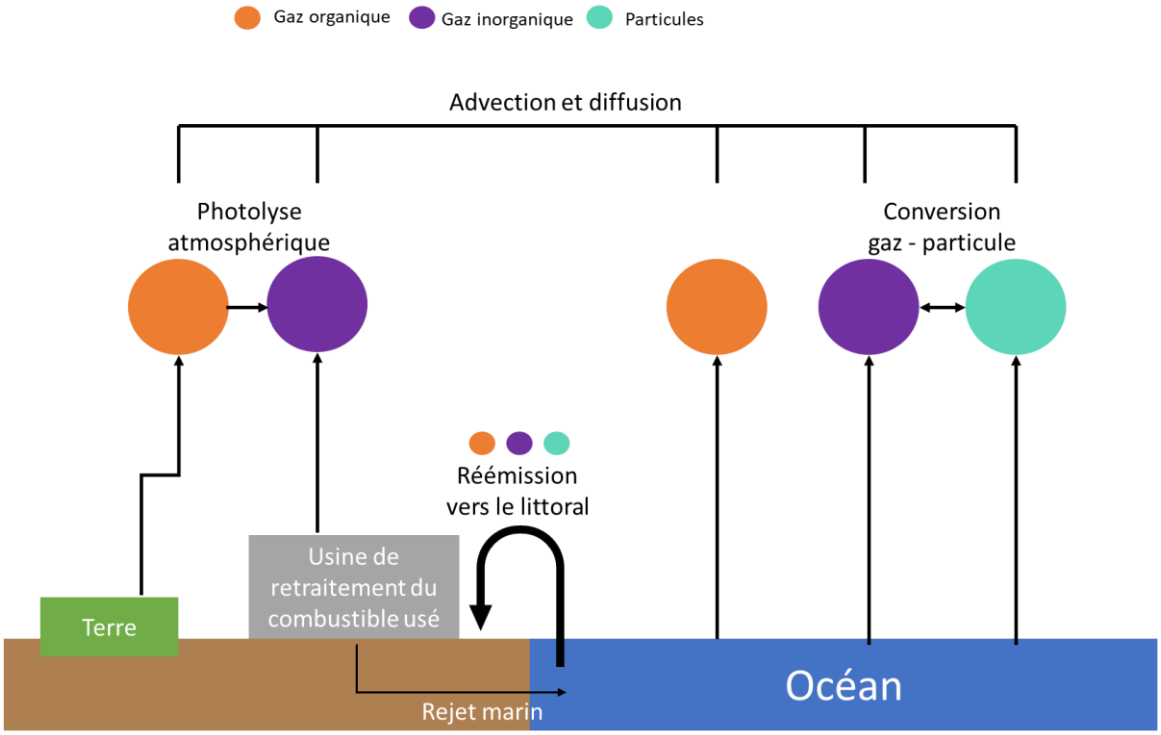


Figure II- 9- Illustration du cycle physico-chimique de l'iode autour d'une usine de retraitement du combustible usé

La réémission provenant des océans et des terres est également devenue une source importante de l'iode 129 atmosphérique. L'étude de cette réémission a permis de mettre en évidence certains phénomènes. Par exemple, l'iode 129 mesuré dans les aérosols atmosphériques au Danemark ne serait pas attribué aux rejets gazeux directs des installations de La Hague et de Sellafield mais plutôt aux émissions secondaires de ^{129}I rejeté dans l'océan(42).

Le cycle de l'iode 129 a également été étudié au Japon où les études ont mis en évidence que ^{129}I atmosphérique qui a été mesuré sur plusieurs sites provenait principalement de la volatilisation à partir des océans suite aux rejets des usines de retraitement du combustible usé au Japon et en Europe (43).

Bien que plusieurs études aient mis en évidence la réémission de l'iode du compartiment marin vers le littoral (44), il existe un manque d'informations concernant son évaluation au regard des rejets atmosphérique directs par les usines de retraitement du combustible usé, en particulier en milieu côtier.

II.5.4 Mesure de ^{129}I dans le cadre de la surveillance radiologique

Comme présenté précédemment, l'inhalation ou l'ingestion de ^{129}I peut représenter un danger pour l'homme. L'IRSN, mais également des exploitants et associations, réalisent des prélèvements pour vérifier les doses reçues par la population, et ainsi la protéger. Ils sont notamment réalisés près de l'usine de retraitement du combustible usé Orano La Hague (Figure IV- 1) en vue de la mesure de l'iode 129. Dans le cadre de la surveillance radiologique du territoire français, l'iode atmosphérique est collecté à Omonville-La-Petite, et a permis de conclure par exemple, qu'entre 2018 et 2020, l'activité volumique en iode 129 particulaire varie entre 0,5 $\mu Bq.m^{-3}$ (seuil de décision (SD)) et 14 $\mu Bq.m^{-3}$ et entre 10 $\mu Bq.m^{-3}$ (SD) et 174 $\mu Bq.m^{-3}$ pour l'iode 129 sous forme gazeuse. Ce marquage très faible de l'air en iode 129 à Omonville-la-Petite génère pour la population une exposition interne par inhalation extrêmement faible (la dose efficace est estimée à 0,04 $\mu Sv.an^{-1}$) (45). L'iode 129 est également mesuré dans l'herbe et les activités massiques moyennes mesurées entre 2018 et 2020, sont comprises entre moins de 0,3 (SD) et 3,9 $Bq.kg^{-1}_{sec}$.

Des denrées alimentaires comme le lait, les choux, les carottes, les pommes de terre, les poireaux, le persil, le thym et les champignons sont également prélevés et analysés. L'iode 129 dans les échantillons de lait prélevés par Orano dans les trois fermes situées dans les communes de Beaumont-Hague et Jobourg n'a été mesuré significativement qu'une seule fois sur la période 2018-2020.

Les champignons présentent des valeurs significatives en iode 129 avec des valeurs comprises entre 0,05 et 0,07 $Bq.kg^{-1}_{frais}$ sur la période 2018-2020. Aucune des analyses faites dans les autres denrées alimentaires (choux, carottes, pommes de terre, poireaux, persil, thym) n'a permis de détecter l'iode 129 (SD = 0,1 $Bq.kg^{-1}_{frais}$).

L'iode 129 est également mesuré dans les plantes aquatiques prélevées dans les cours d'eau situés au nord du site : les Landes, les Combes et la Sainte-Hélène, les activités massiques les plus importantes étant mesurées dans la Sainte-Hélène (moyenne 2018-2020 de 24,5 $Bq.kg^{-1}_{sec}$). L'iode 129 n'est en revanche pas détecté dans l'eau.

En milieu marin, les activités d'iode 129 les plus élevées sont mesurées dans les algues qui concentrent cet élément ; elles constituent ainsi un bio-indicateur pertinent de l'influence des rejets d'iode 129 de l'usine de La Hague. L'activité dans les algues peut ainsi dépasser ponctuellement la centaine de $Bq.kg^{-1}_{sec}$ sur des prélèvements réalisés à Goury.

Les denrées marines présentent un marquage plus important en iode 129 que les denrées d'origine terrestre.

Par ailleurs, les activités sont plus marquées dans les crustacés et mollusques que dans les poissons. En effet, sur la période 2018-2020, les activités massiques mesurées dans les poissons sont en moyenne de 0,27 $Bq.kg^{-1}_{frais}$ sur la côte ouest de La Manche alors que les activités mesurées dans les homards pêchés sur la côte ouest sont comprises entre 0,18 et 1,97 $Bq.kg^{-1}_{frais}$. Les tourteaux présentent également un marquage assez régulier avec des activités massiques comprises entre 0,06 et 0,3 $Bq.kg^{-1}_{frais}$. Pour les mollusques, le marquage

des patelles prélevées à proximité de la conduite de rejet est le plus important (entre 0,17 et 0,23 $Bq.kg^{-1}_{frais}$). Dès qu'on s'en éloigne, ce marquage diminue progressivement.
La dose potentiellement due à l'ingestion de denrées locales marquées par l'iode 129 rejeté par l'usine de La Hague est estimée à 0,31 $\mu Sv.an^{-1}$. Cette dose a été évaluée pour un adulte, en considérant un régime alimentaire composé exclusivement de denrées marines, étant donné que les denrées terrestres ne présentent pas suffisamment de valeurs significatives pour calculer une valeur moyenne. Cette dose est inférieure à celle évaluée par Orano à partir des rejets de 2019 : 0,49 $\mu Sv.an^{-1}$ pour un adulte résidant dans le canton de Digulleville et 0,86 $\mu Sv.an^{-1}$ pour un adulte résidant dans le canton de Goury. Cela est bien inférieur à la limite réglementaire de 1 mSv sur 12 mois glissants pour la population (46).

II.6. Prélèvements atmosphériques en vue de l'analyse de l'iode 129

Afin de réaliser des études environnementales, il est nécessaire d'utiliser des techniques de prélèvement de l'iode adaptées à ses caractéristiques physico-chimiques.
Ces techniques concernent principalement les prélèvements d'air permettant de piéger les gaz et aérosols afin d'effectuer des études de spéciation.

II.6.1 Barboteurs

Pour piéger l'iode dans l'air, il est possible d'utiliser des barboteurs contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou du carbonate de sodium (Na_2CO_3) afin de collecter l'iode gazeux. Ceux-ci sont reliés à une pompe et l'air va être aspiré à un débit maîtrisé (de 1 à 20 $L.min^{-1}$ (47)) puis va barboter dans la solution.
Pendant cette étape de barbotage dans NaOH et Na_2CO_3, les réactions suivantes se produisent :

$$3\ I_2 + 6\ NaOH \rightarrow 5\ I^- + IO_3^- + 6\ Na^+ + 3\ H_2O \qquad Eq.(II\text{-}1)$$

$$3\ I_2 + 3\ Na_2CO_3 \rightarrow 5\ I^- + IO_3^- + 6\ Na^+ + 3\ CO_2 \qquad Eq.(II\text{-}2)$$

D'après les équations (II-1) et (II-2), l'iode gazeux, sous forme I_2, va donc réagir pour former des iodures et des iodates dans ces milieux basiques.

II.6.2 Préleveurs automatiques

Des préleveurs automatiques permettent d'échantillonner les aérosols ou les gaz. Ils sont le plus souvent composés d'un filtre, d'une cartouche de charbon, d'un débitmètre et d'une pompe. Ils peuvent échantillonner l'iode particulaire et gazeux.

Plusieurs types de filtres, de tailles et de porosités différentes, peuvent être utilisés. La taille des filtres a son importance. En effet, plus la surface du filtre est grande, plus le nombre de particules prélevées sera important. Par conséquent, la limite de détection pourra être améliorée.

L'IRSN utilise ces dispositifs de prélèvement dans le cadre de la surveillance de l'environnement et des études de transfert de l'iode dans l'environnement (radioécologie). La composition du filtre doit être adaptée à la méthode de mesure et la dimension du filtre. De plus, l'épaisseur du filtre doit être adaptée au débit et à la durée de prélèvement. Les débits sont modulables selon le type d'appareil. Ils peuvent être entre 4 et 80 $m^3.h^{-1}$ (bas et moyen débit), entre 100 et 700 $m^3.h^{-1}$ (haut débit) ou entre 700 et 900 $m^3.h^{-1}$ (45).

Le prélèvement d'air à grand volume s'est développé aux États-Unis dans les années 1940. Au début de leur création, les « HiVols » (terme générique désignant les préleveurs d'air à volume élevé) comprenaient des aspirateurs avec filtres de 100 mm de diamètre.

Au cours des années 1950, la conception a été modifiée pour incorporer l'utilisation de filtres de 200 x 250 mm afin de permettre un prélèvement continu de 24 heures.

Il existe le même type de préleveurs où des gaz sont échantillonnés grâce à des cartouches de charbon actif. Un charbon actif est un matériau carboné poreux obtenu par carbonisation puis activation d'une matière première qui peut être d'origine végétale, comme par exemple les coques de noix de coco ou le bois de pin, ou d'origine minérale, riche en carbone. La carbonisation consiste à concentrer la matière carbonée dans le résidu solide par pyrolyse. L'activation peut être physique et consiste en une nouvelle combustion avec choc thermique (900 à 1 000 °C), effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectés sous pression. Ces conditions vont créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon afin d'augmenter sa surface spécifique et son pouvoir d'adsorption. L'activation peut également être chimique où elle est réalisée avec de l'acide phosphorique entre 400 °C et 500 °C.

Afin de piéger l'iode gazeux, de nombreux charbons actifs sont utilisés dans la littérature. La physisorption est le mécanisme principal d'absorption de I_2. L'iode moléculaire peut également être piégé par chimisorption par la présence de groupes fonctionnels, phénoliques ou hydroxyles, sur les charbons actifs. Divers adsorbants argentés sont également utilisés industriellement pour piéger l'iode. Parmi ces adsorbants, on distingue les zéolithes à l'argent (Ag-MOR et Ag-X), les silices et les alumines dopés avec du nitrate d'argent (Ag-S, Ag-A) (48).

De plus, il est possible de faire un prélèvement simultané de gaz et d'aérosol grâce à un appareil contenant non seulement un filtre, mais également une cartouche de charbon actif, c'est par exemple le cas dans l'appareil présenté Figure II- 10

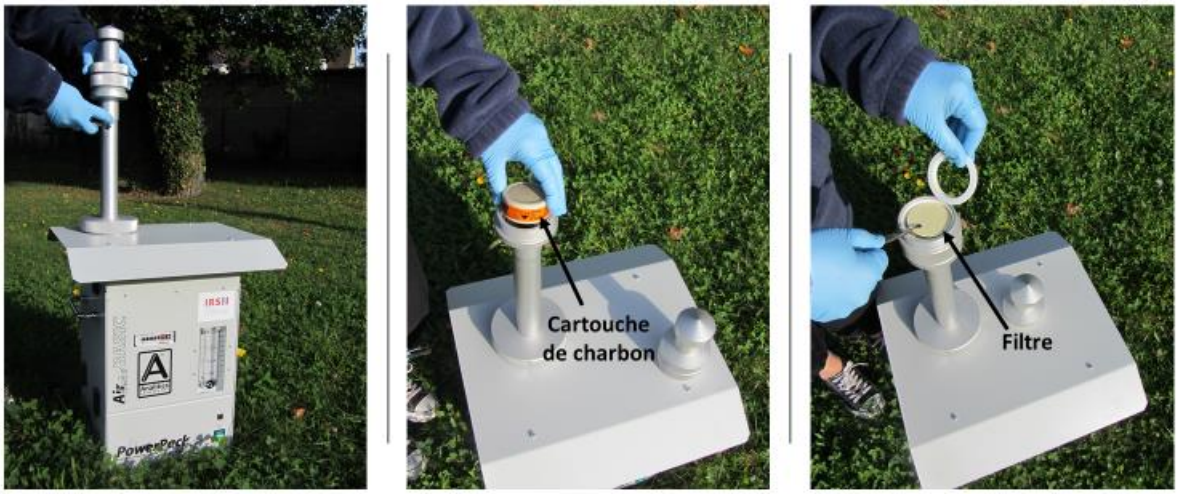


Figure II- 10- Préleveur atmosphérique pour gaz et aérosols

II.6.3 Prélèvement et spéciation

Afin de réaliser des études de spéciation, des systèmes de prélèvements ont été développés. Par exemple, une technique développée par H.Wershofen *et al.* à l'université de Bonn consiste à faire passer de grands volumes d'air à travers un système de filtre à trois étages (49). Dans le premier, des filtres en polycarbonate Nuclepore™ ont été utilisés pour collecter l'iode particulaire. Le deuxième étage est constitué de filtres imprégnés en TBAH (tétrabutylammonium) pour piéger l'iode gazeux inorganique. Enfin, le troisième étage est composé de charbon actif pour capter l'iode gazeux organique.
Une technique un peu similaire a été développée par Hou *et al.* où l'air passe également par des niveaux de filtres et charbons pour séparer l'iode particulaire et gazeux organique et inorganique (11). Cette technique est décrite dans la Figure II- 11.

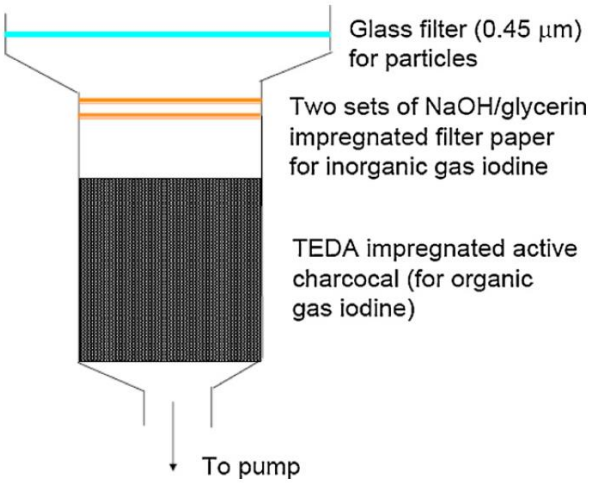


Figure II- 11- Système de prélèvement atmosphérique pour la spéciation de l'iode

Un autre système, toujours à 3 étapes, a été développé mais sans imprégnation du filtre pour le prélèvement des gaz inorganiques. Il est donc composé d'un filtre pour piéger l'iode sous

forme particulaire, de charbon actif non dopé pour piéger l'iode gazeux inorganique puis de charbon actif dopé en TEDA (triéthylènediamine) pour collecter l'iode gazeux organique (50). L'ajout de triéthylènediamine (TEDA), permet non seulement de piéger l'iode sous forme I_2, mais également sous forme CH_3I d'après la réaction présentée Figure II- 12 (51). Lors de cette réaction, une espèce riche en électrons (nucléophile) va interagir avec un carbone tétraédrique (sp3) porteur d'un groupe partant plus électronégatif que le carbone.

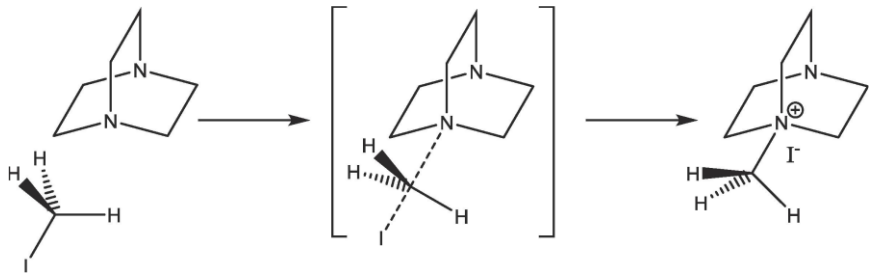


Figure II- 12- Réaction SN2 du TEDA avec l'iodure de méthyl

Actuellement, dans le cadre de la surveillance de l'environnement à l'IRSN, l'iode 129 est piégé dans une cartouche de charbon végétal (coque de noix de coco) imprégné de TEDA. L'imprégnation des charbons actifs à 5 et 10 % est généralement réalisée par sublimation suivant une procédure décrite par le brevet US 5792720 (52). Dans celui-ci, le TEDA est placé dans un récipient générateur de vapeur puis chauffé jusqu'à environ 120 °C. La vapeur générée est déviée vers le charbon actif. Le TEDA est ainsi chimisorbé sur le charbon actif.
La cartouche est une capsule cylindrique en matière thermoplastique rigide renfermant le charbon actif, imprégné, tassé de manière homogène. Les faces de la cartouche se présentent sous la forme de grilles circulaires ajourées à travers lesquelles l'air est filtré. La perte de charge consécutive au filtrage est négligeable.
Le fait de placer en tête de colonne une cartouche contenant du charbon actif permet de piéger les gaz inorganiques et ensuite, l'insertion d'une cartouche contenant du charbon actif chargé en TEDA permet de piéger l'iode organique, principalement sous forme CH_3I.

II.7. Analyse de l'iode 129

Une fois l'échantillon prélevé, l'iode peut être analysé. Plusieurs techniques existent et consistent très souvent en 3 étapes majeures qui sont l'extraction de l'iode de sa matrice, la purification de l'échantillon, puis la mesure. Pour y parvenir, les techniques doivent s'adapter aux différentes contraintes de l'analyse de l'iode, notamment sa volatilité et ses différents degrés d'oxydation. Une compatibilité des milieux entre les étapes doit être méticuleusement étudiée de façon à contrôler le potentiel changement de forme de l'iode.

II.7.1 Extraction

Lorsque l'échantillon se trouve sous forme solide, il est nécessaire d'extraire l'iode de sa matrice. Pour cela, différentes techniques sont utilisées dans la littérature et décrites ci-dessous.

II.7.1.1 Fusion alcaline

La fusion alcaline est une technique couramment utilisée afin de mettre en solution des éléments dans des échantillons solides (27, 53–62). Ceux-ci sont mélangés à un sel fondant, placé dans un creuset et chauffé jusqu'à la température de fusion du sel fondant (800 - 1100 °C). Le fondant, en très large excès et la température très élevée induisent une complexation des cations avec les anions du fondant. Le mélange ainsi formé est ensuite coulé dans une solution aqueuse d'acide pour permettre une mise en solution totale.
Dans le cas de l'analyse de l'iode, D. Maro *et al.*, ont inséré environ 100 g d'échantillon, une fois séché et broyé, dans un creuset en porcelaine avec 200 mL de NaOH. Ce creuset est inséré dans un four et la température est portée à 550 °C pendant 4 h (55). Afin de contrôler les pertes, un traceur en ^{131}I est ajouté.
Des creusets en nickel (61) peuvent également être utilisés pour des masses plus faibles (environ 4 g). Pour cette masse d'échantillon, 2 h à 600 °C suffisent pour extraire l'iode.
Englund *et al.* ont utilisé des creusets en céramique à usage unique (63) pour réaliser cette fusion alcaline.
Avec cette technique, l'intégralité de la matière est détruite et l'échantillon est prêt à être purifié. Les rendements d'extraction avec cette méthode sont de de 70 à 85 % (27, 59). Cependant, un des inconvénients de cette technique peut être sa dangerosité. En effet, cette méthode est réalisée dans un four, et le creuset est récupéré chaud (pour que le mélange soit encore liquide) puis le contenu est versé dans un récipient ce qui accroît considérablement les risques de brûlures et de projections. De plus, des pertes d'iode peuvent être observées. Elles sont liées à la température du four, au temps de chauffage, à la quantité de l'échantillon, à la concentration en iode et probablement aux formes chimiques de l'iode (58).

II.7.1.2 Combustion à flux d'oxygène

Un système de combustion fermé peut être utilisé pour extraire l'iode (64–67). Dans ce système, également appelé « système de Schröniger », l'échantillon est enveloppé d'un papier filtre et positionné sur un support en platine. Ce support est inséré dans un récipient type Erlenmeyer (flasque) qui est rempli d'oxygène à pression atmosphérique. Le support en platine contenant l'échantillon emballé est inséré dans le récipient. La combustion peut être effectuée à l'aide d'un courant électrique ou de façon manuelle en allumant un morceau de papier avant l'introduction du support Pt dans le récipient. En général, moins de 100 mg peuvent subir une combustion dans ces flasques en verre de 1000 ml présentés Figure II- 13 (68).

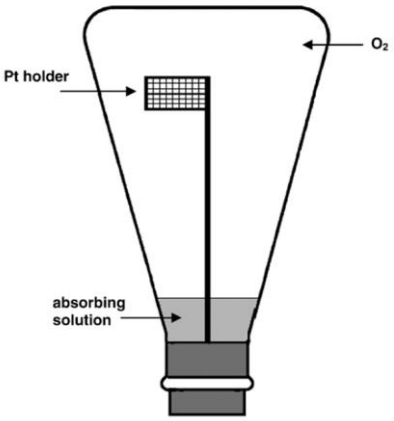


Figure II- 13- Flasque de combustion

De façon presque similaire, le groupe IKA® a développé une bombe de combustion à flux d'oxygène qui a été utilisée pour l'extraction de l'iode. Par exemple, Nottoli *et al.* ont utilisé des bombes de combustion à flux d'oxygène pour extraire l'iode piégé dans des résines ioniques utilisées pour la purification du fluide primaire des réacteurs à eau pressurisée (66). L'iode a été piégé dans 10 mL de NaOH 1 M initialement introduit dans la bombe. La pression en oxygène a été fixée à 30 bars. Afin d'initier la combustion, le fil d'allumage en contact avec la résine a été imbibé d'alcool éthylique. Après combustion, la bombe a été placée à -24 °C pendant 30 min pour permettre la condensation de la vapeur. La bombe a ensuite été ouverte après dépressurisation.
Cette technique, bien qu'ayant prouvé son efficacité, ne permet de traiter que de faibles prises d'essai (< 1 g). De plus, cette technique peut présenter des dangers à cause de la pression et l'utilisation d'oxygène.

II.7.1.3 Minéralisation acide

La minéralisation acide peut être réalisée avec un système de piégeage. Bien évidemment, cette technique doit s'effectuer en système fermé de façon à minimiser les pertes d'iode qui s'oxyde en I_2 en milieu acide.
Des systèmes ont été développés avec un ballon et un système de barbotage comme présenté dans la Figure II- 14 (60).

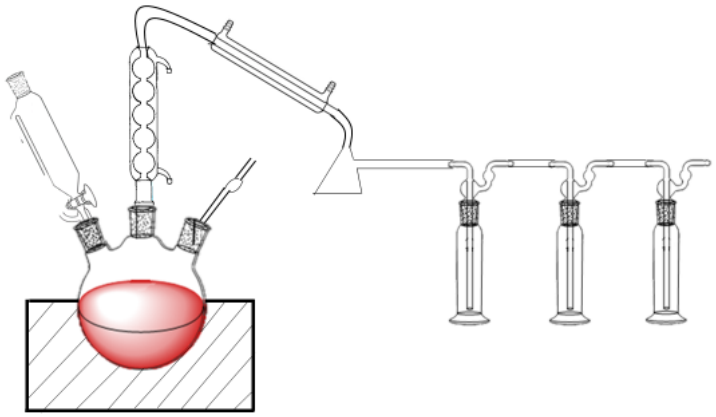


Figure II- 14- Système de minéralisation acide en système fermé composé d'un ballon tricol dans un chauffe ballon, une ampoule pour introduire l'acide, deux réfrigérants, un récupérateur et des barboteurs permettant de piéger l'iode

Dans ce système, l'échantillon est inséré dans un ballon, dont le volume va conditionner la prise d'essai, avec un ou plusieurs acides. Afin de détruire toutes les matrices comme le charbon, le fer ou l'aluminium, un mélange optimal d'acide a été utilisé. Il est donc composé d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'acide perchlorique dans les proportions H_2SO_4 : HNO_3 : $HClO_4$ = 15 : 4 : 1. Pour une dissolution complète, la concentration en acide sulfurique doit être au moins de 5 mol.L^{-1}.

L'iode, oxydé sous la forme I_2 gazeuse en milieu acide, va être piégé dans des barboteurs contenant par exemple NaOH à 0,4 mol.L^{-1}. L'iode va donc être réduit et passer sous forme stable dans ce milieu d'après l'équation (II-1) présentée dans le paragraphe II.6.1.

Une prise d'essai importante peut être traitée avec cette technique.

II.7.1.4 Minéralisation acide assistée par micro-onde

L'extraction de l'iode par minéralisation en milieu acide oxydant assistée par micro-ondes peut également être utilisée. Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion. Lors d'une minéralisation par micro-ondes, les molécules des acides (polaires et/ou ioniques) sont agitées suivant deux mécanismes : la conduction ionique et la rotation dipolaire, ce qui entraîne un chauffage rapide et efficace de la solution.

La dissolution est réalisée dans une enceinte fermée et transparente aux micro-ondes, ce qui permet la génération d'une surpression (> 50 bars) entraînant une dissolution plus efficace que lors d'une dissolution acide à système ouvert. Dans le cas de l'extraction de l'iode, environ 0,5 g d'échantillon et 10 mL de HNO_3 à 60 % (v/v) sont minéralisés pendant 20 min à 200 °C (69). L'acide nitrique est un agent oxydant qui a prouvé son efficacité pour libérer l'iode des matrices solides et la température sélectionnée correspond à son point d'ébullition. A cette température le potentiel d'oxydation est plus élevé, ce qui évite l'utilisation d'autres acides.

II.7.1.5 Combustion induite par micro-onde

Un système un peu hybride a été développé et permet de combiner certains avantages des bombes à combustion et de la minéralisation acide assistée par micro-onde dans un seul système, notamment la possibilité d'insérer une prise d'essai plus importante que la technique de combustion en système fermé présentée précédemment (68, 70). Dans ce système de combustion, l'échantillon est placé dans un récipient en quartz fermé sous pression avec de l'oxygène. L'étape d'allumage s'effectue par rayonnement micro-ondes. Après combustion, les gaz sont absorbés dans une solution. Cette technique a été adaptée à un four à micro-ondes commercial à l'origine développé pour la minéralisation acide conventionnelle. Dans ce cas, des récipients en quartz et un système de contrôle de la pression peuvent être utilisés sans modification de leur conception d'origine. Ce système est présenté Figure II- 15.

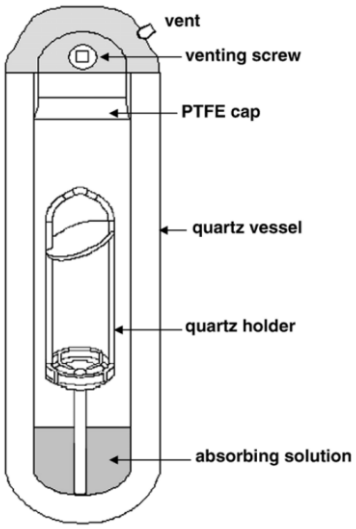


Figure II- 15- Récipient pour système de combustion induite par micro-onde

Les inconvénients de ces techniques de combustion sont la dangerosité des acides concentrés en cas de projection lorsqu'on retire le récipient et la faible prise d'essai qui, même si elle est augmentée, ne peut pas dépasser 1 g.

II.7.1.6 Minéralisation basique

Il est également possible de réaliser une mise en solution de l'échantillon en milieu basique. Une mise en solution grâce au TMAH (tetramethylammonium hydroxide) est possible pour de nombreuses matrices notamment les sols et les sédiments.
La prise d'essai est d'environ 1 g avec cette technique. L'échantillon est donc introduit dans un tube de centrifugation qui est ensuite inséré dans un bloc chauffant en aluminium.
Un contrôleur est associé au bloc de façon à contrôler la température, les paliers, la durée et l'arrêt.

Dans les travaux de G.Yang *et al.*, les échantillons ont été placés dans ce bloc à 90 °C pendant 2 h avec 25 mL de TMAH à 10 % (71).
Cette technique, bien que rapide, ne permet de traiter qu'une très faible prise d'essai.

II.7.1.7 Minéralisation basique assistée par micro-onde

La minéralisation basique a également pu être utilisée avec l'assistance d'un appareil à micro-ondes pour l'extraction de l'iode. C'est le cas de Vanhoe *et al.* qui ont utilisé cette technique pour extraire l'iode du lait en poudre (72). La prise d'essai est la même qu'en minéralisation acide, de 50 à 500 mg. Dans ce cas, l'échantillon est placé dans un récipient en PFA-PTFE qui contient 2 mL d'ammoniaque à 0,5 % (v/v) puis inséré dans l'appareil à micro-ondes 3 fois à 700 W pendant 4 min.
Les risques liés à l'acide sont écartés avec cette méthode mais la prise d'essai reste faible pour l'analyse de l'iode 129 à l'état de traces.

II.7.1.8 Lyophilisation

Une autre technique utilisée pour extraire l'iode des matrices solides est la lyophilisation.
Cette technique consiste en un processus de séchage à basse température permettant de retirer et récolter l'eau contenue dans un produit. Elle se réalise en trois étapes : la congélation de ce dernier puis sa sublimation et enfin la désorption.
La première étape, la congélation consiste à faire passer le produit en solution de l'état liquide à l'état solide.
Lorsqu'on abaisse la pression dans l'enceinte de l'appareil, l'eau solide passe à l'état gazeux et s'élimine progressivement du produit, c'est la sublimation. Ensuite, les molécules d'eau (sous forme de gaz) éliminées du produit sont piégées sur une surface refroidie et se transforment en glace. C'est le piégeage.
Dans le cas de l'extraction de l'iode, des échantillons de l'environnement comme les légumes, les fruits, le lait, les œufs, la viande ont été traités (72–74). Avec cette technique, 10 à 50 g d'échantillon peuvent être traités. Ensuite, l'échantillon subit une mise en solution par les techniques décrites précédemment. Cependant, le nombre des études sur cette méthode reste faible pour l'iode et aucune n'a étudié la proportion de la forme organique par rapport à l'iode total dans la phase aqueuse.

II.7.1.9 Four à combustion

Avec cette méthode couramment utilisée (40, 74–77), l'échantillon est brûlé à une température élevée (> 800 °C), l'iode libéré, principalement sous forme de I_2, est piégé avec une solution basique (KOH) ou du charbon actif (11). La solution de piégeage peut ensuite être purifiée.

Ces dernières années, la société Raddec International Ltd a développé les « Pyrolysers » qui sont des fours à combustion dédiés à l'extraction du tritium total, du carbone 14 et des isotopes de l'iode dans des échantillons d'origines variées (métaux, béton armé, échantillons biologiques, sols, sédiments, plastique, amiante, graphite (76–78)). Les fours sont composés de plusieurs tubes en quartz permettant le traitement simultané d'échantillons dont la masse peut atteindre plusieurs grammes, en fonction du type d'échantillon.
L'échantillon solide est broyé et mélangé éventuellement avec du sable dans une nacelle. Il peut y avoir jusqu'à 20 g d'échantillon sec suivant le type de matrice. Les échantillons liquides sont mélangés avec du sable.
Quasiment toutes les matrices peuvent être traitées par le pyrolyser. Le principe de cet appareil est résumé Figure II- 16.
Le four est équipé de deux zones de chauffe qui peuvent être contrôlées et programmées jusqu'à 1100 °C (76). L'iode est alors évaporé et guidé, grâce à un gaz vecteur inerte, vers une solution de piégeage dans un bulleur contenant le plus souvent NaOH ou Na_2CO_3 où l'iode prendra une forme stable en réagissant comme indiqué dans les équations (II-1) et (II-2) du paragraphe II.6.1.

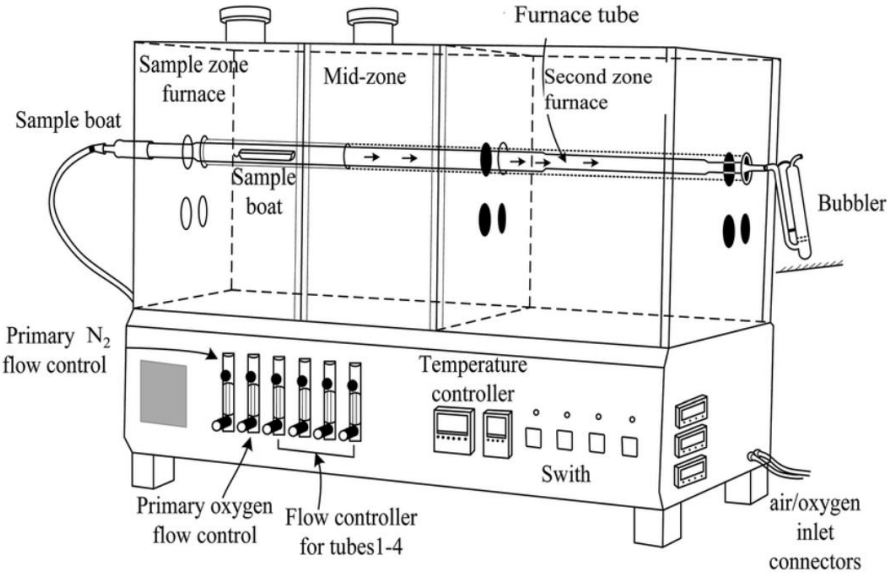


Figure II- 16 Fonctionnement du pyrolyser

II.7.2 Purification

L'échantillon, qu'il soit liquide ou solide mis en solution, doit être purifié avant d'effectuer des mesures à bas niveau en ^{129}I. En effet, sa matrice n'est pas toujours adaptée à la mesure, et des interférents pourraient l'entraver. Pour cela, afin de faciliter sa détermination, plusieurs techniques peuvent être utilisées.

II.7.2.1 Coprécipitation

La coprécipitation est une technique qui consiste en la précipitation simultanée d'un composé normalement soluble dans les conditions de précipitation, car sa concentration est inférieure à sa solubilité par exemple, avec un autre composé insoluble dans ces mêmes conditions (composé entraîneur). Lors de l'analyse d'éléments traces dans les échantillons de l'environnement, comme l'iode, la coprécipitation permet, d'un côté, d'éliminer les constituants indésirables de la matrice et d'un autre côté, de réduire le volume de l'échantillon. Ce deuxième point permet de concentrer l'échantillon et d'abaisser ainsi la limite de détection.

Dans le cadre de l'analyse de l'iode, que ce soit dans le cas des eaux ou après une mise en solution, la coprécipitation s'effectue avec l'ajout d'ions argent, souvent avec l'utilisation de nitrate d'argent (79, 80). L'iode, qu'il soit sous forme I^- ou IO_3^-, réagit avec l'argent pour former les complexes AgI et $AgIO_3$. Ensuite, la remise en solution de l'iode peut être effectuée avec l'ajout d'ammoniaque et d'acide ascorbique (AA) qui permettent respectivement de solubiliser le précipité en mettant les ions iodure et iodate en solution et former des complexes amminés ou de l'acide déhydroascorbique (ADA) selon les équations (II-3) (81).

$$AgIO_3 + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + IO_3^- \qquad Eq.(II\text{-}3)$$
$$2AgI + AA \rightarrow 2Ag^+ + 2I^- + ADA$$

Cette technique permet de concentrer de façon significative l'échantillon puisque le volume initial peut être très élevé pour les eaux (plusieurs litres ou dizaines de litres) et le volume final très faible. Le facteur de concentration avec cette technique peut être de 50 à 100.

II.7.2.2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles.

Cette technique est très utilisée pour la purification de l'iode après toutes les méthodes d'extraction présentées ci-dessus.

Les solvants organiques les plus utilisés pour extraire l'iode, oxydé en I_2, sont le tétraméthylammonium hydroxide (TMAH), le chloroforme et le tétrachlorure d'hydroxylamine. L'iode est ensuite réduit en iodure, pour éviter la perte par volatilisation, avec le tétrachlorométhane, le métabisulfite de sodium ou le bisulfite de sodium par exemple, avant d'être extrait à nouveau dans une solution aqueuse adaptée à la technique de mesure sélectionnée (27, 47, 71, 82–84).

La robustesse et l'efficacité de l'extraction liquide-liquide pour la purification de l'iode, notamment dans le cadre de la quantification de l'iode 129, ont été de nombreuses fois démontrées.

Cette méthode présente néanmoins certains inconvénients liés notamment à l'utilisation de solvants organiques, dont beaucoup sont classés CMR (Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique), ainsi qu'à la durée totale de l'analyse.

II.7.2.3 Chromatographie liquide

La chromatographie en phase liquide est une technique d'analyse quantitative, qualitative et séparative. Cette technique repose sur la séparation de composés entraînés par un liquide (phase mobile) à travers un solide (phase stationnaire) qui est souvent placé dans une colonne chromatographique.
Cette séparation est basée sur l'affinité d'un analyte pour les deux phases. Lors de la fixation, l'affinité de l'analyte pour la phase stationnaire est supérieure à celle qu'il a pour la phase mobile et inversement lors de l'élution. Le mécanisme de séparation s'opère suivant des interactions chimiques et/ou physiques des analytes avec la phase mobile et la phase stationnaire.
La chromatographie liquide peut donc être utilisée pour la quantification de l'iode stable, mais également pour sa purification en séparant non seulement l'iode de ses analogues chimiques mais également en séparant les différentes espèces de l'iode entre elles comme c'est le cas avec la colonne Hamilton PRP-X100 sur Figure II- 17.

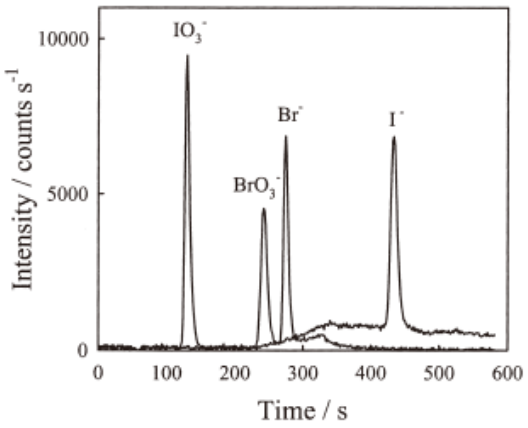


Figure II- 17- Chromatogramme réalisé avec la colonne Hamilton PRP-X100

Cette technique peut être couplée directement à des techniques de mesure comme l'ICP-MS (spectromètre de masse à plasma à couplage inductif) comme illustré dans la Figure II- 18 (85).

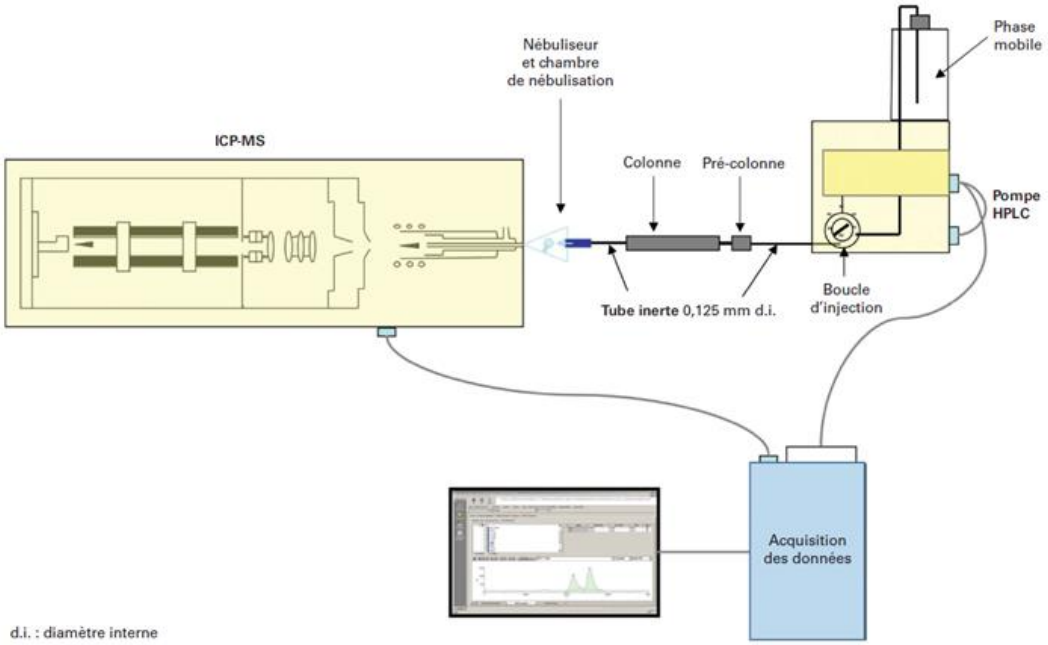


Figure II- 18- Couplage chromatographie liquide - ICP-MS

Plusieurs types de chromatographies sont utilisée dans ce but : stérique, ionique et de phase inversée (86, 87). Quelques exemples des colonnes utilisées dans la littérature sont cités dans le Tableau II- 7.

Tableau II- 7- Présentation de quelques colonnes chromatographiques pour l'extraction de l'iode

Type de chromatographie	Colonne		Phase mobile	Référence
	Nom	Dimensions		
Exclusion stérique	Superdex 75 HR	10 mm x 300 mm x 13 µm	HCL à 0,03 mol.L^{-1} +Solution tampon à pH 8	M.Shah *et al.* (86)
Ionique	Ion pac AS-14 DIONEX™	2 mm x 250 mm x 13 µm	NaOH ou Na_2CO_3 + $NaHCO_3$	M.Shah *et al.* [83] M.Leiterer *et al.* [85]
	Hamilton PRP-X100	4,1 mm x 150 mm x 10 µm	A : NH_4NO_3 à 15 x 10^{-3} mol.L^{-1} B : NH_4NO_3 à 100 x 10^{-3} mol.L^{1}	K.Wang *et al.*(87)
Phase inversée	C_{18} Alltima	4,6 mm x 150 mm x 5 µm	A : HCL à 0,01 mol.L^{-1} B : HCL 0,01mol.L^{-1}+ MeOH	M.Shah *et al.* (86)

Les colonnes peuvent également être préparées avec des résines commercialisées par plusieurs fournisseurs, notamment Bio-Rad® et Triskem®. L'avantage de l'utilisation de ces résines est qu'il est possible de moduler la quantité de résine ainsi que la longueur de la colonne pour une séparation plus efficace.

La méthode requiert souvent quatre étapes illustrées dans la Figure II- 19 :

1. Le conditionnement de la colonne avec un solvant pour mouiller l'adsorbant et convertir les groupements fonctionnels de la résine ;
2. la percolation de la solution contenant l'analyte à travers la phase solide ;
3. les lavages pour éliminer les impuretés ;
4. l'élution de l'analyte.

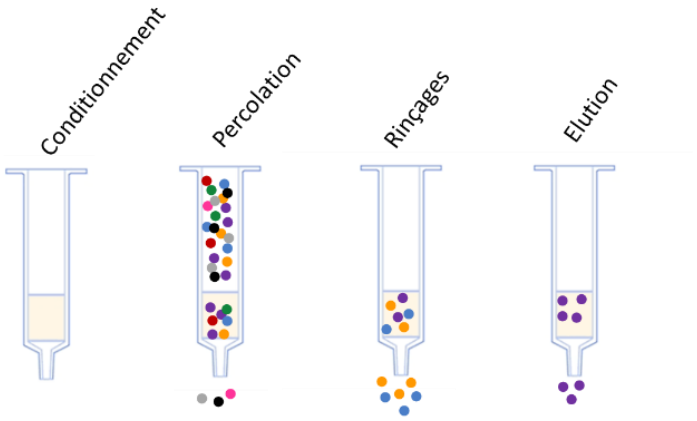


Figure II- 19- Différentes étapes de l'extraction en phase solide

Les inconvénients majeurs de la chromatographie liquide sont la compatibilité des milieux d'élution, souvent organique, avec les techniques de mesure ainsi que la difficulté pour maintenir les capacités d'échanges de la colonne due aux importantes quantités d'iode et de ses analogues souvent présents dans l'échantillon après l'étape d'extraction.

II.7.3 Mesure de l'iode 129 et du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$

En mesure directe ou après un traitement chimique, l'iode 129 peut être quantifié grâce à plusieurs techniques. L'iode 129 peut donc être déterminé grâce à des mesures nucléaires, mais également avec la spectrométrie de masse. Les performances avec ces techniques sont présentées dans le Tableau II- 8.

Il n'est pas possible de mesurer l'iode 127 lors des mesures avec certaines techniques. Elles ne donnent donc pas accès au rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$. Elle peut néanmoins être couplée avec d'autres techniques de mesure de l'iode stable.

Par exemple, l'iode stable peut être mesuré par spectrométrie de masse, colorimétrie, résonnance par fluorescence ou chromatographie liquide (47, 74, 87, 89). Toutes les techniques seront détaillées et une attention particulière sera portée sur la mesure par ICP-

MS, qui est une technique accessible pour la plupart des laboratoires et permettant la mesure du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$. Cette technique a été sélectionnée pour réaliser les analyses dans le cadre de cette thèse.

Tableau II- 8- Techniques de mesure de ^{129}I et $^{129}I/^{127}I$ et les performances analytiques associées

Technique de mesure	Echantillon	LD ^{129}I	$^{129}I/^{127}I$ minimal	Référence
Spectrométrie gamma	Direct	100,00 – 200,00 mBq.L^{-1}	/	X.Hou *et al.*(11)
	Après traitement chimique	20,00 mBq.L^{-1}	/	
Analyse par Activation Neutronique	Après traitement chimique	0,10 mBq.kg^{-1}	10^{-9}	Y.Muramatsu *et al.*(90, 91)
Scintillation liquide	Après traitement chimique	10,00 mBq	/	S.Chalupnik *et al.*(92)
AMS	Après traitement chimique	0,05 µBq.L^{-1}	10^{-13}	G.E.Jacobsen *et al.* et X.Hou *et al.* (93, 94)
TIMS	Après traitement chimique	30,00 mBq.L^{-1}	10^{-8}	J.Kim *et al.*(95)
ICP-MS	Direct	40,00 – 100,00 mBq.L^{-1}	10^{-6}	X.Hou *et al.*(11)
	Après traitement chimique	5,00 mBq.L^{-1}	10^{-8}	S.Diez-Fernandez *et al.*(96)

II.7.3.1 Spectrométrie gamma

La spectrométrie de photons est une technique de mesure nucléaire répandue permettant d'identifier et de quantifier les radionucléides émetteurs X et gamma présents dans un échantillon.

Cette technique est non-destructive et ne nécessite pas forcément de préparation de l'échantillon. Les spectromètres conventionnels sont conçus autour de détecteurs à semi-conducteur, généralement au germanium de haute pureté (« germanium hyperpur » GeHP).

Les radionucléides mesurés émettent des photons X ou gamma d'énergies spécifiques et leurs interactions avec le détecteur dépendent de plusieurs paramètres (densité, quantité, type de contenant, énergie des photons émis, taille, forme et type de détecteur, etc…) (97).

Ces interactions produisent des impulsions électriques à la sortie du détecteur. Celles-ci sont traitées par une chaîne d'acquisition analogique ou numérique qui permet d'amplifier et de mettre en forme les signaux avant de les convertir afin de constituer le spectre en énergie.

Cependant, comme présenté dans le Tableau II- 4, les raies d'émission γ et X de ^{129}I sont à des énergies très faibles : 39,60 keV (7,4 %) et 29,46 + 29,48 keV (58,1 %). Il est donc nécessaire

de prendre en compte le phénomène d'auto-atténuation (98) dû à la matrice afin d'avoir un résultat précis car l'échantillon absorbe une partie importante des photons émis.
La limite de détection avec cette technique est de 10 à 20 mBq selon le temps de mesure et l'appareil utilisé et elle ne permet pas la mesure du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$.

II.7.3.2 Activation neutronique

La technique de l'analyse par activation neutronique est basée sur la mesure des rayonnements émis lors de la décroissance des noyaux radioactifs formés par irradiation neutronique d'un matériau. La source de neutrons la plus appropriée pour cette application est généralement un réacteur de recherche.
L'analyse par activation neutronique peut être réalisée de différentes manières, en fonction de l'élément et des intensités de rayonnement correspondantes à mesurer, ainsi que de la nature et de l'ampleur des interférences dues à d'autres éléments présents dans l'échantillon. La plupart des méthodes utilisées sont non destructives et basées sur la détection des rayons gamma émis par le matériau irradié après ou pendant l'irradiation.
L'analyse par activation neutronique a été proposée et appliquée pour la première fois en 1962 pour la mesure de l'iode 129 (11). Cette technique permet de générer, par irradiation de l'iode 129, l'iode 130 qui possède des énergies d'émission plus élevées (418 keV (34 %), 536,1 keV (99 %), 668,5 keV (96 %) et 739,5 keV (82 %)), ce qui facilite la mesure par spectrométrie gamma.
En plus de l'iode 129, l'iode 127 peut également subir une réaction de neutrons rapides $^{127}I(n, 2n)^{126}I$. Grâce à cela, le rapport $^{129}I/^{127}I$ peut être déterminé.

II.7.3.3 Scintillation liquide

La scintillation liquide est une technique de mesure nucléaire dont les principes ont été établis en 1950 (99). Le premier détecteur commercial a été développé en 1954 (Packard Instruments) et depuis, de nombreuses générations de compteurs se sont succédées et se retrouvent dans tous les laboratoires de mesure de la radioactivité du monde pour la mesure des radio-isotopes émetteurs alpha et bêta.
L'échantillon est mélangé à des liquides scintillants organiques ou inorganiques dans un flacon en verre ou en polyéthylène. Le mélange doit être homogène et protégé de la lumière pour éviter les phénomènes de luminescence. L'échantillon doit être également préalablement purifié pour éviter les interférences énergétiques et les réactions indésirables des constituants de la matrice avec le liquide scintillant.
Une fraction non négligeable de l'énergie absorbée par les liquides scintillants lors d'une interaction avec une particule alpha ou bêta est transformée, par luminescence, en photons susceptibles d'être détectés par un photomultiplicateur.
Les rendements de détection dépendent de l'énergie de l'émetteur bêta et de l'extinction de fluorescence par l'échantillon. Ces rendements peuvent être proches de 100 % pour les radio-isotopes dont l'émission bêta est de haute énergie.

En ce qui concerne la mesure de l'iode 129, son énergie d'émission bêta est élevée, 154 keV, ce qui implique un meilleur rendement de détection en scintillation liquide (60 à 95 %) qu'avec la spectrométrie gamma (< 5 %).
La limite de détection est estimée à 10 mBq avec cette technique.

II.7.3.4 TIMS

La spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS pour Thermal Ionization Mass Spectrometry) est l'une des techniques les plus sensibles et précises pour l'analyse isotopique en laboratoire.
Les échantillons sont chargés dans l'instrument, sans solvant et ils sont ensuite atomisés, évaporés et ionisés sur la surface chaude des filaments. L'iode est ensuite détecté par spectrométrie de masse.
Par ionisation de surface négative à environ 1000 K (95, 100), l'iode peut être ionisé en iodure avec 1 % d'efficacité d'ionisation lorsqu'un filament épais est utilisé. La température de la région d'ionisation du TIMS, qui est bien inférieure à celle de l'ICP-MS (environ 4 000 K à 10 000 K), induit une déviation relativement faible de l'énergie cinétique des ions. Comme la sensibilité en abondance de l'iode 127 (trainée de pic sur le 129) provient de la déviation de l'énergie cinétique des ions, l'utilisation du TIMS pourrait être recommandée pour déterminer le rapport isotopique de l'iode ($^{129}I/^{127}I$). De plus, une amélioration supplémentaire de la sensibilité en abondance peut être obtenue en appliquant des méthodes de correction statistiques.
La limite de détection pour le rapport isotopique est 10^{-8} avec cette technique.

II.7.3.5 Spectrométrie de masse par accélérateur

La spectrométrie de masse par accélérateur (SMA ou AMS pour Accelerator Mass Spectrometry) a été inventée en 1977 (101) afin de détecter les radio-isotopes à vie longue avec de très faibles concentrations en présence de quantités bien plus importantes de leurs isotopes stables.
L'avantage de la spectrométrie de masse est qu'elle est indépendante de l'énergie d'émission du radionucléide, la détermination de l'élément s'effectue en fonction de son rapport m/z (m étant la masse de l'isotope et z étant la charge).
L'AMS a tout d'abord été mise au point pour la datation par le carbone 14 mais cette technique a été rapidement adaptée à la mesure de nombreux autres isotopes stables ou radioactifs à vie longue d'origine cosmique, anthropique ou tellurique, pour des applications très diverses. Il s'agit notamment du béryllium 10, de l'aluminium 26, du chlore 36 et de l'iode 129 (102).
Un spectromètre de masse par accélérateur utilise une source d'ions, un accélérateur, des analyseurs électriques et magnétiques, et un détecteur de particules pour compter les atomes radioactifs individuels en présence de 1 x 10^{15} atomes stables.
L'iode dans la cible AgI (préparée par co-précipitation ou par électrodéposition (103, 104)) est injecté dans le système sous forme d'ion négatif par pulvérisation ionique (par exemple en

utilisant une source d'ions primaires de Cs^+), les ions I^- se forment dans la source de pulvérisation.
Les ions négatifs $^{129}I^-$ et $^{127}I^-$ formés sont ensuite accélérés vers la borne haute tension positive d'un accélérateur en tandem où plusieurs électrons peuvent être éliminés, convertissant les ions négatifs en I_3^+, I_5^+ ou I_7^+. Les ions chargés positivement de l'accélérateur passent ensuite à travers un analyseur magnétique, où les ions de ^{129}I et ^{127}I avec une combinaison bien définie d'état de charge et d'énergie sont sélectionnés, et dirigés vers un détecteur.
Avec cette technique, la limite de détection est estimée à 10^{-9} Bq pour l'iode 129 et à 10^{-13} pour $^{129}I/^{127}I$.
L'accessibilité de cet appareil peut être compliquée en raison de sa taille et de son prix, il n'existait d'ailleurs que 110 AMS dans le monde en 2012, dont seulement 22 qui permettent l'analyse de l'iode 129 (105).

II.7.3.6 Mesure par ICP-MS

Introduit commercialement dès 1983 par PerkinElmer SCIEX, l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), est une technique de mesure élémentaires. Celle-ci permet la séparation, l'identification et la quantification des éléments contenus dans un échantillon en fonction du rapport m/z (m étant la masse et z la charge). Cette technique étant rapide, accessible et permettant la mesure simultanée d'éléments, elle fait dorénavant partie du parc analytique de nombreux laboratoires.
La mesure d'un radionucléide par ICP-MS est directement liée à sa période radioactive. En effet, plus la période est courte, plus l'activité spécifique (A_s) est élevée.

$$A_S = \frac{N_A}{M} \times \frac{ln\,2}{T_{1/2}} \qquad \textit{Eq. (II-4)}$$

N_A = nombre d'Avogadro, M = masse molaire de l'isotope, $T_{1/2}$ = Période

Cela se traduit par la diminution du nombre d'atomes à activité égale et donc de la sensibilité du signal (106). L'iode 129 est donc un excellent candidat à la mesure par ICP-MS en raison de sa demi-vie de 16,1 millions d'années.
Le principe de fonctionnement de l'ICP-MS est illustré Figure II- 20 (107).

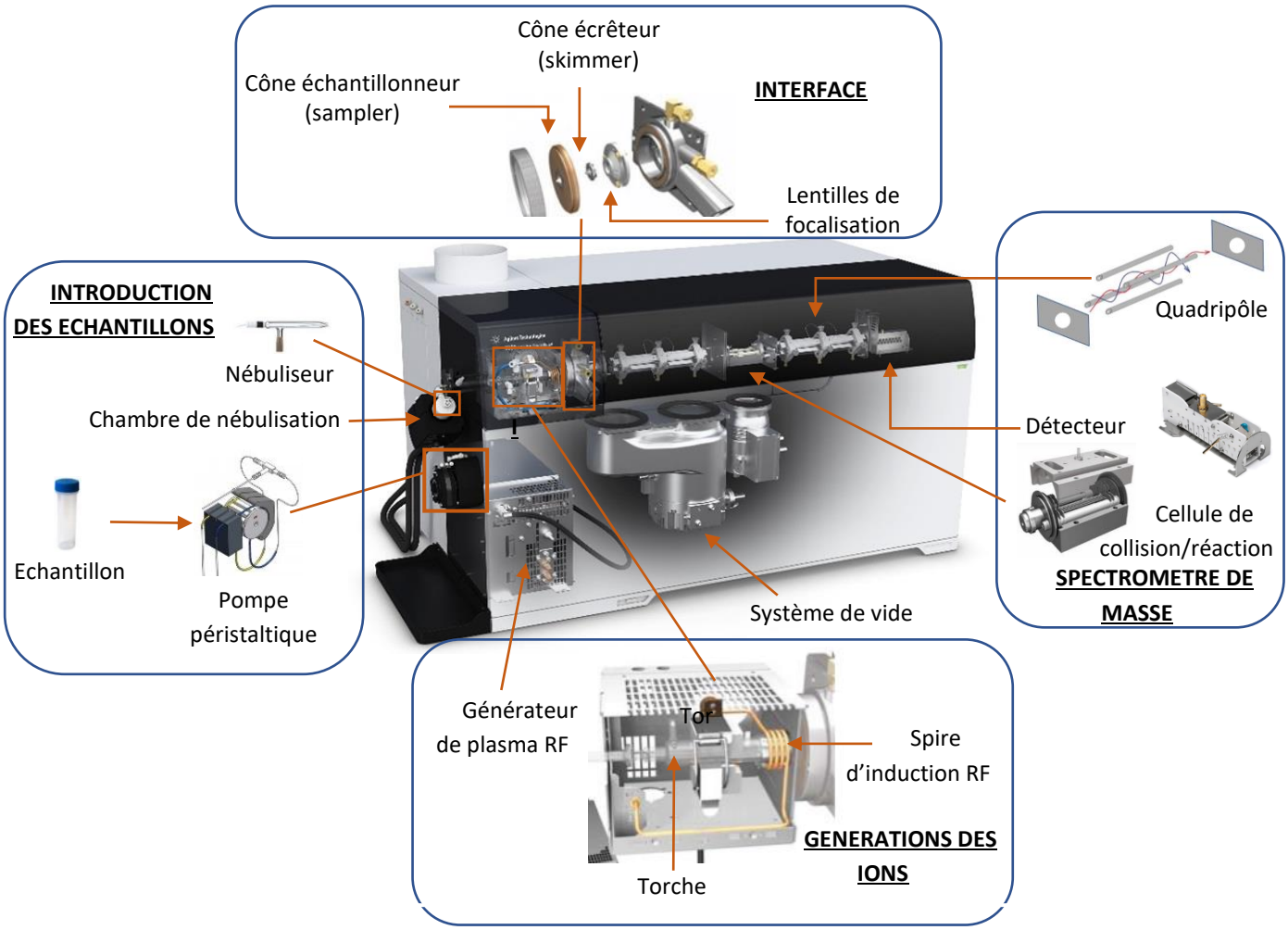


Figure II- 20– Composants de l'ICP-MS triple quadripolaire

II.7.3.6.1 Introduction de l'échantillon

Avec cette technique, l'échantillon liquide ou mis en solution grâce aux techniques décrites ci-dessus, est introduit grâce à un passeur automatique couplé à une pompe péristaltique vers un nébuliseur où il sera transformé en aérosol sous l'action d'un gaz de nébulisation. Le nébuliseur peut être en quartz, verre borosilicaté ou en téflon et existe avec des débits entre 0,05 et 1 mL.min^{-1}. Le risque de bouchage, sa fragilité et son coût élevé sont ses principaux inconvénients.

Ensuite, les particules les plus fines seront sélectionnées par des méthodes de ségrégation physiques dans une chambre de nébulisation qui peut être thermostatée. La quantité d'échantillon introduite dans l'ICP-MS est assez faible. En effet, environ 1 à 2 % de l'échantillon atteint le plasma et le reste est évacué vers les déchets (108). Par conséquent, les facteurs qui influencent, même légèrement, l'efficacité de l'introduction de l'échantillon peuvent avoir des effets importants sur la réponse de l'instrument. L'un de ces facteurs est la température de la chambre de nébulisation, qui est normalement maintenue à environ 2 °C de façon à stabiliser le signal ou pour l'analyse de liquides très volatils à température ambiante. Le fonctionnement

de la chambre de nébulisation à cette température minimise la formation d'oxydes et évite de surcharger le plasma avec du solvant, ce qui peut avoir un effet néfaste sur les performances analytiques.

II.7.3.6.2 Génération des ions

L'aérosol est dirigé vers la torche à plasma. La torche à plasma est constituée de trois tubes où le gaz circule. L'argon est le gaz privilégié pour former le plasma en ICP-MS, bien que des plasmas d'hélium aient été étudiés. Le tube intérieur s'appelle l'injecteur et contient l'aérosol de l'échantillon dans un courant d'argon qui délivre l'échantillon au plasma. Le tube intermédiaire permet de générer le plasma. Le tube externe contient le gaz plasmagène, introduit le long des parois du tube à un débit d'environ 10 $L.min^{-1}$ et sert de couche de refroidissement pour empêcher la torche de fondre. L'extrémité de la torche est le plus souvent entourée d'une bobine d'induction en cuivre, qui est connectée à un générateur de radiofréquence (RF). Le générateur RF alimente la bobine de charge, créant un courant alternatif à haute fréquence qui conduit à la génération d'un champ magnétique induisant à son tour un courant dans le flux d'argon. La température du plasma varie entre environ 4000 et 10 000 K permettant la désolvatation, la vaporisation, l'atomisation et l'ionisation d'une grande partie de l'échantillon. 80 % des éléments du tableau périodique s'ionisent avec un rendement supérieur à 75 % pour donner des ions positifs mono-chargés (109). Un écran peut être inséré entre la torche et la bobine RF. Cet anneau de platine, de nickel ou recouvert d'or, permet de mettre à la masse le système ICP lors de son fonctionnement et de minimiser les décharges secondaires grâce à la diminution du potentiel électrique. Une distribution énergétique plus resserrée est obtenue avec pour conséquence une augmentation de la transmission des ions.

II.7.3.6.3 Interface

Lorsque les ions atteignent l'interface, ils sont extraits, accélérés et focalisés dans une interface composée le plus communément de deux cônes et d'un jeu de lentilles. Le premier cône (en contact avec le plasma) est appelé cône échantillonneur, et le second cône écrêteur. Ces cônes sont habituellement en nickel, mais pour certaines applications, ils peuvent être en platine, de façon à éviter des interférences dues aux isotopes du nickel. Une pompe est utilisée pour maintenir une pression d'interface (entre les cônes) d'environ 150 à 300 Pa. Les ions sont ensuite extraits dans le cône écrêteur (~0,45 mm de diamètre) et dans l'interface qui est maintenue sous vide poussé (~7×10^{-5} – 1×10^{-3} Pa) par une pompe turbomoléculaire. A cette pression, les ions peuvent être guidés efficacement le plus souvent par des surfaces chargées appelées lentilles électrostatiques. Un fluide de refroidissement circule en permanence entre un groupe froid et l'instrument (notamment la bobine RF et les cônes d'interface) pour éviter la surchauffe de ces composants. Perkin Elmer a introduit un troisième cône, le super écrêteur (ou «hyper skimmer» en anglais) situé derrière l'écrêteur.

Le changement de pression entre la source et l'analyseur se fait alors en plusieurs petites étapes, permettant de réduire la dispersion du faisceau d'ion, d'obtenir une meilleure focalisation du faisceau et de limiter le dépôt des échantillons sur les surfaces internes.

II.7.3.6.4 Spectromètre de masse

Après avoir transité par le système d'optique ionique, les ions arrivent à l'analyseur de masse. Plusieurs types d'analyseurs de masse ont été utilisés en ICP-MS, notamment le quadripôle, le secteur magnétique et le temps de vol (TOF) (110, 111). L'analyseur de masse quadripolaire est le plus couramment utilisé.

Un quadripôle est essentiellement un filtre de masse, séparant les ions en fonction de leur rapport m/z (défini comme la masse d'un ion divisée par sa charge). Un quadripôle se compose de quatre barreaux métalliques hyperboliques ou cylindriques parallèles (généralement de 15 à 20 cm de long). Les barreaux sont séparés en deux paires opposées et soumises à une tension continue (V) et un courant alternatif (U). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des courants alternatifs de même amplitude et de signe opposé. Pour un courant alternatif (U) et une tension continue (V) fixés, un ion de rapport m/z traversera le quadripôle s'il a une trajectoire stable en faisant une sinusoïde sans toucher les barreaux. Si l'ion ne possède pas le bon rapport m/z pour U et V fixés, sa trajectoire sera instable, et l'ion finira par heurter un des barreaux du quadripôle. En augmentant U/V progressivement tous les ions seront déstabilisés sauf ceux ayant le bon rapport m/z permettant de réaliser un balayage de fréquence pour filtrer les ions successivement.

La résolution d'un analyseur de masse est sa capacité à distinguer les masses adjacentes. On peut définir la résolution dans un ICP-MS de deux manières. La première consiste à mesurer la largeur du pic de masse à une hauteur de pic particulière (généralement 10 % du maximum). Dans ce cas, pour les analyseurs quadripolaires, la résolution est normalement d'environ 0,75 uma (unités de masse atomique). La seconde consiste à calculer le rapport M/ΔM, où M est la masse du pic de l'analyte et ΔM est la différence de masse par rapport au pic le plus proche pouvant être séparé.

La sensibilité en abondance est la contribution qu'un signal pour un isotope (m/z) apporte aux masses adjacentes, (m/z)±1 et jusqu'à (m/z)±4. On parle également de traînée de pic, qui peut provoquer des interférences lorsque le signal à une masse est considérablement plus élevé que le signal à une masse adjacente. Cela peut être gênant lors de la mesure d'isotope à l'état de trace en présence d'un isotope majoritaire.

II.7.3.6.5 Détecteur

Le détecteur le plus couramment utilisé en ICP-MS est un multiplicateur d'électrons (EM). Les ions chargés positivement heurtent la première dynode du détecteur qui est maintenue à une tension négative élevée (-10 à -100 volts (112)). L'impact de l'ion sur le détecteur provoque l'émission de plusieurs électrons de la surface, qui, à leur tour, viennent heurter la dynode suivante libérant plus d'électrons. Ce processus se poursuit, générant une cascade d'amplification qui aboutit à un signal suffisamment important pour être mesuré de manière

fiable en tant que "coups". Les limites de détection typiques en ICP-MS se situent autour de la dizaine de ppt ($ng.kg^{-1}$) pour la plupart des éléments. La majorité des détecteurs peuvent fonctionner en mode impulsionnel (pulse) et analogique (analogue). Ces détecteurs, dits doubles, passent automatiquement du mode pulse au mode analogique lorsque l'intensité du signal dépasse un certain seuil, ce qui permet d'étendre la plage dynamique linéaire du détecteur à environ 8 à 12 ordres de grandeur. Ces deux modes de détection nécessitent un étalonnage croisé pour assurer une réponse linéaire optimale sur les deux plages. La durée pendant laquelle l'instrument acquiert des données à une valeur m/z particulière est appelée le dwell time (temps d'intégration). Des temps de séjour plus longs permettent des mesures plus précises (et sensibles) au niveau du détecteur en faisant la moyenne du signal sur une plus longue période. Cependant, cela peut engendrer un bruit de fond plus important. Un compromis doit donc être trouvé. Un certain nombre d'autres paramètres tels que le nombre de balayages ou de répliques peuvent également être définis. Pour chaque réplique, un nombre de coups est communiqué par l'appareil. La durée d'une réplique correspond au temps d'intégration par pic multiplié par le nombre de balayage.

II.7.3.6.6 Interférences non spectrales

Plusieurs types d'interférences peuvent entraver la mesure en ICP-MS. Les interférences non spectrales proviennent de l'échantillon et sont présentées ci-dessous.
Par ailleurs, le milieu de mesure a une importance majeure en ICP-MS. En effet, la concentration en acide ne doit pas dépasser 10 % pour éviter de corroder le système d'introduction et la concentration en sel ne doit pas dépasser 0,2 % pour éviter de former des dépôts de sel dans le système d'introduction et d'abaisser ainsi le signal.

Effets matrices

La mesure par ICP-MS est très sensible aux effets de matrice des échantillons. Elles affectent principalement l'efficacité de la nébulisation de l'échantillon, le transport de l'aérosol, l'ionisation de l'élément dans le plasma, l'efficacité de l'aspiration des ions dans le spectromètre de masse et, enfin, le rendement de transfert des ions dans le spectromètre de masse lui-même (effet charge-espace) (113). Cela peut affecter la sensibilité.
Afin de contourner cette baisse, le signal est corrigé grâce à l'utilisation d'un étalon interne. Celui-ci doit avoir un m/z proche de celui de l'analyte mesuré et doit avoir un potentiel d'ionisation également proche de celui de l'isotope d'intérêt.
De plus, il est également possible de diluer l'échantillon mais cela engendre une baisse du signal qui se traduit par une augmentation de la limite de détection.
La purification des échantillons ainsi qu'une optimisation du milieu de mesure sont les meilleurs moyens pour éliminer les constituants indésirables de la matrice et s'affranchir de cet effet.

Effet mémoire

L'effet mémoire est un phénomène qui intervient en ICP-MS lors de la mesure de certains éléments et amplifié lors de l'analyse d'éléments volatils. Ce phénomène génère des contaminations croisées entre les échantillons. De plus, l'iode possédant de nombreux degrés

d'oxydation, il peut facilement changer de forme et rester adsorbé sur les parois du système d'introduction, ou même sur les cônes ou les lentilles (114, 115).

II.7.3.6.7 Interférents spectraux

Les interférences spectrales constituent l'une des principales limitations de l'ICP-MS. Elles correspondent à la détection de deux espèces différentes dont les rapports m/z sont trop proches pour être résolus par un ICP-MS. Il existe trois catégories d'interférences spectrales (116) :

- l'interférence isobarique qui intervient lorsque deux isotopes de deux éléments différents ont la même masse. C'est par exemple le cas pour $^{129}I^+$ et $^{129}Xe^+$;
- l'interférence polyatomique qui provient de la combinaison des constituants principaux du plasma ou de la matrice (argon, oxygène, hydrogène, azote, carbone...) avec l'isotope à analyser. C'est le cas par exemple du sélénium où les interférences polyatomiques majoritaires sont engendrées par les dimères $^{111}Cd^{16}O^+$ et $^{113}Cd^{16}O^+$ qui interfèrent respectivement avec $^{127}I^+$ et $^{129}I^+$;
- l'interférence due aux ions doublement chargés, qui se forment en plus de l'espèce majoritaire mono-chargée, a lieu principalement lorsque le potentiel de deuxième ionisation d'un élément est inférieur à celui de première ionisation de l'argon. L'exemple le plus répandu est certainement celui de Ba, élément qui possède le potentiel de deuxième ionisation le plus faible du tableau périodique, ainsi $^{138}Ba^{++}$ est par exemple susceptible d'interférer sur $^{69}Ga^+$.

Afin de minimiser ces interférences, plusieurs solutions existent dont :

- une séparation chimique des interférents préalablement à la mesure. Les éléments interférents sont séparés et des solutions mono-élémentaires sont obtenues ;
- l'utilisation d'une équation de correction (117) :

$$I_{analyte}(M) = I_{totale}(M) - \left(\frac{a_{int}(M)}{a_{int}(M')}\right) X\ I_{int}(M') \qquad \textit{Eq.(II-5)}$$

Où $I_{totale}(M)$, $I_{analyte}(M)$ et $I_{int}(M)$ sont les intensités totales, de l'analyte et de l'interférent à la masse M, respectivement, $I_{int}(M')$ est l'intensité de l'interférent à la masse M' et $a_{int}(M)$ et $a_{int}(M')$ est respectivement l'abondance isotopique de l'interférence à la masse M et M' ;

- l'utilisation d'une chambre de collision-réaction avec un flux de gaz, He/H_2 ou O_2 par exemple (96).

II.7.3.6.8 Interférents de l'iode 129 et de l'iode 127

L'iode 129 possède de nombreux interférents polyatomiques et un interférent majeur isobarique (71, 118, 119). Les interférents de l'iode 127 sont également présentés dans le Tableau II- 9 (120).

Tableau II- 9 - Interférents de l'iode 129 et de l'iode 127 lors de la mesure par ICP-MS

Interférent de	Élément	Interférent	Type d'interférence	Origine
^{129}I	Xe	$^{129}Xe^+$	Isobarique	Impureté dans Ar
	Y	$^{89}Y^{40}Ar^+$	Polyatomique	Echantillon
	Mo	$^{97}MoO_2^+$		
	Cd	$^{113}CdO^+$		
	In	$^{113}InO^+$, $^{115}In^{14}N^+$		
	I	$^{127}IH_2^+$, $^{127}ID^+$		
^{127}I	Y	$^{89}Y^{38}Ar^+$		
	Sr	$^{87}Sr^{40}Ar^+$		
	Rb	$^{87}Rb^{40}Ar^+$		
	Zr	$^{91}Zr^{36}Ar^+$		
	Cd	$^{111}Cd^{16}O^+$		
	Ag	$^{109}Ag^{18}O$		

Dans l'environnement le molybdène, le cadmium, l'indium, et l'yttrium sont présents à des concentrations allant de 1 ppt à 200 ppm (121–123). Leur concentration peut donc être élevée et générer ainsi des interférences à m/z 129. Comme indiqué précédemment, les interférents peuvent être supprimés de différentes façons, notamment avec une étape de purification préalable à la mesure, ou en utilisant une cellule de collision-réaction. ^{129}Xe est présent comme impureté dans l'argon, il n'est donc pas possible de supprimer cet interférent avant l'étape de mesure.

Concernant les interférents de ^{127}I, ils sont certes nombreux mais ne gênent généralement pas la mesure de l'iode stable. En effet, leur présence dans l'environnement est plus faible que celle de l'iode stable. Celle-ci est détaillée dans le paragraphe II.2.

II.7.3.6.9 Cellule de collision-réaction

Depuis l'introduction commerciale en 1997 du premier multipôle pressurisé par Tanner *et al.*, la plupart des fabricants ont progressivement équipé leurs instruments de cellule de collision-réaction avant le quadripôle.

La cellule de collision-réaction est constituée d'un multipôle contenu dans une cellule pouvant donc être pressurisée par un gaz. Différents multipôles ont été introduits par les constructeurs : le quadripôle (Perkin Elmer), l'hexapôle (Thermo Fischer Scientifics) et l'octopôle (Agilent Technologies). Le quadripôle possède un pouvoir de focalisation vers le centre des barres supérieur à l'hexapôle et à l'octopôle. Cependant, la faible amplitude maximale de son potentiel ne permet pas la transmission simultanée d'une gamme de masse étendue (117). A l'inverse, l'octopôle a un pouvoir de focalisation faible mais permet une meilleure transmission simultanée des ions.

Principe de la collision

Le mode de collision utilise un gaz non réactif (Ar, He, Xe, etc…) pour l'élimination des interférences spectrales soit par fragmentation d'un ion polyatomique interférant, soit par discrimination de l'énergie cinétique. Les applications des processus de fragmentation sont limitées en ICP-MS, car en plus des pertes de sensibilité importantes, le transfert d'énergie collisionnelle doit dépasser la force de liaison de l'interférent polyatomique pour produire des fragments d'ions. Le processus de discrimination en énergie cinétique (KED) vise également à réduire les interférences polyatomiques en se basant sur le fait que les espèces polyatomiques sont de plus grande taille que les ions et donc se heurtent plus souvent dans la cellule. Par conséquent, l'énergie cinétique des ions polyatomiques est abaissée dans la cellule par rapport à celle des ions analytes. Ces interférents peuvent donc être exclus du faisceau d'ions en appliquant une barrière de potentiel appropriée après la cellule.

Principe de la réaction

Des gaz réactifs tels que O_2, N_2O, CO_2, H_2, NH_3, CH_4… peuvent être utilisés dans la cellule seuls ou mélangés avec des gaz non réactifs pour la résolution des interférences spectrales. Les réactions ion-molécule en phase gazeuse se produisant dans la cellule sont régies par des propriétés thermodynamiques et cinétiques, qui doivent donc être prises en compte lors du développement de stratégies d'élimination des interférents en utilisant la cellule de collision-réaction. Les réactions pouvant se produire avec un gaz réactif sont présentées ci-dessous, avec A^+ l'ion et G le gaz de collision :

- Transfert de charge :

$$A^+ + G \rightarrow A + G^+ \qquad \textit{Eq.(II-6)}$$

- Transfert d'atome X :

$$A^+ + GX \rightarrow AX^+ + G \qquad \textit{Eq.(II-7)}$$

- Réaction d'association :

$$A^+ + G \rightarrow AG^+ \qquad \textit{Eq.(II-8)}$$

Les réactions doivent être thermodynamiquement favorables pour se produire (124).
L'énergie de réaction est donnée par l'énergie libre ΔGr, avec :

$$\Delta Gr = \Delta Hr - T\Delta Sr \qquad \text{Eq.(II-9)}$$

où T est la température et ΔSr est l'entropie de la réaction.
Dans la plupart des cas, l'entropie d'une réaction de transfert de petites particules est négligeable. Ainsi, seule l'enthalpie de réaction, définie comme la différence entre les sommes des enthalpies de formation ΔHf des produits et des réactifs, est considérée :

$$\Delta Hr = \sum \Delta Hf \text{ (produits)} - \sum \Delta Hf \text{ (réactifs)} \qquad \text{Eq.(II-10)}$$

Si l'enthalpie de réaction ΔHr est < 0, la réaction est exothermique et donc thermodynamiquement favorable car elle libère de l'énergie dans l'environnement. Si l'enthalpie de réaction ΔHr est > 0, alors la réaction est endothermique et ne se produira que si une énergie supplémentaire est fournie au système.
Il y a deux modes de détection lorsqu'on utilise un gaz dans la cellule de collision réaction pour supprimer des interférents isobariques :

- le premier mode est le mode on-mass où l'ion interférant réagit avec le gaz. Le rapport m/z de l'interférent est modifié et est dorénavant différent de celui de l'analyte d'intérêt. L'analyte peut alors être mesuré sans interférence ;
- le deuxième mode est le mode mass-shift où l'analyte réagit avec le gaz, formant un ion produit avec un rapport m/z différent de celui de l'interférent. L'analyte peut ensuite être mesuré à du m/z des ions produits.

II.7.3.6.10 L'ICP-MS/MS

Un nouveau type d'instrument, l'ICP-MS/MS, a été introduit en 2012 par Agilent pour révolutionner la mesure par ICP-MS sous le nom de ICP-QQQ-MS (8800).
Ces instruments sont équipés d'un quadripôle supplémentaire positionné en amont de la cellule de collision-réaction comme l'indique la Figure II- 21. Ce quadripôle permet de sélectionner les ions entrant dans la cellule, puisque tous les composants de la matrice et les analytes non ciblés sont exclus, évitant la formation de sous-produits indésirables dans la cellule avant qu'ils n'atteignent le deuxième filtre de masse. Ensuite le gaz réagit soit avec l'interférent (mode de détection on-mass), soit avec l'analyte d'intérêt (mode de détection mass-shift) selon le gaz sélectionné. Le second filtre de masse est donc fixé au m/z d'intérêt selon le mode de détection.

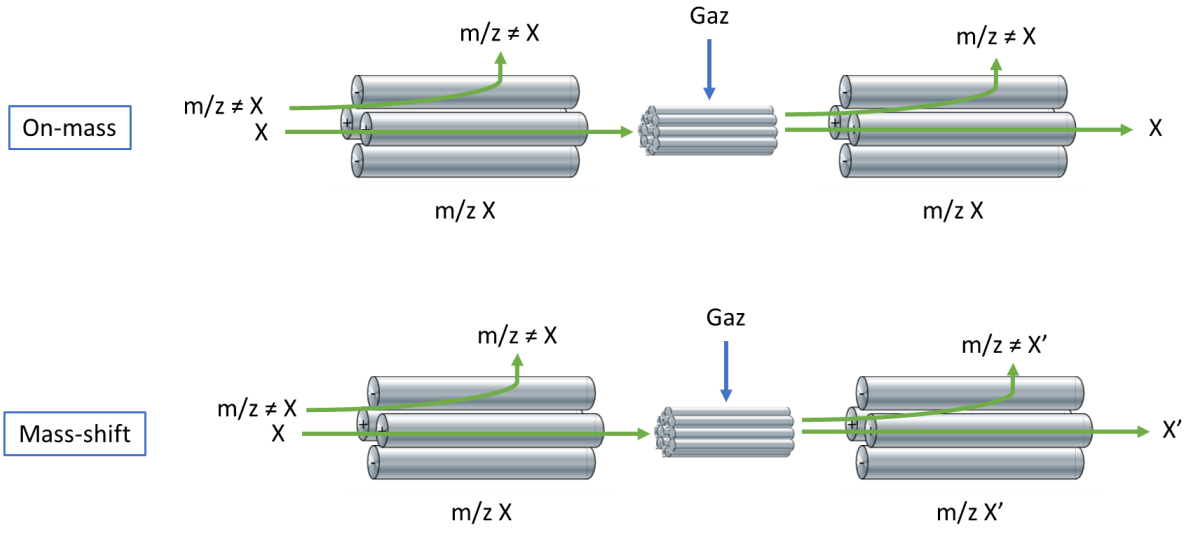


Figure II- 21- Présentation des modes on-mass et mass-shift en MS/MS

L'élimination des interférences par collision ou réaction, est nettement plus efficace avec le mode MS/MS par rapport à un ICP-MS simple quadripolaire.

Dans le cadre de la mesure de l'iode 129 et du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$, différents instruments ont pu être utilisés avec plusieurs milieux de mesures et des techniques différentes de suppression des interférents spectraux. Ces travaux sont résumés dans le Tableau II- 10 [6] et permettent d'observer que les limites de détection en iode 129 et $^{129}I/^{127}I$ sont supérieures aux niveaux de l'environnement ou du moins très proches.

Tableau II- 10- Comparaison des limites de détection en ^{129}I et $^{129}I/^{127}I$ par ICP-MS de plusieurs études

Echantillon	Instrument	Quadripôle	Milieu de mesure	Suppression des interférents spectraux	Limite de détection	Référence
Végétal	PlasmaQuad PQ2 (VG elemental)	Simple	$NaHSO_3$	Soustraction de ^{129}Xe par la mesure de ^{131}Xe	^{129}I : 9 $mBq.kg^{-1}$	R.J. Cox *et al.*(125)
Eau de surface	SOLA ICP-MS (Finnigan MAT)	Simple	HNO_3	Purification avant mesure et utilisation d'un nébuliseur ultrasonique	^{129}I : 20 $mBq.L^{-1}$	D.M. Beals *et al.*(126)
Sol	Yokogawa PMS -2000	Simple	Na_2SO_3	Soustraction de ^{129}Xe par mesure du blanc	^{129}I : 500 $mBq.L^{-1}$	Y. Muramatsu *et al.*(91)
	Platform ICP (Micromass)	Simple	Spectrasol CFA-C	Soustraction de ^{129}Xe par mesure du blanc	^{129}I : 640 $mBq.L^{-1}$	C.F. Brown *et al.*(127)
	Elan DRCe (Perkin-Elmer)	Simple	TMAH	^{129}Xe supprimé ➔ Réaction avec O_2	^{129}I : 962 $mBq.L^{-1}$ $^{129}I/^{127}I$: 10^{-7} –10^{-8}	H. Fujiwara *et al.*(128)
	Agilent 7700x (Agilent Technology)	Simple			$^{129}I/^{127}I$: 10^{-7}	T. Ohno *et al.*(129)
	Agilent 8800 (Agilent Technology)	Double	TMAH		$^{129}I/^{127}I$: 10^{-7}	G. Yang *et al.*(71)
			TMAH + Na_2SO_3		$^{129}I/^{127}I$: 10^{-8}	T. Ohno *et al.*(119)
Urine	Elan 5000 (Perkin-Elmer Sciex)	Double	NH_4OH	Soustraction de ^{129}Xe par mesure du blanc	^{129}I : 8 $Bq.L^{-1}$	M. Haldimann *et al.*(130)
Nourriture	Elan 5000 (Perkin-Elmer Sciex)	Double	TMAH	Soustraction de ^{129}Xe par la mesure de ^{131}Xe	50 $Bq.L^{-1}$	G. Rädlinger *et al.*(131)
			HNO_3		4 $Bq.L^{-1}$	M.Haldimann *et al.*(132)

Chapitre III.

Stratégie retenue

III. Stratégie retenue

Dans ce chapitre, la stratégie retenue pour évaluer la réémission de l'iode 129 du compartiment marin vers le littoral sera présentée.
Pour traiter les échantillons permettant cette évaluation, les méthodes sélectionnées pour les étapes de traitement chimiques seront présentées.

III.1. Volet environnemental

L'iode 129 est rejeté de façon continue dans l'atmosphère et dans l'environnement marin par les usines de retraitement du combustible usé, notamment l'usine Orano La Hague en France. La réémission de l'iode 129 du compartiment marin vers le littoral par émission de gaz ou d'aérosol a été de nombreuses fois étudiée, mais pas quantifiée, afin de comprendre l'enrichissement en ^{129}I sur le littoral (44, 133–135).
Cependant, les études concernant l'évaluation de cette réémission au regard des rejets atmosphériques directs sont très peu nombreuses, voire inexistantes.
Par ailleurs, une parfaite connaissance de l'iode 129, de sa spéciation, de ses concentrations et de son comportement dans les différents compartiments de l'environnement est primordiale. L'iode est un élément sensible à son environnement et réagit pour former différentes espèces inorganiques et organiques. Les études traitant de ^{129}I et de sa spéciation restent néanmoins très rares compte tenu de la complexité de sa quantification en raison de limites de détection incompatibles avec les concentrations potentiellement mesurables dans l'environnement, même à proximité des sites de retraitement du combustible.
Dans le cadre de la surveillance radiologique de l'environnement, l'IRSN, mais également des exploitants et associations, réalisent des prélèvements dans le cadre de l'étude du « bruit de fond » radiologique sur la quasi-totalité du territoire français (45).
Les prélèvements réalisés autour de l'usine Orano La Hague, analysés en spectrométrie gamma, nous ont permis d'observer que :

- sur les 251 prélèvements (d'environ 1 semaine) d'aérosols à 80 $m^3.h^{-1}$ réalisés entre mars 2017 et février 2022, l'activité de 135 échantillons n'a pas pu être déterminée en raison de la limite de détection supérieure à celle-ci (Figure III-1).
- sur les 228 prélèvements de gaz (d'environ 1 semaine) réalisés entre novembre 2016 et mai 2022, l'activité de 79 échantillons n'a pas pu être déterminée pour les mêmes raisons (Figure III-2).
- sur les 18 échantillons d'eau de mer prélevés entre décembre 2016 et juillet 2020, aucune activité n'a pu être déterminée (Figure III- 3). Les prélèvements d'eau de mer à la sortie du conduit de rejet de l'usine Orano La Hague ne sont pas inclus dans cette figure.

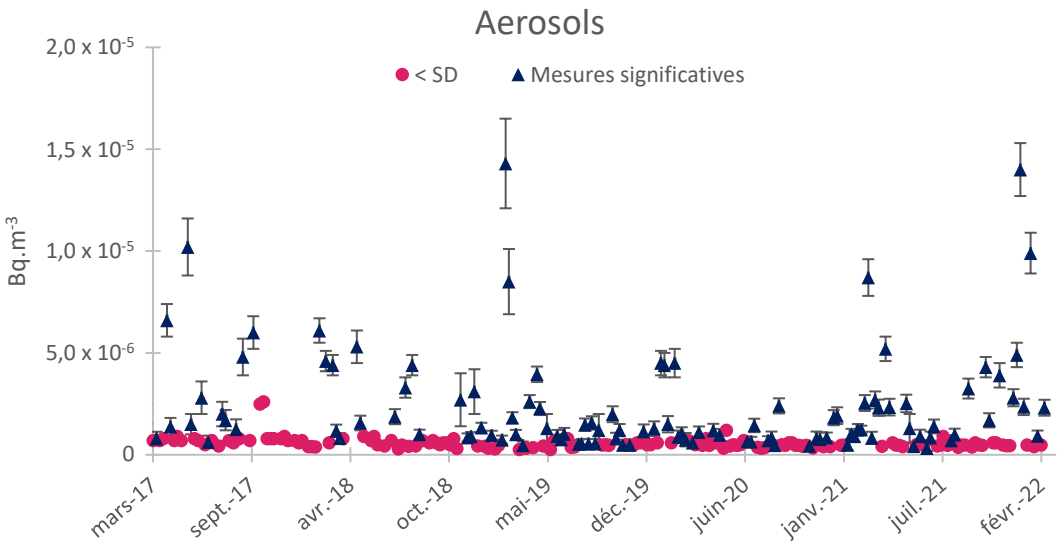


Figure III- 1- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements d'aérosols réalisés entre mars 2017 et février 2022

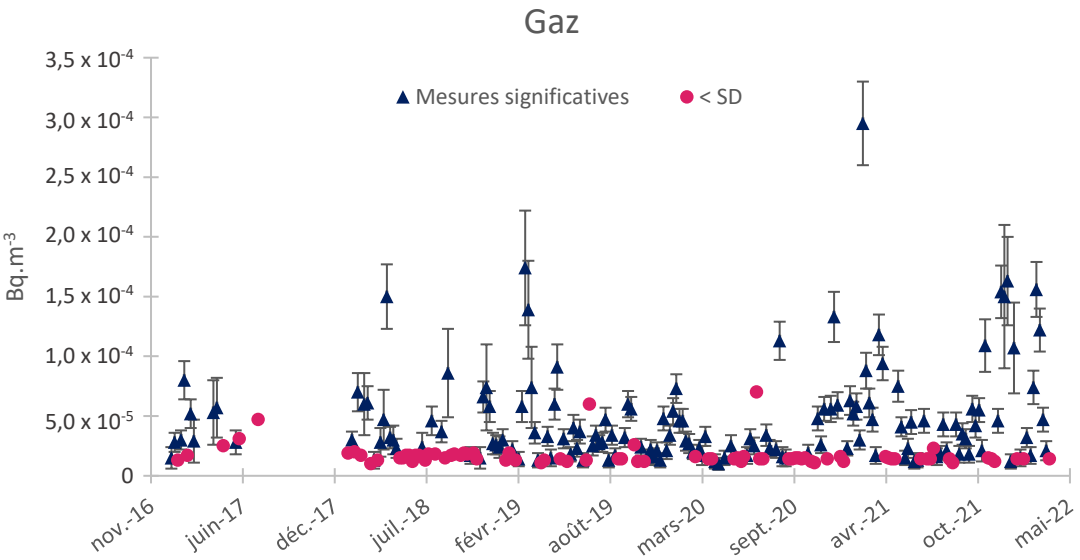


Figure III- 2- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements de gaz réalisés entre novembre 2016 et mai 2022

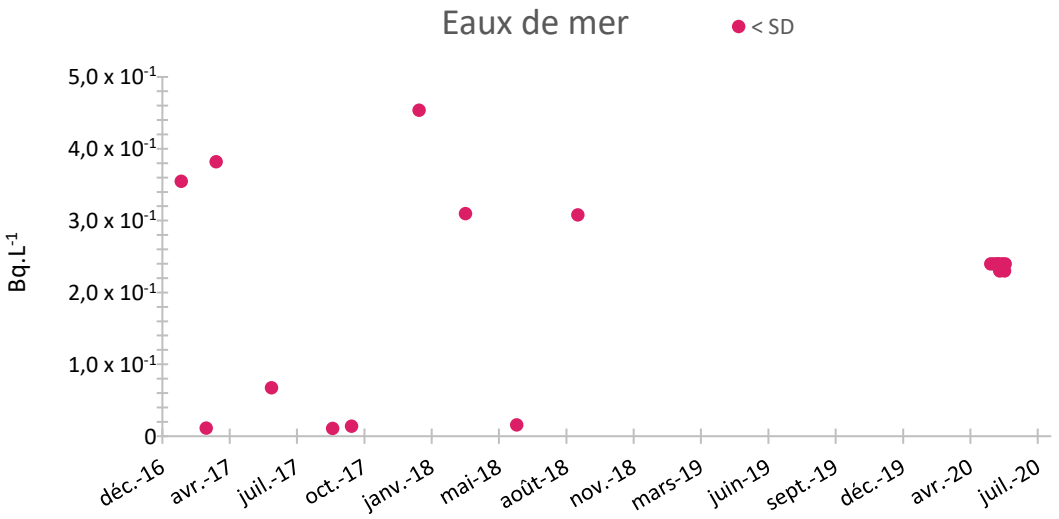


Figure III- 3- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements d'eau de mer réalisés entre décembre 2016 et juillet 2020

Ce travail de thèse s'intéresse donc à faire une comparaison entre les niveaux atmosphériques issus de ces deux sources de rejets (dans l'atmosphère et l'eau de mer). Pour cela, des prélèvements s'effectueront sur une plateforme technique de l'IRSN proche de l'usine Orano La Hague (Plateforme technique IRSN La Hague, PTILH).

La technique de prélèvement des échantillons doit pouvoir permettre une quantification de l'iode 129. Pour cela, le débit de prélèvement devra être suffisamment élevé pour piéger une quantité détectable de ce radionucléide mais pendant une durée limitée de façon à éviter les risques de migration.

Afin de composer avec toutes ces contraintes, l'utilisation d'un préleveur automatique avec un système permettant le prélèvement des aérosols et des gaz en prenant en compte toutes les difficultés sera mis en place. Ce système devra permettre de différencier les formes et la provenance de l'iode. Ces systèmes seront constitués de charbons et de filtres, matrices couramment utilisées dans le cadre de la surveillance de l'environnement à l'IRSN, et permettront donc une meilleure approche métrologique.

III.2. Volet métrologique

En vue de la mesure de ^{129}I dans les prélèvements d'aérosols et de gaz, une nouvelle méthode d'analyse sera mise en place. Ce nouveau protocole devra être applicable aussi bien en routine qu'en cas de crise en termes de limite de détection et rapidité. Il permettra à l'IRSN de renforcer sa stratégie de surveillance environnementale à proximité de certains sites nucléaires et d'apporter des éléments de réponse dans le cas d'un accident majeur pour la reconstitution des dépôts sur les territoires contaminés et l'évaluation des doses reçues par les populations.

Certaines contraintes seront à prendre en compte lors de l'élaboration de cette méthode d'analyse. En effet, les changements de milieu peuvent engendrer des pertes d'iode dues à des changements de formes chimiques. Une attention particulière devra donc être portée à la compatibilité des milieux entre les différentes étapes

III.2 1. Extraction de l'iode

Les prises d'essai traitées avec les techniques d'extraction présentées dans le chapitre II peuvent être faibles (≤ 1 g). C'est par exemple le cas pour la minéralisation acide et basique assistée par micro-onde ou avec la bombe de combustion à flux d'oxygène. Ces prises d'essai ne permettront pas de diminuer la limite de détection pour atteindre les niveaux environnementaux. La minéralisation acide permettra néanmoins d'extraire l'iode des échantillons solides avec une prise d'essai bien plus importante (> 10 g).
L'iode changeant de forme en milieu acide, de nombreuses précautions devront être prises afin d'éviter des pertes et avoir le meilleur rendement d'extraction possible.

III.2 2. Purification de l'iode

Afin d'éliminer la matrice ou les éléments indésirables et de concentrer l'échantillon, une étape de purification de l'échantillon est nécessaire.
Dans le cadre de cette étude, la technique sélectionnée pour réaliser cette étape de purification est la chromatographie liquide en phase aqueuse. En effet, celle-ci est rapide et ne nécessite pas l'utilisation de solvants organiques. Ces solvants, dans le cadre du traité REACH, vont progressivement être interdits à la vente.

III.2 3. Mesure

L'objectif de la thèse étant de développer une méthode de mesure compatible avec des applications environnementales, il est nécessaire d'abaisser les limites de détection et de mesurer le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$.
Les techniques de mesures nucléaires ne donnent pas accès au rapport isotopique. La spectrométrie de masse est donc une technique idéale pour les mesures dans le cadre de cette étude.
La spectrométrie de masse par accélérateur, bien que présentant une excellente sensibilité et sélectivité, est une technique très couteuse et peu présente dans les laboratoires. Comme indiqué précédemment, il n'existe qu'une vingtaine d'AMS dans le monde qui permettent la mesure de l'iode 129.
L'ICP-MS constitue donc une parfaite alternative pour mesurer ^{129}I et $^{129}I/^{127}I$, et plus particulièrement l'ICP-MS/MS qui permettra une meilleure suppression des interférents grâce à sa cellule de collision réaction et à ses deux filtres de masse. Par ailleurs, une attention particulière sera portée aux gaz de collision réaction et aux paramètres de la cellule.

Les milieux de mesure de l'iode par ICP-MS dans la littérature peuvent être acides ou basiques. Afin d'avoir les meilleures limites de détection possibles, le milieu de mesure sera scrupuleusement étudié.

Par ailleurs, une validation du protocole sera réalisée avec des mesures croisées en spectrométrie gamma ou suite à l'analyse d'échantillons dopés ou ayant des concentrations certifiées.

Chapitre IV. Technique de traitement de l'iode 129 particulaire et gazeux

IV. Technique de traitement de l'iode particulaire et gazeux

Ce chapitre détaille les différents appareils et réactifs utilisés ainsi que les méthodes employées tout d'abord lors du prélèvement des échantillons contenant l'iode gazeux et particulaires puis de l'analyse de ceux-ci. Dans un premier temps, l'étape relative au prélèvement de l'échantillon sera présentée, puis dans un deuxième temps, la minéralisation des échantillons solides. Dans un troisième temps, la résine d'extraction employée lors de cette thèse pour isoler l'iode de l'échantillon sera détaillée. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de l'appareil et des conditions de mesure.

IV. 1. Prélèvements

Dans le cadre de cette thèse, des prélèvements d'iode gazeux et particulaire seront effectués près d'une usine de retraitement du combustible usé, Orano La Hague.
Cette usine (Lat.49˚40'40 ''N, Long. 1˚52'40''W) est située en Normandie, plus spécifiquement dans la région du Cotentin, à environ 400 km à l'ouest de Paris. Lors de son fonctionnement, l'usine rejette dans l'atmosphère principalement du krypton 85, du tritium, du carbone 14, et de l'iode 129 (34). Le Tableau IV- 1 présente des exemples d'activités rejetées en 2019, 2020 et 2021.

Tableau IV- 1 - Activités des principaux rejets gazeux de l'usine ORANO La Hague

Rejets gazeux (TBq.an^{-1})	2019	2020	2021
Gaz rares radioactifs (principalement ^{85}Kr)	379 000	365 000	294 000
Tritium	66	58	54
Carbone 14	20	17	16
Iodes radioactifs (principalement ^{129}I)	0,00669	0,00568	0,00808

Lors de cette étude, les prélèvements en ^{129}I s'effectueront sur la plateforme technique IRSN La Hague (PTILH). La PTILH (Lat. 49°41'42''N, Long. 1°52'24''W) est une plateforme située, comme le montre la Figure IV- 1, sous les vents dominants du sud-ouest, à environ 2 km de l'usine Orano La Hague. Cette plateforme est principalement exposée aux émissions atmosphériques de l'usine. Sa proximité avec la mer lui permet également d'être soumise aux émissions marines et donc aux rejets marins transférés vers l'atmosphère.

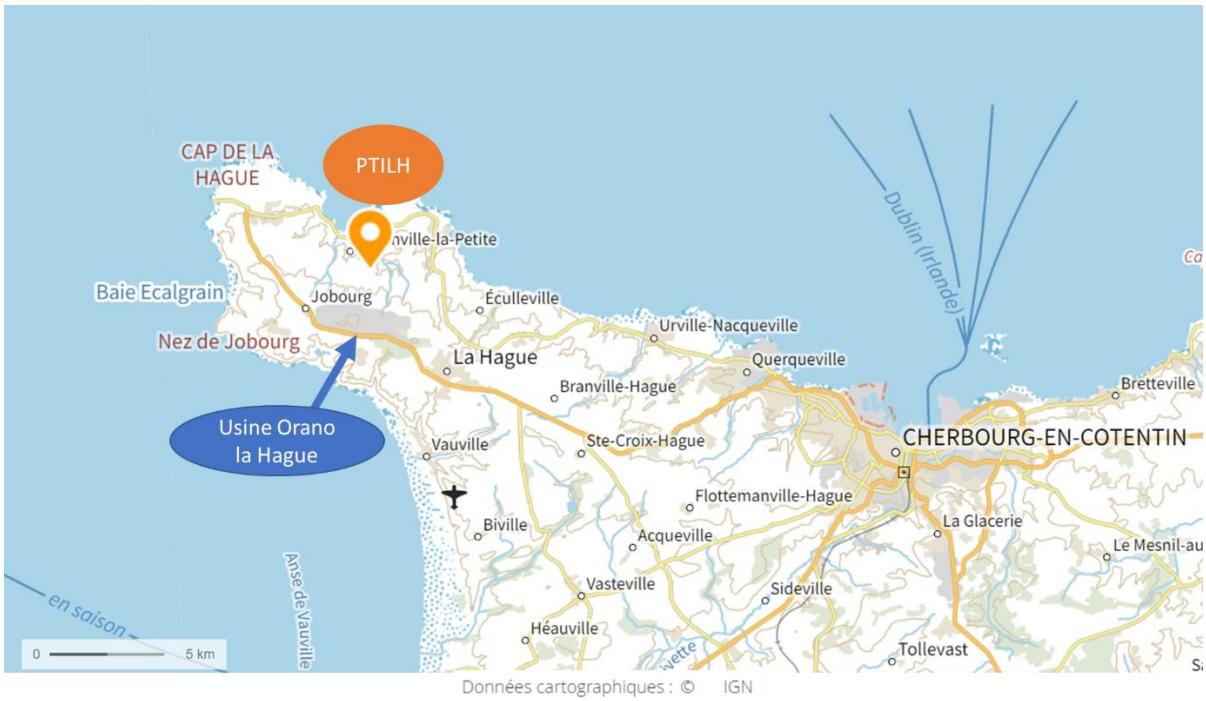


Figure IV- 1- Localisation de la Plateforme technique IRSN La Hague (PTILH)

La PTILH est équipée de plusieurs systèmes de prélèvement (air, eau de pluie, etc..) et de systèmes d'acquisition des données météorologiques (anémomètre ultrasonique, station météo, etc…).

Dans cette étude, un préleveur d'air à haut débit (High Volume Sampler, HIVOL 3000, Ecotech), implanté sur la plateforme expérimentale de l'IRSN, est conçu principalement pour échantillonner des particules. En effet, la pompe HiVol et le régulateur de débit aspirent l'air ambiant à travers un filtre à un débit constant. La taille des filtres pouvant être insérés sur le porte-filtre est de 8 x 10 pouces (20,32 x 25,40 cm). Ce système sera adapté pour les prélèvements des gaz et des aérosols atmosphériques (figure IV-2).

Ce préleveur répond parfaitement aux contraintes de cette thèse. En effet, l'activité en iode 129 étant faible (de 1-100 µBq.L^{-1} (136)) dans l'eau de mer aux alentours de l'usine Orano La Hague, l'activité attendue suite à sa réémission vers le littoral est, par conséquent, faible également. Pour pouvoir la quantifier, il est nécessaire de prélever un volume important d'air afin de maximiser l'iode radioactif piégé. L'appareil sélectionné permet d'effectuer des prélèvements atmosphériques à des débits allant de 45 à 96 ± 1 $m^3.h^{-1}$, ce qui peut être plus élevé que les prélèvements effectués pour la surveillance de l'environnement qui échantillonnent à 80 $m^3.h^{-1}$ sur des filtres de 130 mm.

Dans le cadre de sa thèse, O. T. Bah (50) a utilisé ces préleveurs afin de collecter l'iode sous forme particulaire avec un débit fixé à 60 $m^3.h^{-1}$. Dans son étude, les filtres ont été recueillis en moyenne tous les 15 jours, correspondant à un volume d'air moyen prélevé de 21600 m^3. Étant donné le volume prélevé, la position et la distance du préleveur de l'usine, l'iode 129 sur ces filtres est détectable par spectrométrie gamma (seuil de décision = 4 mBq).

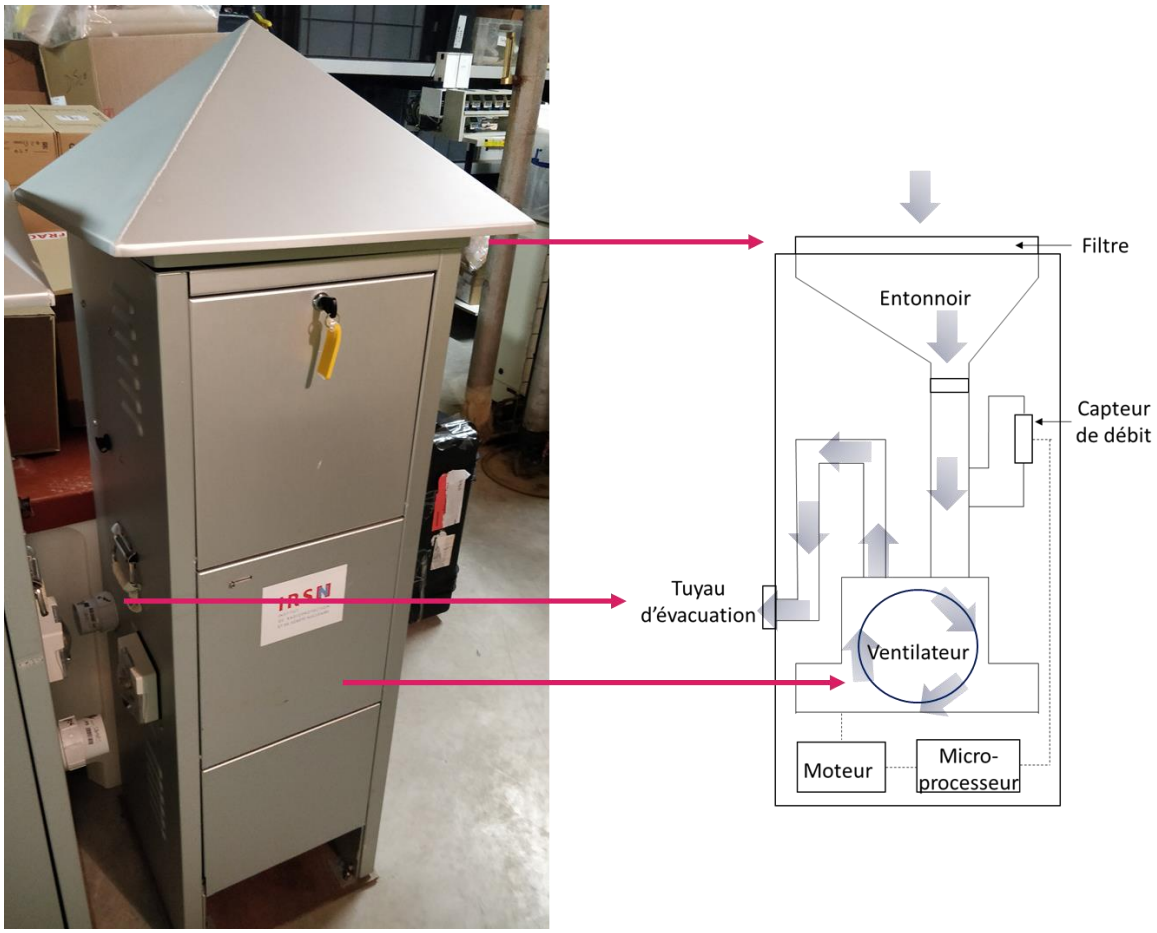


Figure IV- 2- Schéma de fonctionnement d'un HVS

La structure du HVS et son capot permettant d'insérer le filtre, sont en aluminium anodisé, matériau léger et non corrosif (137).

Ce préleveur contient 2 ouvertures. La première ouverture est située sur la face avant et permet d'accéder à l'interface de réglage des débits sélectionnés, de la durée de prélèvement, du mode de déclenchement (manuel ou automatique), etc. La deuxième ouverture permet d'accéder au ventilateur et au moteur.

Le ventilateur (en aluminium) est piloté par un moteur qui est également constitué de matériaux non corrodables. Le ventilateur est équipé de roulements rigides à billes, qui ne nécessitent pas de lubrification. L'entonnoir d'entrée du préleveur est en fibre de verre et permet un changement progressif de la géométrie de l'écoulement, garantissant un gradient de pression uniforme et évitant la résistance à l'écoulement. Cette conception permet également d'obtenir les mêmes débits sur toute la section transversale du filtre.

Tous les conduits sont en PVC. Le capteur de débit est un capteur de débit massique de précision qui enregistre le débit et le convertit en un signal électronique.

La régulation du débit est assurée par un variateur de vitesse (parfois appelé inverseur ou variateur de fréquence). Celui-ci contrôle la vitesse du moteur du ventilateur en fonction d'un signal provenant du microprocesseur.

Au démarrage, le préleveur automatique peut prendre jusqu'à une minute pour atteindre le débit désiré, peu importe le débit.

IV.1. 1. Piégeage de l'iode particulaire

Afin de piéger l'iode sous forme particulaire, des filtres seront utilisés et insérés dans l'emplacement prévu par le HVS présenté dans la Figure IV- 3. Pour un piégeage efficace, il faut que la taille des pores du filtre soit inférieure à la taille des particules contenant l'iode. Suite à des mesures avec un impacteur, la taille des particules contenant l'iode sur la PTILH est estimée entre 0,5 et 7 µm (50).



Figure IV- 3- Emplacement du filtre du HVS

Par ailleurs, la composition des filtres devra être compatible avec la mesure afin d'éviter de potentiels interférents. Des filtres en cellulose sont couramment utilisés pour le prélèvement de particules. Cependant, la présence de potassium 40 peut engendrer un bruit de fond élevé en spectrométrie gamma (fond Compton) et donc augmenter la limite de détection. Les filtres en polypropylène monocouche sont une excellente alternative. Ils sont d'ailleurs largement utilisés dans le cadre de la surveillance de l'environnement à l'IRSN et sont commercialisés par l'entreprise 3M™. Après une mesure par spectrométrie gamma, ces filtres ne contiennent aucun interférent énergétique de ^{129}I tel que ^{140}Ba, dont la raie à 29,96 KeV interfère sur la raie à 29,78 KeV de ^{129}I (Annexe 1).
De plus, l'efficacité de piégeage de ces filtres a été étudiée pour différentes vitesses de filtration (138). Ces études ont démontré que l'efficacité de piégeage des particules est optimale pour des particules > 0,3 µm comme l'indique la Figure IV- 4.

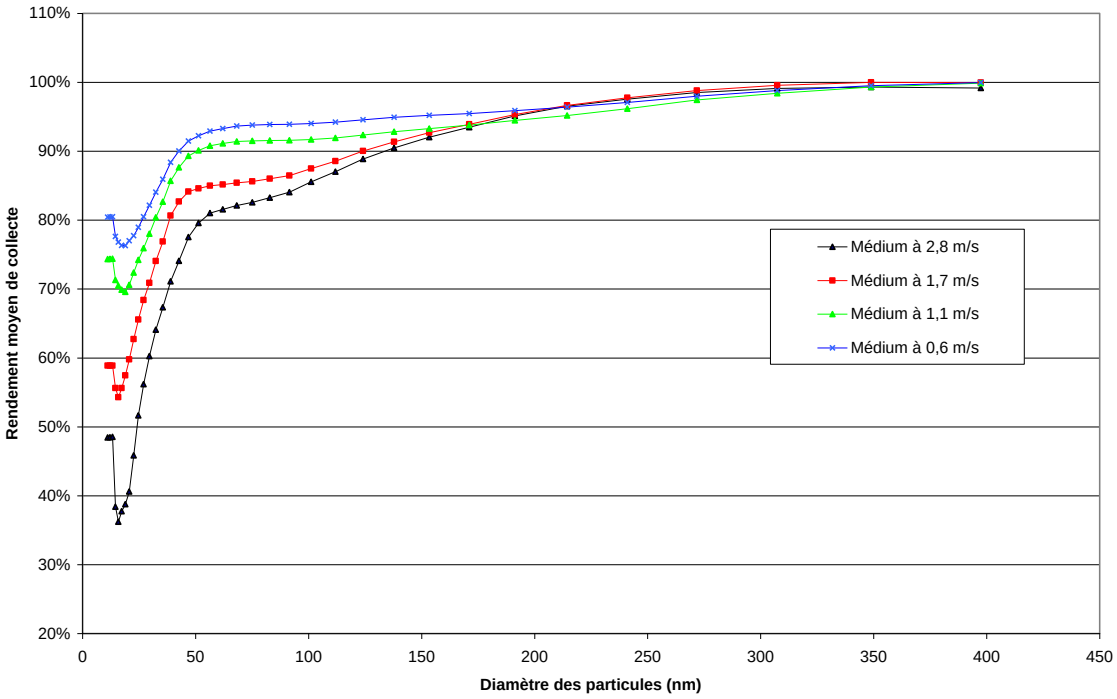


Figure IV- 4- Rendement de collecte moyen du médium filtrant 3M™ en fonction du débit de filtration

Ces filtres conviennent donc parfaitement au prélèvement de l'iode 129 et seront donc utilisés dans cette thèse.

IV.1. 2. Piégeage de l'iode gazeux

Pour piéger l'iode sous forme gazeuse, une colonne de prélèvement en sortie du préleveur automatique, comme lors des prélèvements pendant la thèse de O. T. Bah, sera installée (Figure IV- 5).



Figure IV- 5- Préleveur automatique avec colonne de prélèvement destinée au piégeage de l'iode gazeux

Des couches successives de charbon actif non dopé et dopé en TEDA permettront de séparer et de piéger l'iode gazeux respectivement sous formes de composés inorganiques et de composés organiques. Différents charbons actifs seront étudiés afin de les sélectionner en fonction de leur teneur en iode stable qui pourrait entraver la mesure de $^{129}I/^{127}I$ et de la granulométrie. En effet, plus la taille des grains de charbons est élevée, plus la surface spécifique sera faible. Une quantité plus faible d'iode sera donc adsorbée par les charbons. Les charbons comparés dans cette thèse afin de réaliser une sélection sont présentés dans le Tableau IV- 2.

Tableau IV- 2 - Présentation des charbons utilisés dans la thèse

Nom/référence	Fournisseur	Diamètre moyen des grains
Charbon extra pur	Merck	1,50 mm
Charbon actif, GPR RECTAPUR®	VWR BDH® Chemicals	2,36 mm
Big hydrocarbon Trap Refill	Agilent	0,35 mm
TC-30	Hi-Q	0,84 mm
Cartouche iode 12217	Mirion Technologies	15,84 à 33,96 µm

IV. 2.Traitement chimique

Dans cette étude, les échantillons solides subiront un traitement chimique comprenant une minéralisation acide et une purification par chromatographie liquide. Pour cela, différents réactifs seront utilisés et détaillés au fur et à mesure. Les balances utilisées dans cette étude sont des balances de haute précision (METTLER TOLEDO) (10^{-3} g et 10^{-5}). Celles-ci sont étalonnées annuellement et sont vérifiées tous les jours avec une masse de contrôle. Les pipettes utilisées dans cette étude sont de la marque Eppendorf™ et sont également vérifiées annuellement. Toutes les dilutions ont été réalisées avec de l'eau ultrapure (18,2 ΩM.cm, Merck Millipore).

Lors de la mise en place de la méthode, afin de vérifier le rendement chimique de chaque étape, de l'iode stable sera utilisé sous forme iodure et iodate. Les réactifs permettant de réaliser des solutions d'iode stable sont présentés dans le Tableau IV- 3.

Tableau IV- 3- Réactifs d'iode stable utilisés lors de ce travail de thèse

Réactif	Fournisseur
NaI (grade analytique)	VWR chemicals
KI	Chem-lab analytical
KIO_3	Chem-lab analytical

IV.2. 1. Etalons

Dans ce travail de thèse, avant de traiter les échantillons de l'environnement, des essais seront réalisés avec des échantillons synthétiques. Ces échantillons sont composés d'ammoniaque à 0,1 % pour maintenir l'iode dans un milieu basique et d'iode 129 et 127. De plus, l'iode 131, pourra être utilisé pour déterminer le rendement chimique lors de l'analyse d'échantillons environnementaux. Pour réaliser ces solutions d'iodes, des sources provenant d'Orano Lea seront utilisées. Les dilutions de ces sources seront réalisées par le Laboratoire des Etalons et Intercomparaisons de l'IRSN (LEI). Les caractéristiques des différentes sources après les dilutions sont présentées dans le Tableau IV- 4 et plus en détails dans les annexes 2,3 et 4.

Tableau IV- 4- Sources utilisées dans ce travail de thèse

Source	Radionucléide	Activité ($Bq.kg^{-1}$)	Milieu
E565	^{129}I	4,0 ± 0,24	50 $\mu g.g^{-1}$ de NaI + 50 $\mu g.g^{-1}$ de $Na_2S_2O_3$
E624		24 800 ± 1 700	
E646	^{131}I	127 200 ± 2 600	

IV.2. 2. Minéralisation acide

Les charbons sur lesquels l'iode sous sa forme gazeuse s'est adsorbé et les filtres ayant retenu l'iode sous sa forme particulaire, seront mis en solution par minéralisation acide. Pour cela, comme indiqué dans le Chapitre II, cette étape s'effectuera en système fermé.
Le principe de cette minéralisation acide est basé sur le changement de forme de l'iode en milieu acide. En effet, l'iode en milieu acide sera sous une forme gazeuse, I_2, et va donc être extrait de l'échantillon. Le gaz va être dirigé vers une solution basique avec une pompe, où il sera piégé. Pour améliorer le rendement de cette étape, le mélange échantillon/acide est chauffé avec un système permettant de contrôler la température.

IV.2.2. 1. Acides utilisés

L'acide nitrique, par son pouvoir oxydant, sera utilisé dans cette thèse. HNO_3 n'étant pas toujours suffisant pour minéraliser l'échantillon, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) peut également être utilisé pour dissoudre les métaux (acier ou fer). L'acide perchlorydrique ($HClO_4$), plus oxydant que HNO_3, est parfois employé pour la minéralisation des matrices d'origine biologique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, les 3 acides utilisés afin de déterminer celui ou ceux qui permettront la minéralisation des filtres et des charbons sont répertoriés dans le Tableau IV- 5.

Tableau IV- 5 - Acides utilisés pour la minéralisation acide

Acide	Fournisseur
HNO_3 8 M	LCH Chimie
H_2SO_4 95 % (v/v)	VWR BDH Chemicals
$HClO_4$ 70 % (v/v)	

IV.2.2. 2. Appareil de minéralisation acide

La technique de minéralisation présentée dans la figure II-14 est une technique fabriquée de manière « artisanale » (60) assemblé sur mesure pour l'extraction de l'iode. Bien que permettant de minéraliser une grande quantité d'échantillon selon le volume du ballon (jusqu'à des dizaines de grammes), de potentielles fuites d'iode gazeux sont possibles et l'étape de chauffage par chauffe-ballon peut être longue (plusieurs heures). En effet, l'appareil peut prendre plus d'une heure pour atteindre la température maximale de l'appareil, 450°C.
Un appareil présent dans le laboratoire où est effectué cette étude, le Speed-Digester K-425, peut constituer une alternative très intéressante après quelques adaptations présentées Figure IV- 6.
La société BÜCHI® a développé un système de minéralisation rapide qui permet également de neutraliser les vapeurs acides.

Ce système, le Speed-Digester K-425, permet une transmission de chaleur rapide des résistances à infrarouge vers les échantillons. Le temps de chauffage est donc réduit à moins d'une heure et le refroidissement rapide (139).
Plusieurs tubes (matras) peuvent être insérés dans cet appareil ; 6 tubes de 300 mL ou 5 tubes de 500 mL, ce qui permet une large prise d'essai d'échantillon. En effet, 5 à 10 g peuvent être introduits dans chaque matras.

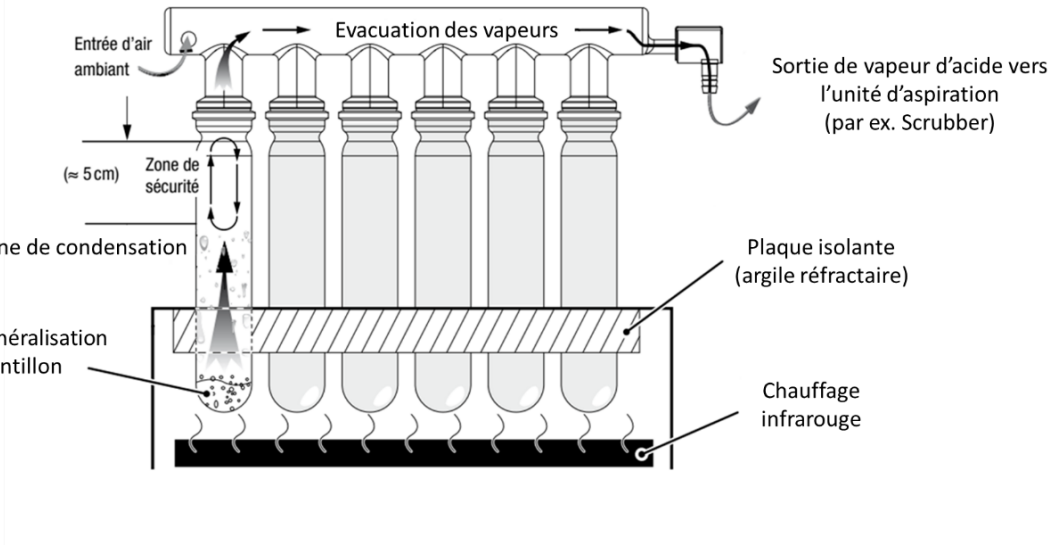


Figure IV- 6- Principe de fonctionnement du Speed-Digester K-425

La température du bloc chauffant du SpeedDigester K-425 peut atteindre 580°C. Le principe de fonctionnement de ce système est le suivant :

- le chauffage infrarouge génère de hautes températures (jusqu'à 580°C) dans les matras ;
- les échantillons sont minéralisés à une température répétable et constante ;
- les vapeurs d'acide remontent vers la zone de condensation. Après le reflux, l'acide redescend jusqu'à l'échantillon et établit un cycle constant ;
- les fumées résiduelles qui ne se condensent pas sont évacuées au moyen d'un Scrubber B-414 présentant un débit approprié qui est illustré Figure IV- 8 (jusqu'à 32 $L.min^{-1}$).

Plusieurs types de rampes d'évacuation des vapeurs peuvent être utilisés avec ce système. Ils sont présentés Figure IV- 7. L'une de ces rampes est adaptée aux tubes de 500 mL et une autre aux tubes de 300 mL. Cette dernière contient des emplacements pour des entonnoirs initialement destinés à l'insertion de peroxyde d'hydrogène pour améliorer le rendement de minéralisation.

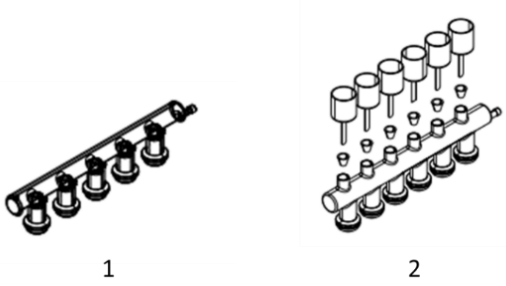


Figure IV- 7- Illustration de deux rampes commercialisées par BÜCHI®. 1 : Rampe 5 positions pour tubes de 500 mL. 2 : Rampe 6 positions pour tubes de 300 mL avec entonnoirs

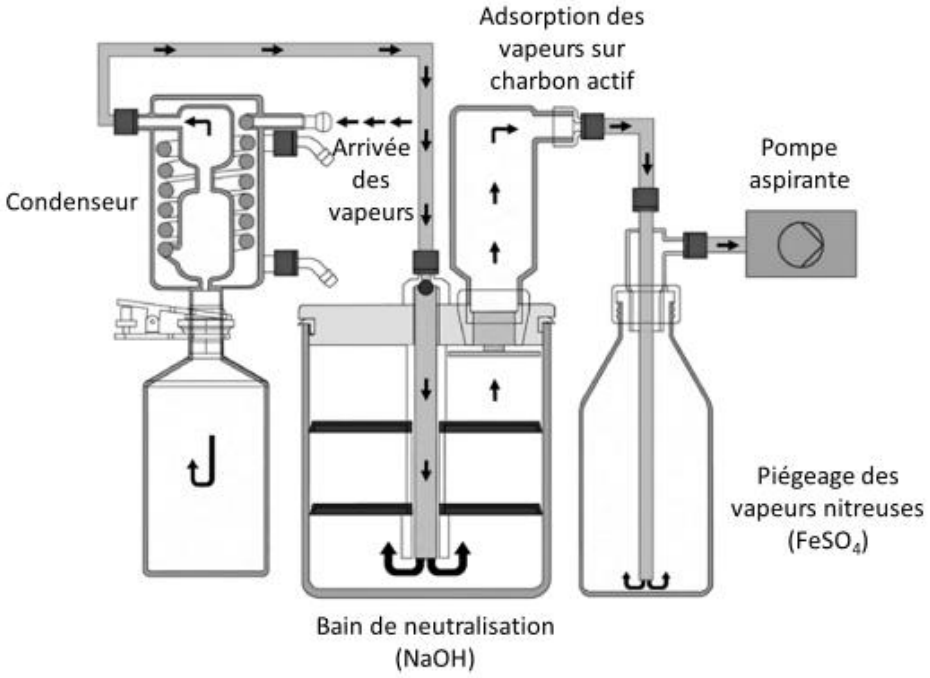


Figure IV- 8- Illustration du fonctionnement du Scrubber-414

Le Scrubber B-414 est relié à une pompe qui aspire les gaz et vapeurs générés lors des réactions chimiques. Ceux-ci vont directement se diriger vers un condenseur sous lequel est placé un récipient de réception. La puissance d'aspiration de la pompe peut être régulée via la soupape de dérivation située sur la face arrière de l'appareil.

L'unité de condensation est utilisée comme un extracteur préliminaire de vapeurs afin d'éviter un accroissement de volume de la solution de neutralisation.

Les vapeurs acides sont ensuite neutralisées dans le bain de NaOH.

La phase suivante, celle de l'adsorption, retient la plupart des particules indésirables, notamment les éléments volatils comme l'iode, au moyen de granulés de charbon actif.

Et enfin, le gaz va barboter dans une solution de sulfate ferreux afin de limiter les rejets des vapeurs nitreuses. Dans le cadre de cette étude, le sulfate ferreux (60-64 %), extra pur, provenant de ACROS ORGANICS, sera utilisé.

Ce système sera étudié et adapté afin de permettre le piégeage de l'iode dans une solution adaptée à la purification et à la mesure. La rampe n'ayant qu'une sortie, l'échantillon pourra donc être divisé en plusieurs matras, permettant donc d'en introduire une grande quantité (40 à 50 g) et par conséquent, d'améliorer la limite de détection.

IV.2. 3. Extraction en phase solide

Afin de minimiser la charge saline et d'éliminer les interférents avant la mesure par ICP-MS, une étape de purification de la fraction de l'iode sera réalisée. Cette étape de purification permettra en outre de transférer l'iode dans un milieu adapté et de préconcentrer l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la chromatographie liquide, et plus spécifiquement l'extraction en phase solide, a été sélectionnée.

La résine CL commercialisée par Triskem international a été de nombreuses fois utilisée pour la purification de l'iode en vue de sa quantification par scintillation liquide (66, 140–142).

La résine CL est basée sur un système d'extraction sélectif des métaux du groupe du platine, de l'or et de l'argent en milieu acide. La résine est constituée de billes microsphériques poreuses de 50 à 300 µm composée d'un dérivé de phosphine sulfide.

Zulauf *et al* (143) ont optimisé la séparation du chlore et de l'iode selon le schéma présenté Figure IV- 9.

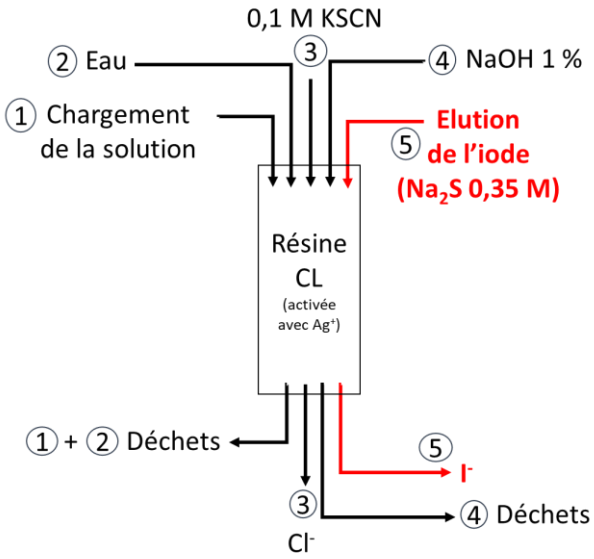


Figure IV- 9- Schéma de la séparation de Cl et I développé par Zulauf et al.

Dans ce protocole, la résine est tout d'abord chargée en ions Ag^+ afin de former R-Ag^+ (R étant le groupement fonctionnel de la résine) en milieu H_2SO_4 1 M. Ensuite, l'échantillon (10 mL) est chargé sur la résine en milieu Na_2CO_3 6 mM. L'iodure est retenu en formant le complexe AgI.

$$R\text{-}Ag^+ + I^- \rightarrow R\text{-}AgI \qquad \textit{Eq. (IV-1)}$$

Un premier rinçage à l'eau déionisée permet d'éliminer les éléments de la matrice et les interférents potentiels.
Les chlorures sont alors élués avec 5 mL de NH_4SCN ou NaSCN selon l'équation (IV-2).

$$R\text{-}AgCl + SCN^- \rightarrow R\text{-}AgSCN + Cl^- \qquad \textit{Eq.(IV-2)}$$

$$Ks_{AgSCN} = [Ag^+] \times [SCN^-] = 10^{-11,7}$$

$$Ks_{AgCl} = [Ag^+] \times [Cl^-] = 10^{-9,5}$$

$$Ks_{AgI} = [Ag^+] \times [I^-] = 10^{-16,07}$$

Le Ks est le produit de solubilité. Plus le Ks est bas, moins le composé est soluble. Ks_{AgSCN} étant inférieur au Ks_{AgCl}, le précipité AgSCN est plus fort que AgCl, c'est pourquoi les ions Cl^- sont élués.
L'iode n'est pas élué car Ks_{AgI} est inférieur à Ks_{AgSCN}.
La résine est ensuite rincée avec une solution de NaOH 1 % pour maintenir la résine dans un milieu basique puis les iodures sont élués avec 5 mL de solution Na_2S 0,35 M selon l'équation IV-3.

$$R\text{-}Ag^+ + S_2^- \rightarrow R\text{-}Ag_2S \qquad \textit{Eq.(IV-3)}$$

$$Ks_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 \times [S^{2-}] = 10^{-24}$$

En effet, l'iode est élué de la résine puisque Ks_{Ag_2S} est inférieur à Ks_{AgI}. Les ions iodure ne seront donc plus retenus sur la résine et sont substitués par les ions sulfures S_2^-.
Avec ce protocole, le rendement chimique est estimé à 92 % ± 10 % (k=1, N=30) pour des échantillons synthétiques.
La sélectivité de la résine pour les halogènes est donc générée par l'ajout d'une solution d'argent à la résine. Celle-ci a été déterminée par Zulauf *et al*. en calculant les coefficients de distribution de différents cations sur la résine CL avec de l'acide sulfurique comme milieu de fixation (143).
Le coefficient de distribution (Kd), également appelé coefficient de partage, représente le rapport des concentrations respectives du soluté dans la phase stationnaire et la phase mobile, au cours de l'analyse.
Les coefficients de distribution du chlorure et de l'iodure sur la résine CL chargée en argent en milieu H_2SO_4 1 M ont été déterminés à 1600 et 1980 respectivement expérimentalement en mettant en contact les éléments avec la résine pendant plusieurs heures. Ces résultats indiquent une forte rétention pour ces deux anions. Lors des expériences réalisées par les équipes de Triskem international pour la détermination des coefficients de distribution, la résine a été chargée avec 20 mg de Ag^+ par gramme de résine. Les capacités en chlorure et en iodure sur une résine CL chargée en Ag^+ dans ces conditions sont respectivement d'environ 6,5 mg de chlorure et 25 mg d'iodure par gramme de résine CL. La capacité pour les halogènes peut être augmentée en accroissant la charge en argent sur la résine.

De plus, le facteur de décontamination (Fd) a été déterminé pour plusieurs éléments (144) (Tableau IV- 6).

Tableau IV- 6 - Facteur de décontamination de différents éléments dans les fractions NH_4SCN et Na_2S

Analyte	Fd dans la fraction NH_4SCN	Fd dans la fraction I^- (Na_2S)
Ba	> 1000	> 600
Cd	> 6900	> 7700
Co	> 170	> 1500
Cr	> 29	> 430
Cs	> 200	> 6200
Cu	> 210	> 190
Mn	> 210	> 370
Ni	> 170	> 320
Pb	> 300	> 720
Rb	> 16	> 2300
Sr	> 180	> 17000
U	> 1900	> 200
Zn	> 32	> 11
Cl	NA	> 160
I	> 420	NA

Dans le cadre de cette étude, pour réaliser cette étape de purification, des colonnes de 2 mL seront remplies avec la résine CL après le chargement en Ag. Ces colonnes ont un diamètre interne de 7 mm et une longueur de 39 mm.
Les réactifs utilisés pour la purification de l'échantillon sont présentés dans le Tableau IV- 7 :

Tableau IV- 7 - Réactifs utilisés pour la purification de l'échantillon dans cette étude

Réactif	Fournisseur
Carbonate de sodium (Na_2CO_3)	VWR BDH PROLABO®
Hydroxyde de sodium (NaOH)	VWR BDH CHEMICALS®,
Thiocyanate d'ammonium NORMAPUR™ (NH_4SCN)	VWR BDH PROLABO®
Sulfite de sodium (Na_2S) 60 – 64 % (v/v)	ACROS ORGANICS

Cette résine est destinée à la scintillation liquide. La technique devra donc être adaptée pour la mesure de ^{129}I par ICP-MS car le milieu d'élution Na_2S 0,35M présente une charge saline trop élevée.
Les interférents de ^{129}I lors d'une mesure par ICP-MS seront également étudiés dans les différentes fractions afin d'évaluer leur affinité avec la résine.
De plus, afin d'optimiser la durée de purification, les débits seront optimisés et contrôlés par une pompe péristaltique (Ismatec™) permettant un débit de 0,4 $\mu L.min^{-1}$ à 44 $mL.min^{-1}$.

IV. 3.Mesure de ^{129}I

L'iode 129 sera mesuré par spectrométrie de masse dans cette étude. Pour vérifier la méthode, des analyses croisées en spectrométrie gamma seront réalisées.

IV.3. 1. ICP-MS/MS

Dans le cadre de cette étude, la technique de mesure de l'iode 129 et du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ à bas niveau sera l'ICP-MS triple quadripolaire. L'appareil utilisé ainsi que les conditions opératoires de mesure sont décrits ci-dessous.

IV.3.1.1. Appareil de mesure

L'ICP-MS utilisé dans cette thèse est l'ICP-MS triple quadripôle de dernière génération, 8900 commercialisé par Agilent en 2016. Cette nouvelle version permet d'augmenter la plage de m/z détectable de 260 à 275. L'extension de la plage de masse permet d'élargir les capacités analytiques, car les ions produits à la suite des réactions dans la cellule de collision/réaction d'ordre supérieur peuvent être détectés. C'est le cas par exemple des ions sous forme de dioxyde, lors de l'utilisation de O_2 pour les mesures de U sous sa forme UO_2. De plus, cet appareil possède une nouvelle fonctionnalité au sein de sa cellule de collision-réaction, l'accélération axiale. Celle-ci pourra permettre de favoriser des réactions en optimisant le temps de séjour des ions et leur focalisation.

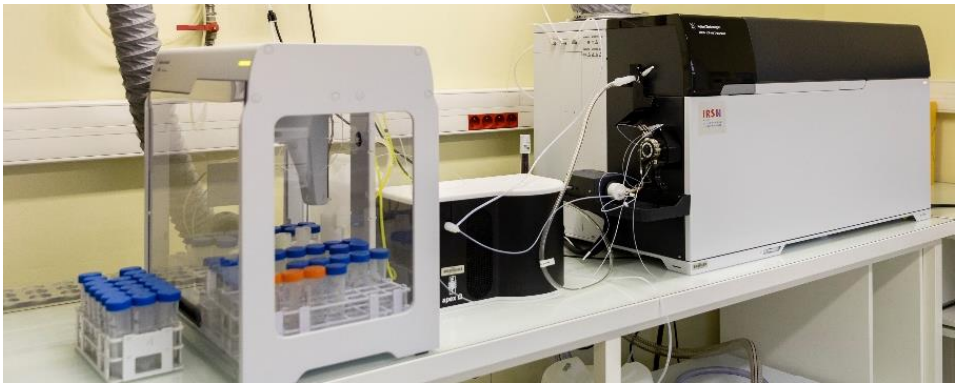


Figure IV- 10- Photographie de l'ICP-MS Agilent 8900 utilisé pendant cette thèse

L'échantillon est prélevé grâce à un passeur d'échantillons automatique SP4. Pour déterminer le milieu de mesure adéquat à la mesure de l'iode, les réactifs utilisés sont présentés dans le Tableau IV- 8 :

Tableau IV- 8 - Réactifs utilisés pour la mesure de l'échantillon dans cette étude

Réactif	Fournisseur
Acide ascorbique	VWR BDH CHEMICALS®
Acide oxalique	
Chlorhydrate d'hydroxylamine	
Ammoniaque 20 % (v/v)	VWR BDH Prolabo®
Triton® X-100	
Tétraméthylammonium 25 % (v/v)	Alfa Aesar
Tween® 20,	Acros Organics™
Tween® 80	
Tergitol™	
Brij™ C20	

Dans cette thèse, deux types de nébuliseur seront utilisés pour étudier l'effet sur la sensibilité :

- nébuliseur MicroMist en verre borosilicaté avec un débit allant jusqu'à 0,4 $mL.min^{-1}$;
- nébuliseur en PFA inerte, micro-flow, pouvant tolérer un débit allant jusqu'à 0,2 $mL.min^{-1}$.

Ensuite, en sortant du nébuliseur, l'aérosol se dirige vers une chambre de nébulisation. Deux systèmes seront utilisés dans cette thèse :

- une chambre de nébulisation de Scott avec un système UHMI (Ultra High Matrix) sans ou avec ajout d'argon comme gaz de dilution par un port dédié dans la chambre ;
- l'Apex Ω, Elemental Scientific (Figure IV- 11), qui permet d'augmenter la sensibilité jusqu'à 10 fois en évaporant le solvant grâce à une chambre cyclonique chauffée (120/140 °C) et de condenser ensuite le restant de solvant dans un condensateur refroidi par effet Peltier (entre -5 et 2 °C). Le système Apex Omega est piloté avec un logiciel de contrôle des différents paramètres influençant la sensibilité comme la température ou le débit des gaz Ar et N_2. La désolvatation s'effectue en deux étapes (refroidissement par effet Peltier et membrane EPTFE) pour réduire de manière significative les oxydes avec une élimination efficace du solvant.

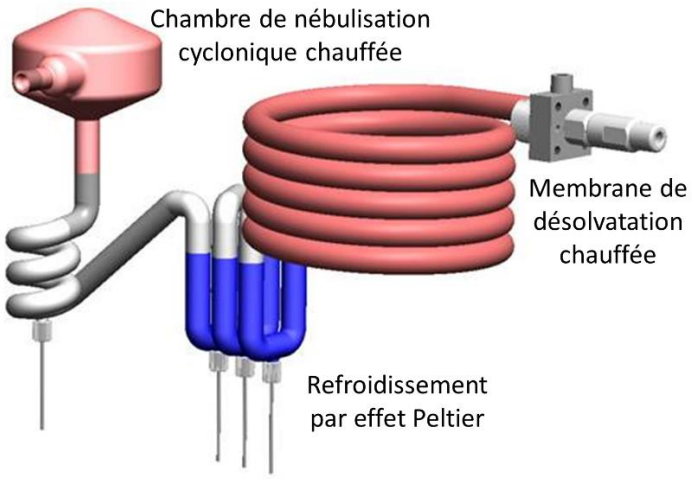


Figure IV- 11- Schéma de fonctionnement d'un Apex Ω

Les cônes utilisés dans cette thèse sont en nickel. Le jeu de lentilles comprend 4 composants appelés extract 1, extract 2, Omega Lens et Omega Bias assemblés avec des vis et des entretoises sur une base de skimmer en acier inoxydable.

Dans ce triple quadripôle, la cellule de collision-réaction est octopolaire. La température dans celle-ci est contrôlée et permet d'insérer des gaz via 4 lignes, ce qui permet de varier et de combiner les gaz. La 1ère ligne est dédiée à l'introduction d'hélium et la deuxième à l'introduction d'hydrogène. La ligne 3 supporte d'autres gaz comme l'ammoniaque mais dans cette ligne, les gaz sont dilués avec de l'hélium pour éviter de la corroder. La 4ème ligne permet d'insérer des gaz réactifs, comme CO_2, sans dilution.

Afin de supprimer l'interférence due au ^{129}Xe, présent comme impureté dans l'argon, He, N_2O, O_2 et CO_2 de grade analytique provenant d'Air Products seront utilisés dans cette thèse dans les lignes 1 et 4 de l'appareil.

Une accélération axiale au sein de la cellule peut améliorer la sensibilité et contrôler les ions produits.

Le multiplicateur d'électrons à dynode discrète fournit une gamme dynamique de 11 unités, plus élevée que la génération précédente (Agilent 8800). Le temps d'intégration minimal (dwell time) avec cet appareil est de 0,1 ms.

IV.3.1.2. Conditions opératoires

Le Tableau IV- 9 présente les conditions opératoires de l'ICP-MS lors des mesures de cette thèse.

Tableau IV- 9 - Conditions opératoires de l'ICP-MS/MS

Puissance du générateur radiofréquence	1520 W
Profondeur d'échantillonnage	5,3 mm
Débit du gaz de nébulisation	1,05 $L.min^{-1}$
Débit de la pompe péristaltique	1,2 $mL.min^{-1}$
Température de la chambre de nébulisation	2°C
Temps d'intégration par pic	0,01 – 1 s
Balayages	100
Réplicas/échantillon	5
Entrée de la cellule	-75 à -5 V
Sortie de la cellule	-135 à -120 V

La profondeur d'échantillonnage correspond à la distance entre la torche et le cône échantillonneur.
Le Tableau IV- 10 présente les m/z, fixés pour Q1 et pour Q2, mesurés dans cette thèse.

Tableau IV- 10 -Présentation des m/z mesurés dans cette thèse par ICP-MS

m/z	Composé
89	Y
97	Mo
113	Cd, In
115	In
126	Te
127	I
129	I
130	Te
142	TeO
143	IO
145	IO
146	TeO

IV.3.1.3. Méthode de quantification

L'étalonnage externe consiste à préparer une gamme de différentes concentrations qui va couvrir la plage de travail. Les dilutions des solutions sont réalisées dans des tubes stériles en polypropylène de 50 et 15 mL. Il est préférable de réaliser plusieurs dilutions de la solution mère plutôt que de la diluer successivement afin d'éviter un risque de propagation d'erreur de dilution qui peut conduire à une erreur systématique sur tous les points de la gamme.
La gamme d'étalonnage est ensuite analysée en mettant en relation le nombre de coups obtenus en ICP-MS avec la concentration attendue. La fonction mathématique qui les relie est une droite dont l'équation est déterminée par le logiciel de pilotage de l'appareil, MassHunter. Cette équation va ensuite être utilisée pour convertir le nombre de coups obtenus lors de l'analyse d'échantillons inconnus en concentration.
L'effet de la matrice représente une difficulté lors de l'étalonnage. En effet, la réponse du détecteur peut être différente suivant le solvant et la charge saline utilisée. Pour résoudre ce problème, la gamme d'étalonnage sera réalisée dans le même milieu que les échantillons après le traitement chimique. De plus, un étalon interne pourra être utilisé pour corriger la concentration.
Dans ce travail de thèse, la détermination de ^{129}I sera réalisée en se basant sur le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$.

IV.3. 2. Mesure par spectrométrie gamma

Dans cette étude, il sera nécessaire d'effectuer des mesures par spectrométrie gamma, notamment afin de valider les performances de la méthode. Plusieurs géométries seront utilisées et sont présentées Figure IV- 12.
La géométrie 60 mL permettra de conditionner le charbon qui piégera les gaz organiques et inorganiques. Les filtres peuvent être conditionnés, après un pliage adéquat, dans les tubes puits et dans les boites de 20 mL. Enfin, les SG50 permettront d'analyser 50 mL de liquide, après la purification de l'échantillon afin de déterminer le rendement chimique par la mesure de ^{131}I.

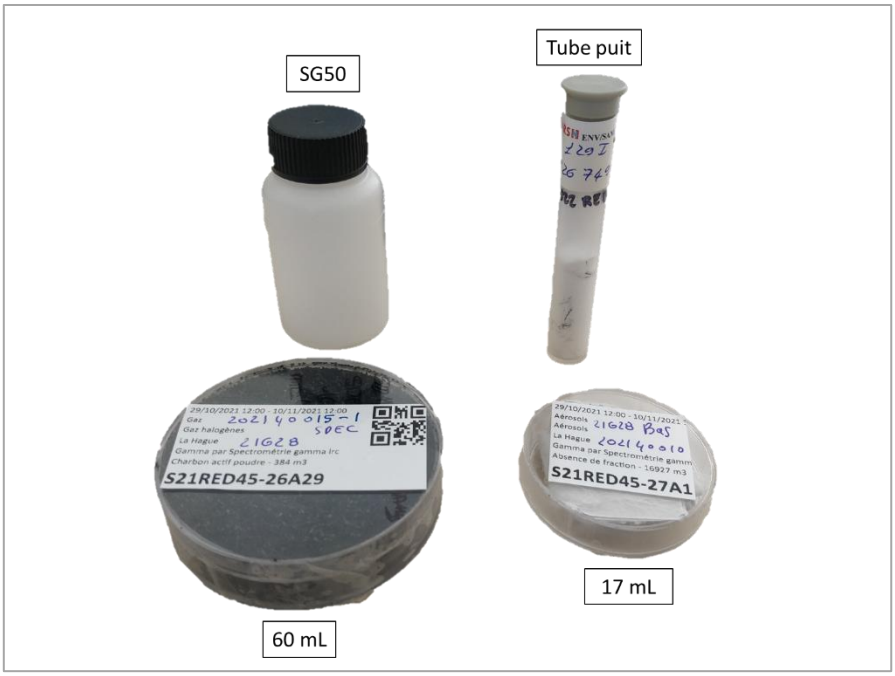


Figure IV- 12 - Géométries utilisées pour conditionner les échantillons afin de les mesurer par spectrométrie gamma

Les émissions gamma des échantillons seront mesurées sur quatre appareils différents dans cette thèse :

- une chaine de spectrométrie au LRC (Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville) avec un système anti-cosmique possédant un détecteur GeHp (High-Purity Germanium) de CANBERRA. L'épaisseur de la paroi de plomb est de 150 mm et elle est recouverte de 2 mm de cuivre pour atténuer les rayons X. ^{129}I dans des échantillons de charbon et de filtre sera mesuré sur cet appareil dans les géométries 60 mL et 20 mL, respectivement ;
- un « Bli 15 » au LMN (Laboratoire de Mesure Nucléaire) comprenant un détecteur BeGe (Broad Energy) de CANBERRA sous forme de cylindre et un blindage constitué d'une paroi de plomb de 50 mm et recouverte de cuivre. Celui-ci est présenté Figure IV- 13. Des échantillons de charbon seront analysés sur cet appareil ;
- un « Bli 11 » au LMN comprenant un détecteur GeHp coaxial de forme cylindrique avec une partie centrale creuse et le même blindage que le « Bli 15 ». Cet appareil est étalonné pour mesurer ^{131}I dans la géométrie SG50 ;
- un détecteur « puit » ayant la même configuration que les détecteurs coaxiaux mais contrairement à ces derniers, la cavité centrale sert à réceptionner l'échantillon (Figure IV-14), ce qui induit un meilleur rendement de comptage. Le blindage est le même que les « Bli » 11 et 15.

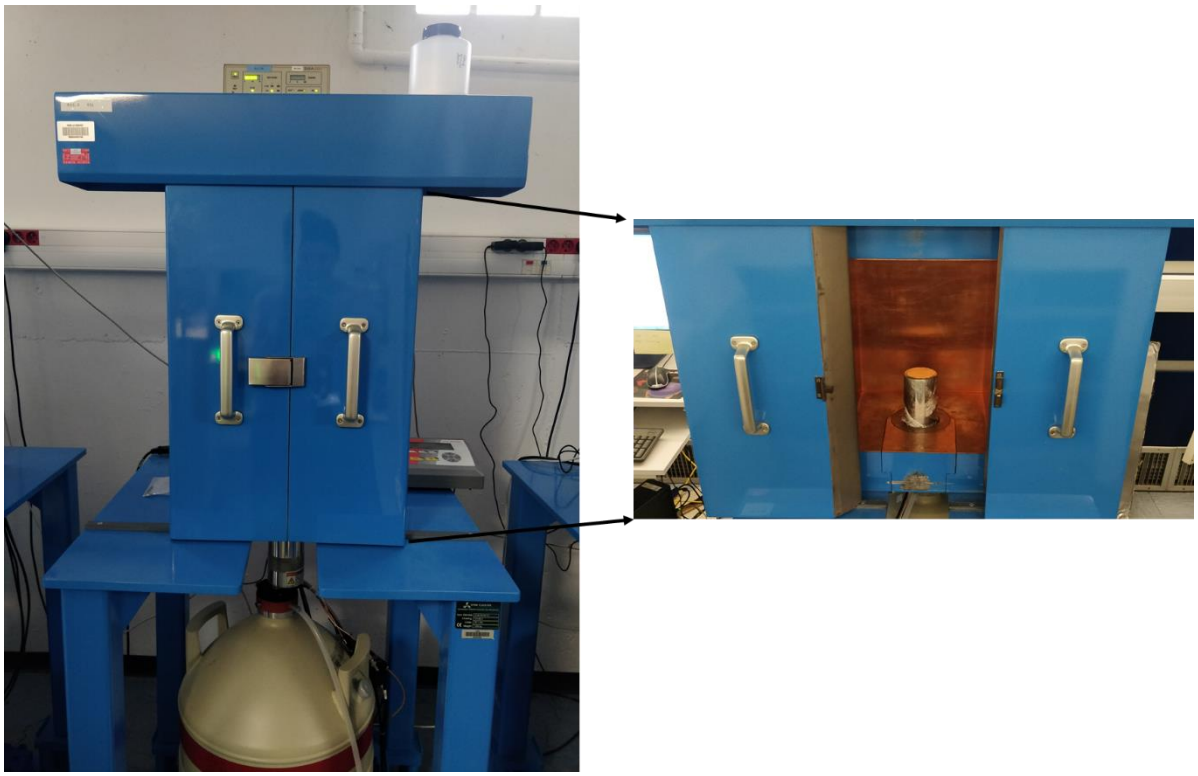


Figure IV- 13- Photographie des "Bli" présents au LMN

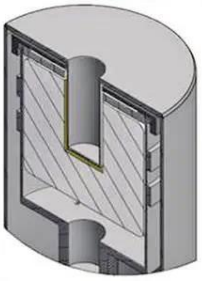


Figure IV- 14- Schéma d'un détecteur "puit"

Tous ces détecteurs possèdent une fenêtre d'entrée en aluminium.

Afin d'obtenir la valeur la plus précise possible, un étalonnage en énergie est réalisé avec une source multi-émetteurs gamma allant du ^{210}Pb (raie à 46,54 KeV) à ^{88}Y (raie à 1836,05 KeV). Celle-ci est préparée par le Laboratoire des Etalons et Intercomparaisons de l'IRSN (LEI) dans une résine équivalente eau de densité 1,14 g.cm^{-3}.

Actuellement, la courbe d'étalonnage est extrapolée pour atteindre l'iode 129 à 29,78 KeV. Afin d'effectuer des mesures plus précises, il est possible d'utiliser une source d'iode 129 également préparée par le LEI dans une résine.

Chapitre V.

Résultats

V. Résultats

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de ce travail de thèse.
Dans un premier temps, la méthode de prélèvement de l'iode 129 gazeux sous forme organique et inorganique et particulaire de l'environnement marin vers le littoral a été mise en place.
Dans un deuxième temps, la technique d'analyse a été développée et optimisée. Celle-ci est donc composée d'une minéralisation acide, d'une purification par extraction en phase solide et d'une mesure par ICP-MS/MS.
Dans un troisième temps, la méthode a été validée avec des analyses croisées par spectrométrie gamma et avec des solutions certifiées.
Enfin, l'étude environnementale a été réalisée d'octobre 2021 à janvier 2022 permettant l'évaluation de la réémission de l'iode du compartiment marin vers le littoral au regard des rejets atmosphériques directs au niveau de la PTILH.

V.1. Mise en place des prélèvements

A chaque cycle de traitement du combustible usé et lors de l'étape de cisaillage, l'usine Orano La Hague rejette un panache contenant entre autres de l'iode 129 et du krypton 85. Un cycle de cisaillage n'est pas continu et dure environ 30 minutes. Deux cycles de cisaillage sont espacés de 15 minutes pour le changement de combustible. Durant ces 15 min, ^{129}I est très peu rejeté. ^{129}I provenant de l'usine atteint la plateforme technique lorsque celle-ci est en fonctionnement et que le vent porte vers la PTILH (Entre 200° et 220° - Sud-Ouest)).
L'usine rejette de façon simultanée ^{85}Kr et ^{129}I. Grâce à l'activité importante rejetée, ^{85}Kr (émetteur bêta, $t_{1/2}$ = 10,7 ans) peut être mesuré toutes les secondes sur la PTILH, avec un compteur proportionnel, ce qui permet de suivre le panache.

V.1.1. Système de prélèvement

Pour l'évaluation de la réémission de l'iode 129 du compartiment marin vers le littoral au regard des rejets atmosphériques directs, deux préleveurs automatique HVS (HiVol 3000) ont été utilisés. Afin de réaliser des prélèvements atmosphériques de l'iode particulaire et gazeux (organiques et inorganiques), chaque préleveur contient un porte filtre et une colonne pouvant accueillir du charbon (Figure V- 1 et Figure V- 4)).



Figure V- 1- Préleveurs automatiques installés sur la PTILH

Afin de réaliser le prélèvement de l'iode sous forme gazeuse, une colonne de prélèvement en PVC a été fabriquée pour chaque HVS. Cette colonne est placée en sortie du préleveur (Figure V- 4). Pour y insérer plusieurs étages de charbon actif, comme l'indique la Figure V- 2, des cartouches ont été dessinées grâce au logiciel Ansys SpaceClaim et imprimées en 3D.



Figure V- 2- Colonne de prélèvement fabriquée en PVC et superposition de cartouches dans la colonne

Le diamètre des cartouches a été adapté au diamètre de la colonne et un pas de vis a été dessiné pour fermer la cartouche, permettant d'insérer une quantité variable de charbon (de 10 à 100 g selon le charbon utilisé). Ces cartouches, présentées Figure V- 3, sont fabriquées en PETG PolyLite grâce à l'imprimante 3D (Volumic Stream) de l'IRSN. Ces cartouches sont quadrillées de façon à laisser passer l'air au travers pour piéger l'iode. Ces quadrillages ont été

réalisés avec les mailles les plus fines possibles réalisables avec cette imprimante 3D, soit 1 x 0,5 mm de façon à permettre l'utilisation de charbons fins.

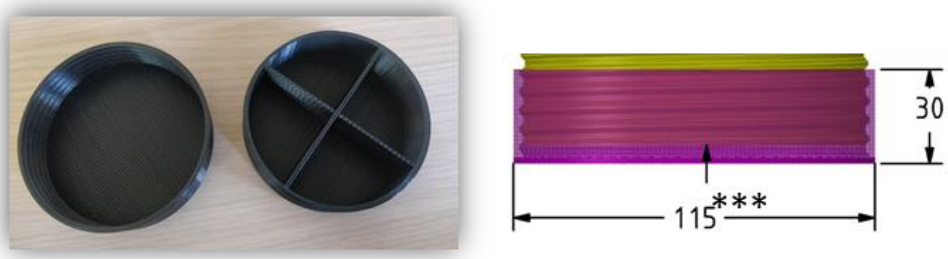


Figure V- 3- Cartouche utilisée pour le prélèvement de l'iode gazeux

Pour réussir à faire la distinction entre ^{129}I provenant du compartiment marin et celui rejeté par l'usine, les deux préleveurs ont été reliés à un déclencheur automatique comme l'indique la Figure V- 4. Ce déclencheur automatique est relié à un moniteur universel qui peut notamment être utilisé pour la mesure des contaminations radioactives alpha et bêta/gamma (LB134). La conception du déclencheur, présenté Figure V- 5, a été réalisée par la société POUDEROUX BERTRAND PIERRE à la suite d'un cahier des charges bien défini afin de permettre cette étude.

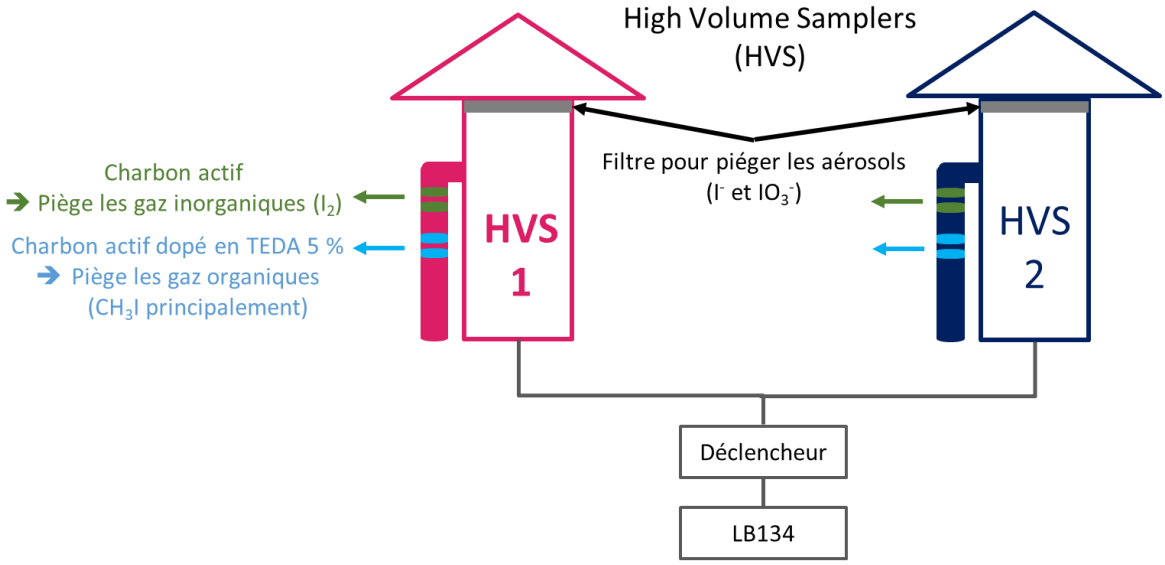


Figure V- 4- Schéma du montage réalisé pendant la thèse pour le prélèvement de l'iode atmosphérique sous forme particulaire et gazeuse

Le HVS 1 correspond à l'appareil qui prélève lorsque l'iode est rejeté par l'usine Orano La Hague et que le vent le porte vers la PTILH. Le HVS 2 prélève l'iode qui provient principalement de l'environnement marin. Le LB134 est connecté à une sonde à scintillation avec ZnS

(LB 1342) pour les mesures de contamination. Le rayonnement atteint le scintillateur et les émissions lumineuses qui en résultent sont conduites par un réflecteur approprié vers un photomultiplicateur avec un préamplificateur et un étage discriminateur appropriés, puis mesurées. À l'aide de circuits d'évaluation et de corrélation spéciaux, les différents types d'émissions tels que les rayonnements alpha et bêta/gamma/X sont distingués, séparés en fonction de leur énergie et mesurés simultanément. Les résultats sont affichés sous forme de taux de comptage (cps = coups par seconde). Le bruit de fond de cet appareil est d'environ 0,1 cps pour le canal alpha et d'environ 10 cps pour le canal bêta.

Etant donné l'importance des activités de ^{85}Kr rejetées par l'usine Orano La Hague à chaque étape de cisaillage du combustible, sa détection par le LB134 est possible. ^{85}Kr sera donc utilisé comme traceur du panache. Dans le cadre de cette étude, le LB134 a été réglé pour réaliser des mesures toutes les 2 secondes. Lorsque le nombre de coups mesuré est deux fois supérieur au bruit de fond (20 cps) pendant 10 mesures successives, le HVS 1 se met en route. L'iode 129 prélevé provient donc principalement du panache de l'usine Orano la Hague. En revanche, lorsque 10 mesures successives de ^{85}Kr sont inférieures à 10 cps, le HVS 2 se mettra en route et dans ce cas, l'iode 129 prélevé provient principalement de la mer.

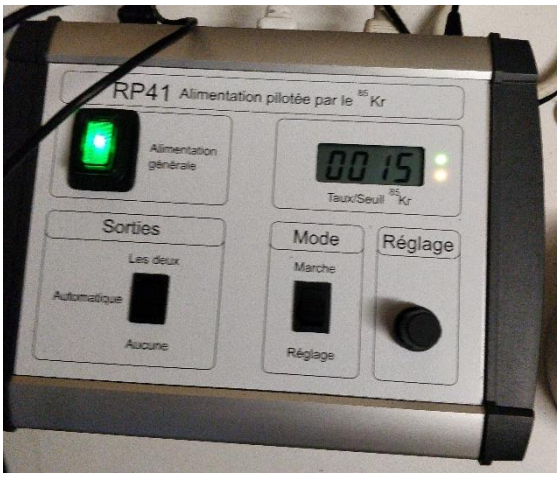


Figure V- 5- Déclencheur permettant de piloter les deux HVS en fonction du bruit de fond en ^{85}Kr

Avant d'être installé sur la plateforme, des essais ont été réalisés tout d'abord avec des sources de Krypton 85 pour vérifier le déclenchement en fonction de l'activité détectée. Le bon fonctionnement du déclencheur a ensuite permis de faire des essais directement avec les préleveurs, afin de vérifier leur déclenchement. Ceux-ci ayant été favorables, les préleveurs ont pu être installés sur la plateforme avec le déclencheur et le moniteur de dose.

V.1.2. Choix des matériaux de prélèvement

Les filtres et les charbons ont été sélectionnés pour un prélèvement optimal. Ce choix est détaillé dans cette partie.

V.1.2.1. Filtres

Bien qu'utilisés dans le cadre de la surveillance de l'environnement à l'IRSN, une mesure d'un filtre blanc a tout de même été effectuée par spectrométrie gamma. Cette mesure a permis de confirmer l'absence d'iode radioactif et d'interférents (Annexe 1). De plus, le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ sera mesuré dans les échantillons de l'environnement. La teneur en iode stable a donc été étudiée par ICP-MS pour les filtres utilisés pendant cette thèse en réalisant un lessivage. Celui-ci consiste à introduire le solide dans un flacon, à ajouter une solution appropriée, puis, après agitation, le liquide est filtré avant de mesurer l'iode. Les résultats étant de l'ordre du bruit de fond, les mesures ne seront pas biaisées par la teneur en iode stable du filtre.

V.1.2.2. Charbons

Plusieurs paramètres rentrent en compte dans le choix des charbons pour réaliser les prélèvements d'iode gazeux sous forme organique et inorganique. Tout d'abord, les charbons ne doivent pas contenir d'iode stable pour ne pas engendrer de biais sur la mesure de $^{129}I/^{127}I$. De plus, la granulométrie est à prendre en compte puisqu'elle a une influence sur l'efficacité de piégeage de l'iode gazeux.
Afin de sélectionner les charbons adéquats au prélèvement de l'iode organique et inorganique, un lessivage a été réalisé. La Figure V- 6 présente les résultats obtenus suite à la mesure des solutions de lessivage de 5 g de chaque charbon par ICP-MS.

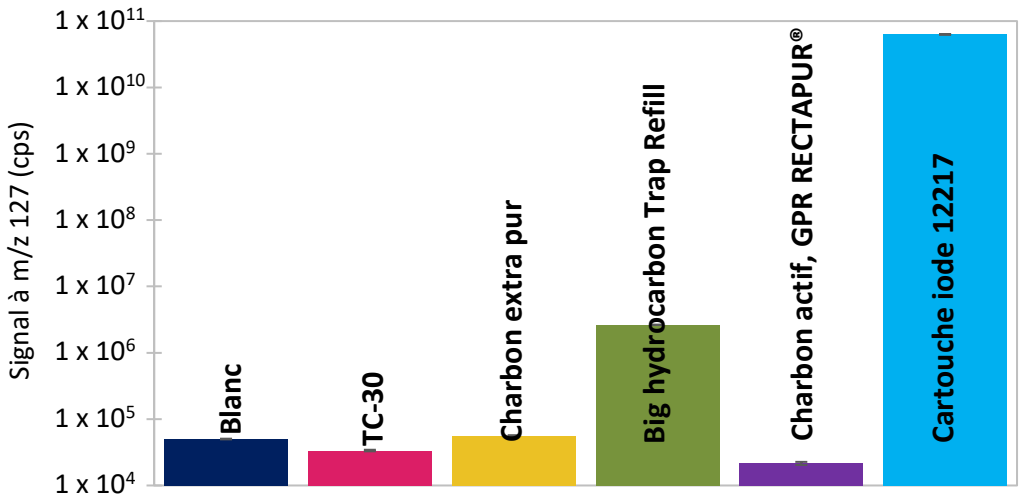


Figure V- 6- Comparaison de la teneur en iode stable dans différents charbons. Les incertitudes correspondent aux RSD

Ces résultats ont mis en évidence que le charbon commercialisé par Agilent, intitulé « Big hydrocarbon Trap Refill », ainsi que le charbon commercialisé par Mirion Technologies, de référence 12217, contiennent une quantité d'iode stable importante, ce qui pourrait être un frein pour une mesure précise du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$. Ces charbons ne seront donc pas sélectionnés.
Les autres charbons possèdent une teneur en iode de l'ordre du bruit de fond, ils pourraient donc tous être utilisés pour les prélèvements dans cette étude. De plus, les interférents de l'iode 129 en spectrométrie gamma ont été étudiés en mesurant les charbons sélectionnés avant de commencer les prélèvements et leur absence a été confirmée (Annexes 5 et 6).

La granulométrie des charbons a un impact sur l'efficacité de piégeage des gaz. Plus le diamètre des grains de charbon est élevé, moins la surface spécifique de piégeage est importante.
Comme indiqué dans le Tableau IV-2, le Charbon actif, GPR RECTAPUR® est constitué de grains de 2,36 mm, ce qui est environ deux fois plus élevé que les charbons Charbon extra pur commercialisé par Merck et TC-30 par Hi-Q.
Le charbon commercialisé par Hi-Q est imprégné de TEDA, il peut donc être directement utilisé pour le piégeage de l'iode sous forme organique. Ce charbon est très largement utilisé dans l'industrie nucléaire pour le piégeage de l'iode radioactif et a montré son efficacité pour le piégeage de l'iodure de méthyle. Il sera donc utilisé dans cette étude.
En résumé, le charbon commercialisé par Merk sera utilisé pour piéger les gaz inorganiques et celui commercialisé par HI-Q pour les gaz organiques. Deux couches de chaque charbon seront superposées de façon à évaluer la migration de l'iode lors du prélèvement à débit élevé (60 $m^3.h^{-1}$) comme l'indique la Figure V- 7.

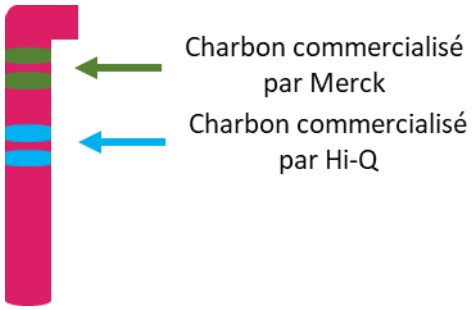


Figure V- 7- Colonne de prélèvement de l'iode gazeux inorganique et organique

V.2. Mise en place de la minéralisation acide

Les charbons et les filtres ayant été sélectionnés pour les prélèvements, l'étape d'extraction peut être mise en place.

Afin de réaliser l'étape d'extraction de l'iode dans cette étude, le système Speed-Digester K-425 a donc été adapté. Pour cela, uniquement la pompe aspirante du Scrubber B-414 et le récipient permettant d'insérer la solution de sulfate ferreux ont été utilisés. En effet, le but étant de piéger l'iode gazeux après minéralisation dans une solution adaptée.

La modification du système est illustrée dans le schéma présenté Figure V- 8.

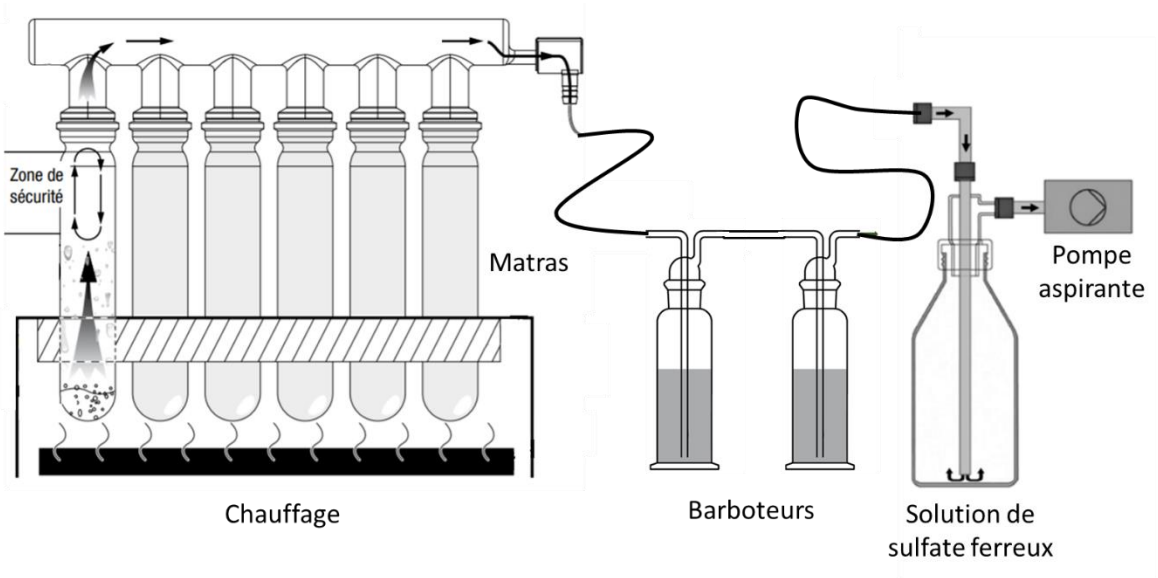


Figure V- 8- Schéma représentant le Speed-Digester K-425 modifié pour les besoins de cette thèse

Le principe de cet appareil modifié reste quasiment le même. L'échantillon est réparti dans les 6 matras et mélangé à un milieu acide oxydant.

Le mélange est alors chauffé pour former I_2. Les vapeurs contenant l'iode gazeux vont successivement être dirigées vers un premier barboteur, puis un second afin de prévenir une éventuelle saturation du premier et enfin vers une solution de sulfate ferreux pour neutraliser les vapeurs nitreuses potentielles.

Les milieux d'extraction et de purification devant être compatibles, les barboteurs contiennent une solution de Na_2CO_3 afin de piéger l'iode selon l'équation V-1. En effet, ce milieu est préconisé pour l'étape suivante ; le chargement de l'échantillon sur la résine CL (144). De plus, NaI est un sel très stable.

$$3\ I_2 + 3\ Na_2CO_3 \rightarrow 5\ I^- + IO_3^- + 6\ Na^+ + 3\ CO_2 \qquad \textit{Eq.(V -1)}$$

Afin d'oxyder l'iode contenu dans l'échantillon sous forme I_2, de l'acide nitrique, très oxydant, pourrait être utilisé. Comme indiqué dans le paragraphe IV-2.2.1, le mélange d'acide HNO_3, H_2SO_4 et $HClO_4$ est également utilisé dans la littérature pour l'extraction de l'iode de l'échantillon par minéralisation acide.
Des échantillons synthétiques avec de l'iode 129 ont été préparés et insérés dans les matras. 100 mL d'acides HNO_3, H_2SO_4 et $HClO_4$ concentrés avec les proportions volumiques 75 : 20 : 5 ont été utilisés pour réaliser cette minéralisation. Le résultat obtenu a été comparé à celui obtenu suite à une minéralisation avec uniquement de l'acide nitrique à 6 M. Les rendements d'extraction sont présentés dans la Figure V- 9.

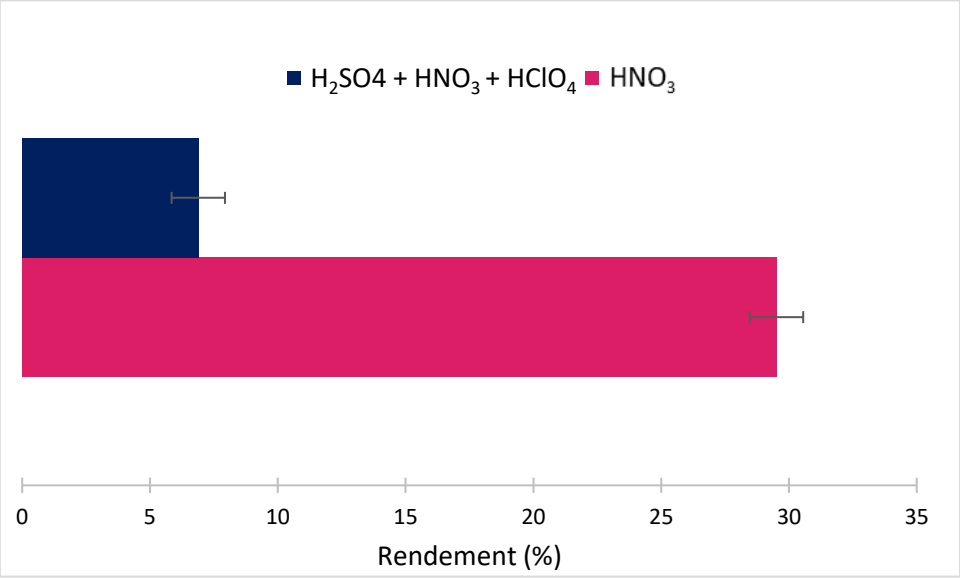


Figure V- 9 - Comparaison du rendement d'extraction avec de l'acide nitrique uniquement ou un mélange d'acides. Les incertitudes ont été calculées à k=2

Les résultats présentés dans la Figure V- 9, obtenus grâce à une mesure par ICP-MS, nous indiquent que l'acide nitrique seul permet d'obtenir le meilleur rendement d'extraction. Cela est probablement dû au pouvoir oxydant plus élevé de l'acide sulfurique et de l'acide perchlorydrique qui pourraient induire des pertes de l'iode gazeux. Cet acide sera utilisé pour la mise en place de la méthode. Cependant, ce rendement reste tout de même assez faible (< 30 %).
De nombreux paramètres, variables d'entrées, peuvent influencer le rendement d'extraction avec cette méthode. Ces paramètres peuvent être dépendants :

- concentration de l'acide ;
- volume d'acide ;
- concentration en carbonate de sodium ;
- volume de carbonate de sodium ;
- débit d'aspiration ;
- température de minéralisation ;
- durée de minéralisation.

Afin de sélectionner les paramètres optimaux qui permettront d'obtenir le meilleur rendement d'extraction, un plan d'expérience a été réalisé.
Ces expériences ont été réalisées avec une solution synthétique de ^{129}I (Annexe 2) qui a été diluée d'un facteur 10 dans une solution d'ammoniaque à 0,1 % permettant de maintenir l'iode sous sa forme stable (145). 400 mBq ont été introduits dans un matras pour chaque expérience avant l'introduction d'acide.
Les rendements d'extraction ont été déterminés grâce à une mesure par ICP-MS avec une solution de référence préparée dans le même milieu que la solution de piégeage (Na_2CO_3) de chaque expérience.
Pour la mise en place et l'exploitation du plan d'expérience, le logiciel Minitab®20 a été utilisé. Un plan factoriel à 7 facteurs (présentés dans le Tableau V- 1) a été réalisé avec une résolution de IV.

Tableau V- 1- Facteurs étudiés pour le plan d'expérience

N°	Facteur	Plage de valeurs
1	Débit de la pompe	3 à 16 $L.min^{-1}$
2	Volume acide	100 à 300 mL
3	Concentration HNO_3	6 à 8 M
4	Concentration Na_2CO_3	6 à 100 mM
5	Volume Na_2CO_3	50 à 100 mL
6	Température	250 à 410 °C
7	Durée	30 à 90 min

Le débit a été varié du minimum au maximum permis par l'appareil de minéralisation, le volume d'acide varie de 100 mL de façon à recouvrir l'échantillon à 300 mL pour ne pas atteindre la zone de sécurité lors de l'ébullition (Figure V- 8). La concentration de HNO_3 varie de 6 M à 8 M afin d'éviter d'avoir des vapeurs trop acides qui favoriseraient la perte d'iode dans le barboteur en acidifiant la solution. La concentration en carbonate de sodium est comprise entre 6 mM et 100 mM pour ne pas avoir une charge saline trop élevée pour la purification. Le volume de carbonate de sodium varie de 50 mL, volume minimum pour permettre le barbotage et 100 mL pour minimiser la durée de la purification par la suite. La température varie de 250°C à 410°C car au-delà de cette température, une ébullition non maitrisée a été observée.
Un plan factoriel est un type de plan d'expériences qui permet d'étudier les effets que plusieurs facteurs peuvent avoir sur une réponse. Lors de la réalisation d'une expérience, la

variation des niveaux (valeurs) de tous les facteurs simultanément plutôt qu'un à la fois permet d'étudier les interactions entre les différents facteurs.

Dans le cadre de cette thèse, un plan d'expérience de résolution IV a été réalisé avec un nombre d'essai égal à 2^{k-2} (avec k nombre de facteurs). Un plan factoriel de résolution IV est défini comme une expérience où aucun effet principal ne possède d'alias avec un autre effet principal ou une autre interaction à 2 facteurs, mais certaines des interactions à 2 facteurs possèdent des alias avec d'autres interactions à 2 facteurs et des effets principaux possèdent des alias avec des interactions à 3 facteurs (les résolutions de plan sont présentées dans l'annexe 7).

Ce plan factoriel de résolution IV permettra de déterminer les paramètres optimaux pour effectuer une minéralisation acide avec le système mis en place, tout en limitant le nombre d'expériences. De plus, afin de s'affranchir de toute contamination dans le système de minéralisation, un blanc sera effectué avant chaque expérience dans les mêmes conditions que l'expérience. Le nombre d'expériences sera donc doublé.

2 points doubles et 3 points centraux sont rajoutés aux 32 expériences. Les points doubles ont été aléatoirement choisis par le logiciel pour étudier la stabilité des réponses. L'utilisation des points centraux est en effet une manière très robuste pour vérifier la linéarité du modèle. Les expériences réalisées sont présentées dans le Tableau V- 2.

Tableau V- 2- Expériences réalisées pour la détermination des paramètres optimaux pour la minéralisation des échantillons

Essai	Débit ($L.min^{-1}$)	Volume acide (mL)	Concentration HNO_3 (M)	Concentration Na_2CO_3 (mM)	Volume Na_2CO_3 (mL)	Température (°C)	Durée (min)
1	9	200	7	53	70	330	60
2	3	300	8	100	50	410	90
3	16	100	8	100	100	410	90
4	3	100	6	100	100	410	30
5	16	300	6	100	100	410	90
6	16	300	8	100	100	250	30
7	3	100	8	100	50	410	30
8	3	300	8	100	100	410	30
9	16	300	6	100	50	410	30
10	3	300	8	100	50	410	30
11	16	100	8	6	50	250	30
12	3	100	8	100	100	250	90
13	9	200	7	53	70	330	60
14	16	300	6	100	50	250	90
15	16	100	6	100	100	250	90
16	3	100	6	6	100	250	30
17	3	100	6	6	50	250	30
18	16	300	8	6	50	250	90
19	16	300	6	6	50	410	90
20	16	100	6	100	50	250	90
21	3	300	6	6	100	410	90
22	3	300	6	6	100	410	30
23	16	300	8	6	100	410	90
24	3	100	8	6	70	410	90
25	3	300	6	6	100	250	30
26	16	100	6	6	50	410	30
27	3	300	8	6	100	250	90
28	3	300	6	6	70	250	90
29	16	100	8	6	100	250	30
30	3	100	8	100	100	250	90
31	9	200	7	53	70	330	60
32	16	100	8	6	50	410	30
33	3	300	6	100	50	250	30
34	16	100	6	100	100	410	30
35	16	100	6	6	100	410	90
36	16	300	8	100	50	250	30
37	16	300	8	6	100	250	30
38	3	100	8	6	50	410	90
39	3	100	6	100	50	250	90

Minitab®20 a été utilisé pour analyser les réponses obtenues. Le diagramme de Pareto a été réalisé. Il permet de déterminer graphiquement l'importance des effets en les classant du plus au moins significatif, en suivant une loi normale. Ce diagramme de Pareto est basé sur la loi de Student (116) (α = 0,05 et ddl = 30). La table de Student ou table t (Annexe 8) donne la probabilité α pour que t soit égale ou dépasse, en valeur absolue, une valeur donnée, en fonction du nombre de degrés de liberté (ddl).

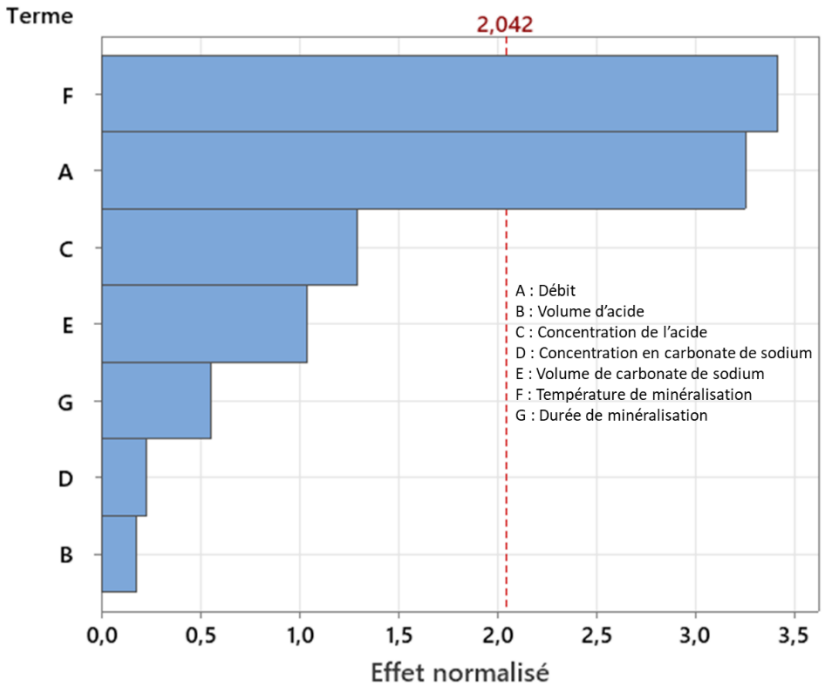


Figure V- 10- Diagramme de Pareto des effets normalisés pour les rendements d'extraction de l'iode par minéralisation acide

La ligne rouge sur la Figure V-10 correspond à la valeur du quantile d'ordre 0,975 (1-α/2) avec 30 degrés de liberté. L'effet normalisé correspond à la différence entre la moyenne des écarts des différents résultats obtenus pour chaque terme et la moyenne de tous les résultats.

En d'autres termes, la probabilité de dépasser un effet normalisé égal à 2,042 sur la ligne en pointillés rouge est égale à 97,5 %. Au-delà de cette valeur, le facteur est considéré statistiquement significatif.

Dans le cas du plan factoriel réalisé dans cette thèse, les facteurs F (température de minéralisation) et A (débit d'aspiration) ont une influence significative sur le rendement d'extraction.

Afin de déterminer les valeurs à appliquer à ces deux facteurs, un diagramme de contour a été réalisé et est présenté Figure V- 11. Un graphique de contour permet d'afficher la relation tridimensionnelle, les facteurs X et Y (prédicteurs) étant représentés sur les échelles des X et des Y, et les valeurs de réponses étant représentées par des contours. Un graphique de contour ressemble à une carte topographique sur laquelle les valeurs X, Y et Z sont tracées à la place de la longitude, de la latitude et de l'altitude.

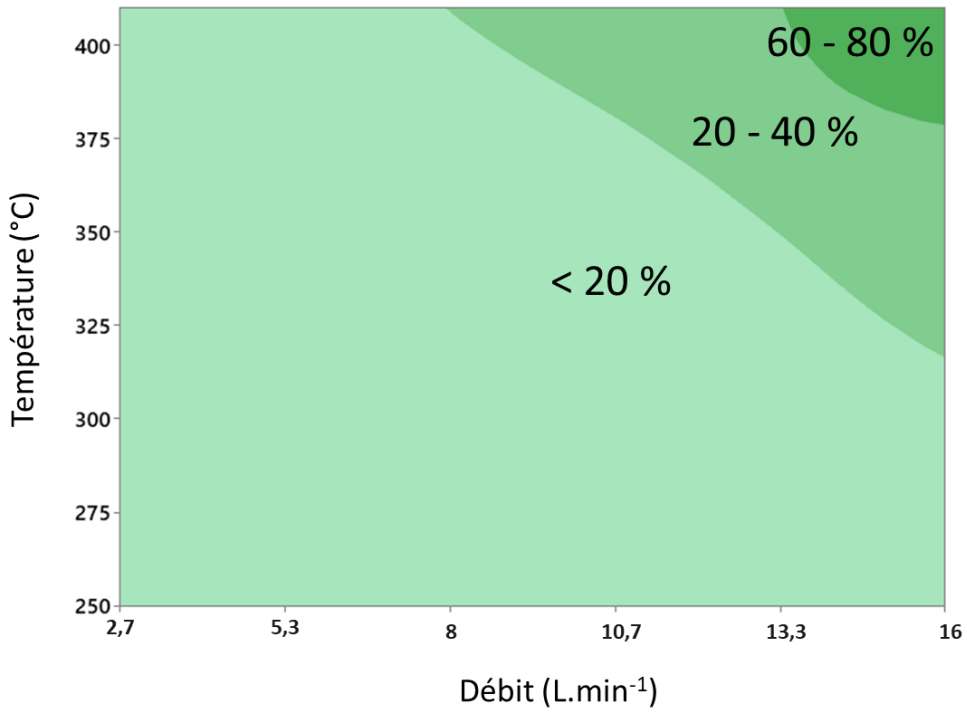


Figure V- 11- Graphique de contour des rendements d'extraction de l'iode par minéralisation acide

Ce diagramme de contour permet de confirmer que des températures et débits élevés permettent d'avoir un rendement d'extraction élevé sans entrainer un emballement de la solution. Les différents paramètres sélectionnés sont donc résumés dans le Tableau V- 3.

Tableau V- 3- Paramètres sélectionnés pour l'extraction de l'iode par minéralisation acide

Paramètre	**Valeur**
Débit	15 $L.min^{-1}$
Température	410 °C
Volume HNO_3	100 mL
Concentration HNO_3	8 M
Volume Na_2CO_3	50 mL
Concentration Na_2CO_3	6 mM
Durée	30 min

Le volume d'acide retenu pour la suite est de 100 mL pour minimiser les déchets ainsi que le risque d'atteindre la zone de sécurité lors de l'ébullition. La concentration en acide retenue est 8 M de façon à maximiser la récupération de l'iode des échantillons. Le volume en Na_2CO_3 a été sélectionné à 50 mL car il permet d'insérer le plus petit volume dans la colonne pour la purification (27 min de percolation pour 50 mL et 56 min pour 100 mL). Un temps de barbotage assez court (30 min) est suffisant pour récupérer l'iode car il s'oxyde rapidement

avec la chaleur et l'ajout d'oxydant. Avec ces paramètres, les rendements d'extraction de l'iode des échantillons synthétiques sont d'environ 70 %.
Pour vérifier le rendement chimique dans les échantillons de l'environnement traités par la suite, l'iode 131 (Annexe 4) sera ajouté comme traceur grâce à un compte-goutte. ^{131}I est utilisé comme traceur pour plusieurs raisons. Dans un premier temps, l'iode ^{131}I se comportera chimiquement de la même manière que ^{129}I dans l'échantillon. Dans un deuxième temps, ce radioisotope est facilement mesurable en spectrométrie gamma en raison de son intensité d'émission élevée (81,2 % à 384,5 KeV). Dans un troisième temps, l'iode 131 n'est pas présent dans l'échantillon en raison de sa courte demi-vie de 8 jours et des faibles rejets de celui-ci.

V.3. Purification de l'échantillon : extraction en phase solide

Après l'étape de minéralisation de l'échantillon, l'iode est sous forme I^- et IO_3^- dans la solution de Na_2CO_3 6 mM (~ 0,6 % m/v). Ce milieu de mesure n'est pas compatible avec une mesure par ICP-MS en raison de sa charge saline. Une étape de purification après l'étape de minéralisation acide est donc nécessaire pour adapter le milieu en minimisant la perte d'iode ou pour l'élimination de certains interférents pour une mesure d'échantillons liquides comme l'eau de mer ou l'eau douce (rivière, eau de pluie, etc..). De plus, cette étape permettra de concentrer l'échantillon en éluant avec un volume inférieur à celui des barboteurs.
La résine CL a donc été utilisée dans ce travail de thèse. Pour préparer les colonnes, la résine est chargée en Ag (650 mg de $AgNO_3$ ajoutés à 10 g de résine CL). Cette quantité de résine permet la préparation de 15 colonnes.
La purification sur résine est assistée par une pompe péristaltique afin de contrôler le débit qui a été initialement fixé à 1,35 $mL.min^{-1}$ (3 rpm).

V.3.1. Compatibilité de la résine avec l'ICP-MS

Le milieu d'élution de l'iode de la résine CL est Na_2S. Afin de vérifier la compatibilité de ce milieu avec une mesure par l'ICP-MS, des soutions de 100 $\mu g.L^{-1}$ d'iode stable préparées avec de l'iodure de sodium dans Na_2S à différentes concentrations ont été mesurées. Ensuite des solutions de 100 $\mu g.L^{-1}$ d'iode ont été traitées par SPE en suivant les étapes décrites figure IV-10 et en réalisant l'étape d'élution avec différentes concentrations de Na_2S. Les rendements de purification ont pu être calculés afin de vérifier l'efficacité et les possibilités d'amélioration de cette méthode de séparation. Les résultats de ces expériences sont représentés Figure V- 12.

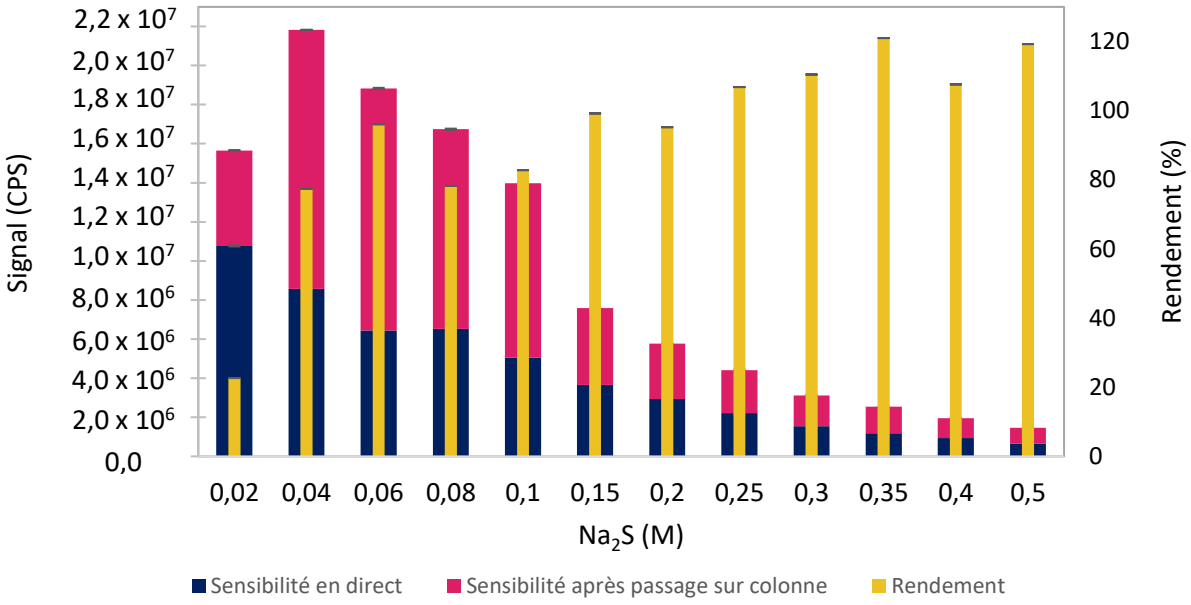


Figure V- 12- Variation de la sensibilité en fonction de la concentration en Na_2S. Les incertitudes sont les RSD pour la sensibilité en direct et après passage sur colonne. Elles ont été déterminées à k = 2 pour le rendement.

D'après les résultats présentés dans la figure V-13, plus la charge saline est élevée, plus la sensibilité en ICP-MS est faible. Le rendement de purification commence à dépasser les 70 % pour des concentrations supérieures ou égales à 0,06 M. La concentration préconisée est de 0,35 M, présentant un rendement optimal de purification. Cependant, à cette concentration, la sensibilité est très faible due à la charge saline. A 0,06 M, le rendement est légèrement plus bas mais la sensibilité est ~ 10 fois plus élevée en sortie de colonne, c'est donc cette concentration qui permet d'avoir le meilleur compromis entre le rendement et la sensibilité. Une solution de Na_2S à 0,06 M sera donc utilisée pour éluer l'iode de la résine afin de mesurer l'échantillon par ICP-MS.

V.3.2. Optimisation de la durée de purification

Afin de sélectionner les débits permettant le meilleur compromis entre la durée de la séparation et le rendement de récupération, des solutions de 100 $\mu g.L^{-1}$ ont été préparées et la purification a été réalisée en faisant varier le débit d'une étape après l'autre de 0,4 à 8,8 $mL.min^{-1}$ (essais tous les 1 rpm). Pour chaque expérience, les rendements de purification ont été calculés afin de déterminer les débits optimaux qui sont présentés dans le Tableau V- 4.

Tableau V- 4- Débits sélectionnés pour la purification de l'échantillon avec la résine CL

Etape	Débit ($mL.min^{-1}$)
Conditionnement	3,5
Percolation	1,8
Rinçage (H_2O)	3,5
Rinçage + élution Cl (NH_4SCN)	0,4
Rinçage (NaOH)	4,4
Elution I (Na_2S)	1,8

Les étapes de conditionnement et de rinçage à l'eau et au carbonate de sodium peuvent être réalisées avec un débit élevé. En revanche, l'étape de rinçage au thiocyanate d'ammonium ne peut pas être réalisée avec un débit élevé, cela augmente le risque de substituer AgI par AgSCN et d'éluer ainsi une fraction de I^- sous la forme de NH_4I. Le débit d'élution de l'iode de la résine avec Na_2S à 0,06 mM est optimal de 0,4 à 1,8 $mL.min^{-1}$. Au-delà de 1,8 $mL.min^{-1}$, le temps de séjour et de réaction est trop court pour permettre l'échange d'ions.
L'optimisation des débits a permis d'abaisser la durée de purification de 1h30 à moins de 40 minutes pour un échantillon percolé de 10 mL.

V.3.3. Etude du volume de fin de fixation

Le volume de fin de fixation de l'iode sur la résine CL est le volume d'échantillon à partir duquel l'iode n'est plus fixé pour un volume de résine de 2 mL.
Il peut parfois être nécessaire de purifier un volume d'échantillon plus important pour s'adapter au volume de fin d'extraction (étape précédente) ou pour avoir une meilleure limite de détection dans certains cas (dans le traitement d'eau de mer par exemple). Le volume de fin de fixation a été déterminé en introduisant des solutions à 100 $\mu g.L^{-1}$ d'iode mais de volume de plus en plus élevé dans des colonnes remplies de 2 mL de résine CL. Les rendements ont été déterminés suite à une mesure par ICP-MS et comparés dans la Figure V- 13.

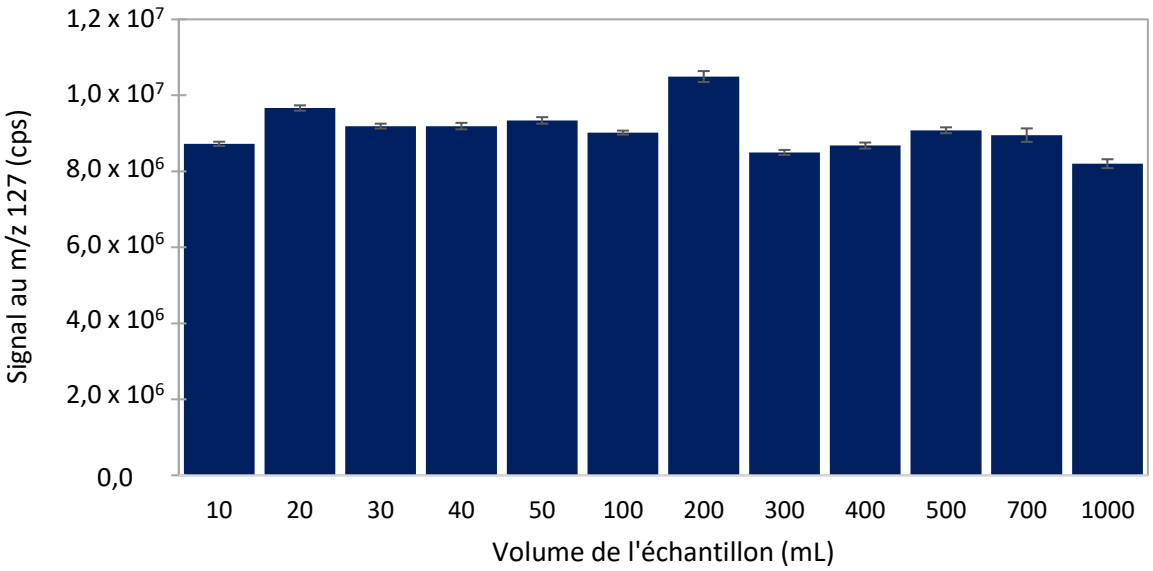


Figure V- 13- Signal après purification en fonction du volume de fin de fixation. Les barres d'erreur correspondent aux RSD

Les résultats obtenus permettent de conclure que jusqu'à 1 L d'échantillon peut être introduit dans la résine CL sans impact sur le rendement de purification. A 1,8 mL par minute, la percolation d'un litre dure plus de 9 h. Les essais se sont donc arrêtés à ce volume pour des raisons pratiques.

V.3.4. Capacité de fixation de la résine

Les études réalisées par Zulauf *et al*. ont mis en évidence que jusqu'à 20 mg d'iode pouvaient être fixés sur les colonnes de 2 mL de résine CL dans les conditions de préparation décrites en début de paragraphe V.3 et élués avec 5 mL d'une solution de Na_2S à 0,35 M. La concentration sélectionnée, 0,06 M, et les débits modifiés pourraient dégrader le rendement d'élution. Il est important de vérifier que les changements effectués ne dégradent pas le rendement d'élution pour le même volume, la même quantité de résine et la même charge d'argent. Des essais seront donc réalisés en percolant des solutions de 10 mL de concentrations de plus en plus élevées dans des colonnes remplies de résine CL. Ces résultats sont présentés dans la Figure V- 14.

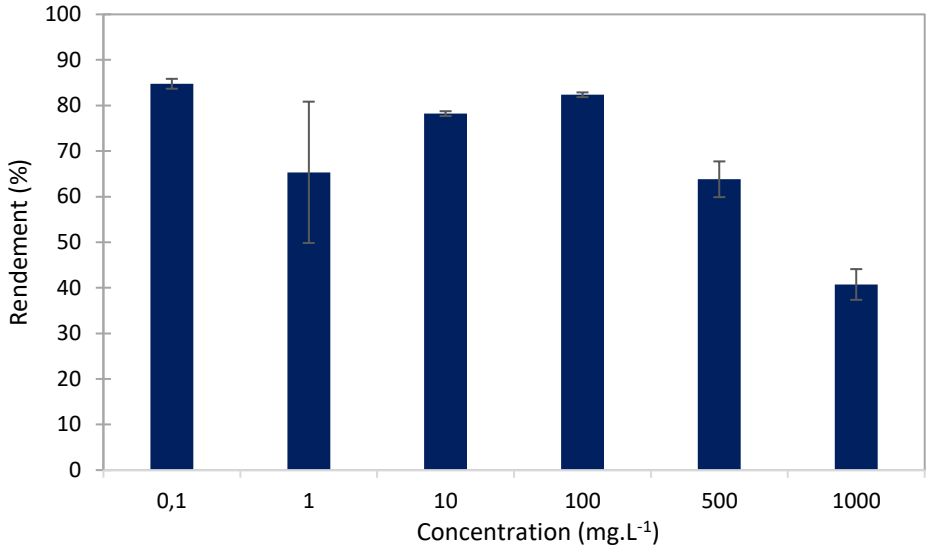


Figure V- 14- Capacité de la résine CL. Les incertitudes ont été calculées à k = 2.

Ces résultats ont permis de confirmer que l'iode est bien fixé et élué avec une solution de Na_2S à 0,06 M, pour des concentrations allant jusqu'à 500 $mg.L^{-1}$ (50 mg insérés sur 2 mL de résine). Ces résultats sont conformes aux résultats obtenus par Zulauf *et al.* et confirment que les modifications effectuées dans le protocole n'altèrent pas les performances obtenues avec la résine CL.

V.3.5. Fixation des ions iodates sur la résine CL

D'après l'équation V-1, les ions iodates et iodures sont formés lors du piégeage de l'iode à l'étape de minéralisation. Afin d'étudier le comportement des ions iodates lors du passage sur résine CL après minéralisation, des essais ont été réalisés avec une solution de 100 $\mu g.L^{-1}$ de IO_3^- préparée avec de l'iodate de potassium dans du carbonate de sodium. Cette solution a suivi les étapes de purification et chaque fraction a été récupérée de manière à mesurer l'iode par ICP-MS. Les résultats sont présentés dans la Figure V- 15.

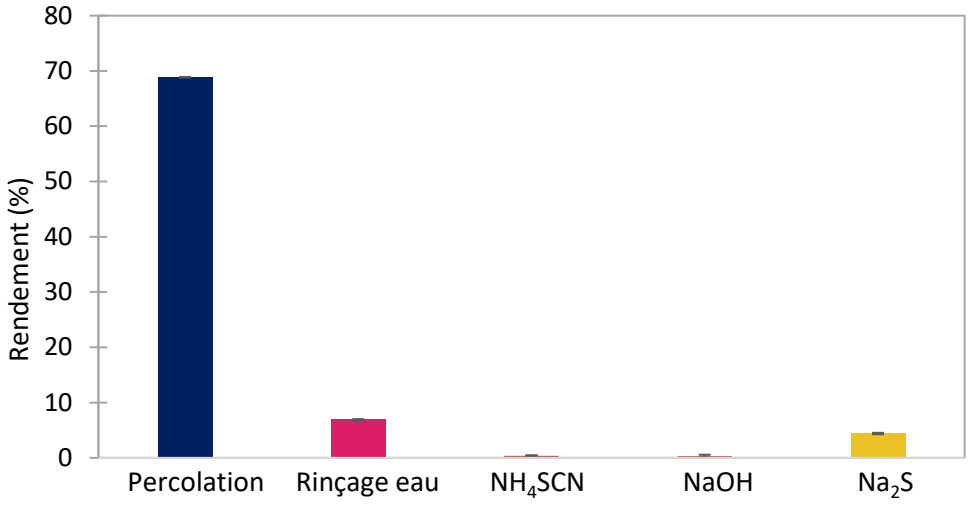


Figure V- 15- Etude du comportement des ions IO_3^- sur la résine CL. Les incertitudes ont été calculées à k = 2

Ces résultats montrent très clairement que les ions iodates sont très peu retenus sur la résine CL. Les produits de solubilité permettent d'expliquer ce résultat (Eq.V-2).

$$KsAg_2CO_3 = 2[Ag^+] \times [CO_3^-] = 10^{-12} \qquad \textit{Eq.(V-2)}$$

$$KsAgIO_3 = [Ag^+] \times [IO_3^-] = 10^{-8}$$

$Ks_{Ag_2CO_3}$ étant inférieur à Ks_{AgIO_3}, lorsqu'une solution de carbonate de sodium contenant des ions iodates est insérée dans la colonne remplie de résine CL, les ions CO_3^- forment de façon préférentielle le complexe $AgCO_3$ et les ions iodate ne sont pas retenus. Afin de remédier à cela, l'ajout d'un réducteur pourrait réduire les ions iodate en iodures qui seraient retenus sur la résine CL.

V.3.6. Etude du comportement des interférents sur la résine CL

La résine CL étant initialement destinée à la purification de ^{129}I en vue de sa mesure par scintillation liquide, le comportement des interférents de l'iode 129 en ICP-MS (Tableau II- 9) n'a jamais été étudié.

Afin de l'évaluer, les coefficients de distributions (Kd) ont été calculés selon l'équation (V-3) pour chaque interférent lors des différentes étapes de purification de l'iode. Pour cela, 200 mg de résine, préparée dans les mêmes conditions présentées dans le paragraphe V.3, ont été insérés dans un bécher de 25 mL. 5 mL de solutions de Na_2CO_3, NH_4SCN, NaOH et Na_2S variant de 0,1 mM à 1 M et d'eau ont été ajoutés dans le bécher. Ces solutions contenant 100 $\mu g.L^{-1}$ de ces interférents ont été mises en agitation pendant 19 h. Ensuite, les solutions ont été filtrées pour réaliser une mesure par ICP-MS.

$$Kd = \left(\frac{CPS_i - CPS_f}{CPS_f}\right) \times \left(\frac{V}{m}\right) \qquad Eq.(V\text{-}3)$$

CPS_i et CPS_f représentent le nombre de coups par seconde obtenu par ICP-MS avant et après le passage sur la résine. V correspond au volume de la solution (mL) et m à la masse de résine (g).

Les Kd calculés dans les milieux Na_2CO_3, H_2O, NH_4SCN, NaOH et Na_2S sont présentés dans les figures suivantes :

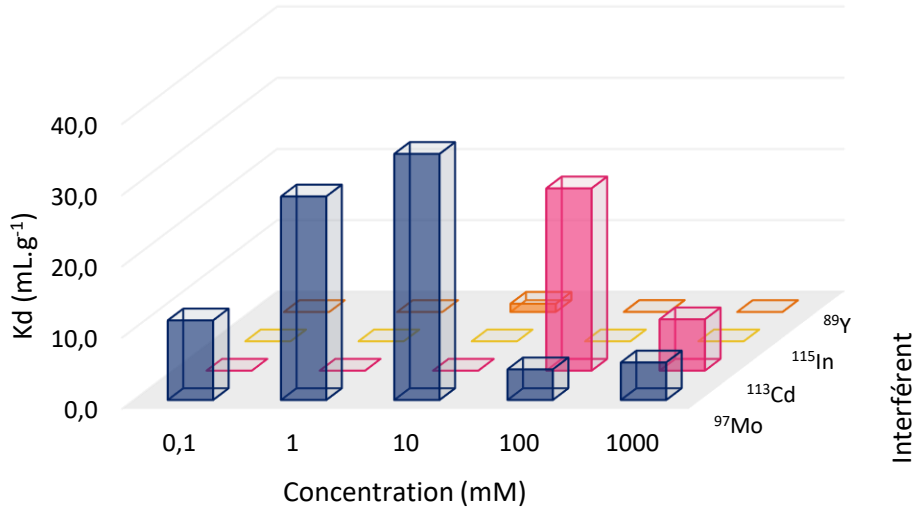


Figure V- 16- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de Na_2CO_3

L'échantillon, après l'étape d'extraction, est chargé sur la résine dans Na_2CO_3 à 6 mM. A cette concentration, Y, Cd et In ne sont pas retenus sur la résine. Mo est en revanche relativement bien fixé avec un Kd > 30 $mL.g^{-1}$. Si on augmente la concentration de Na_2CO_3, on pourrait éliminer Mo mais Cd sera alors fixé sur la résine. Le choix sera donc effectué en fonction des Kd de Cd et de Mo dans les milieux de rinçage et en fonction de la fixation de l'iode.

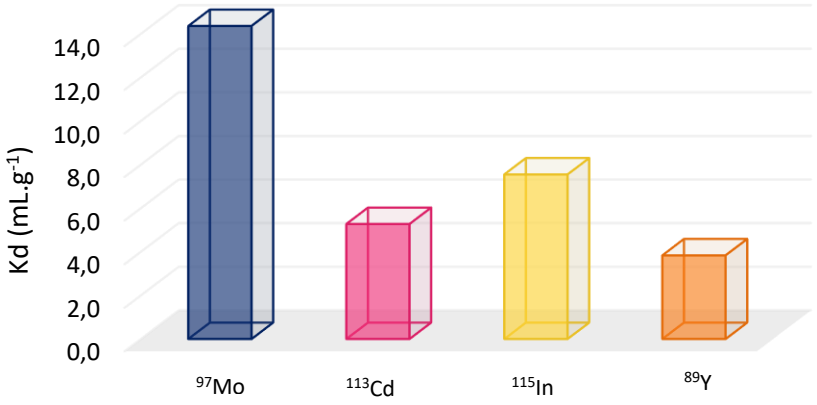


Figure V- 17- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL dans l'eau

Les interférents sont tous légèrement retenus sur la résine avec de l'eau. Cette étape ne permet donc pas, ou très peu, d'éliminer les interférents précédemment fixés mais permet en revanche de rincer la résine de la charge saline en excès.

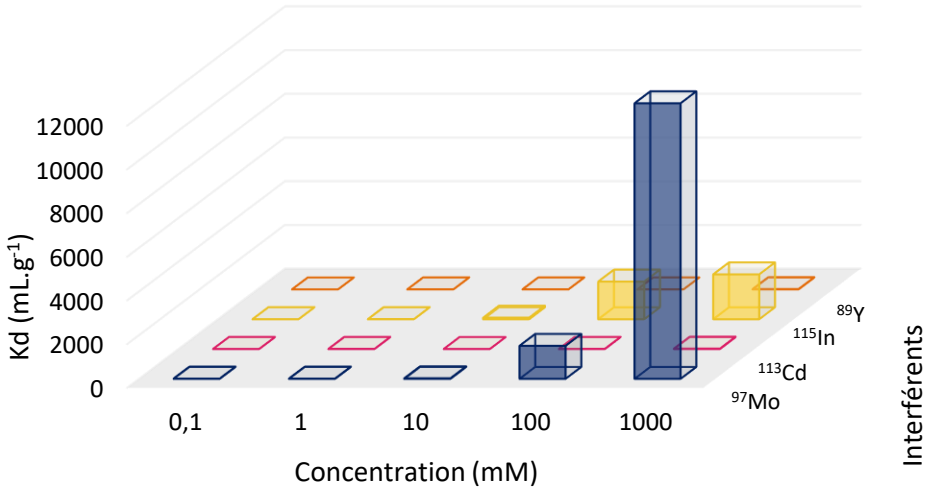


Figure V- 18 - Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de NH_4SCN

La concentration en NH_4SCN lors de la purification de l'échantillon est de 100 mM. A cette concentration, Mo et In sont très bien retenus sur la résine avec des Kd > 2000 $mL.g^{-1}$.

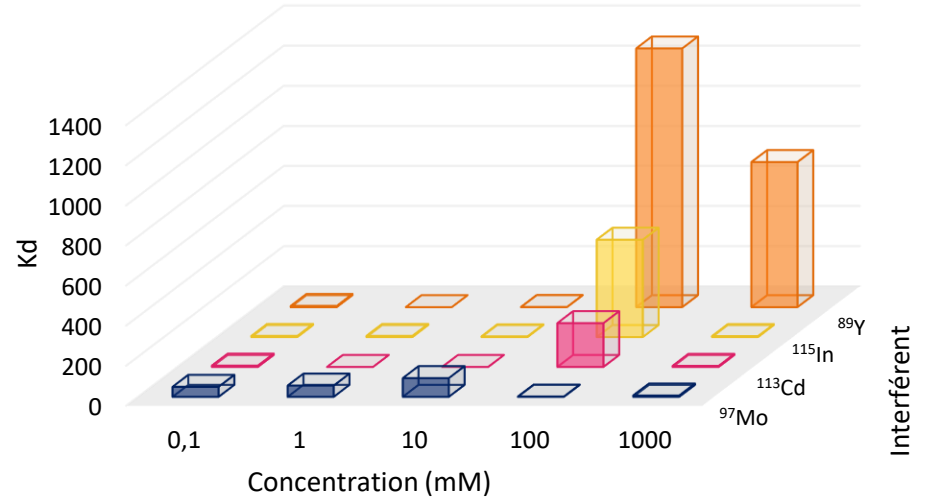


Figure V- 19- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de NaOH

La concentration en NaOH lors de la purification de l'échantillon est de 250 mM. A cette concentration, Mo n'est pas retenu sur la résine. Cd et In sont retenus sur la résine, ainsi que Y qui est fortement retenu.

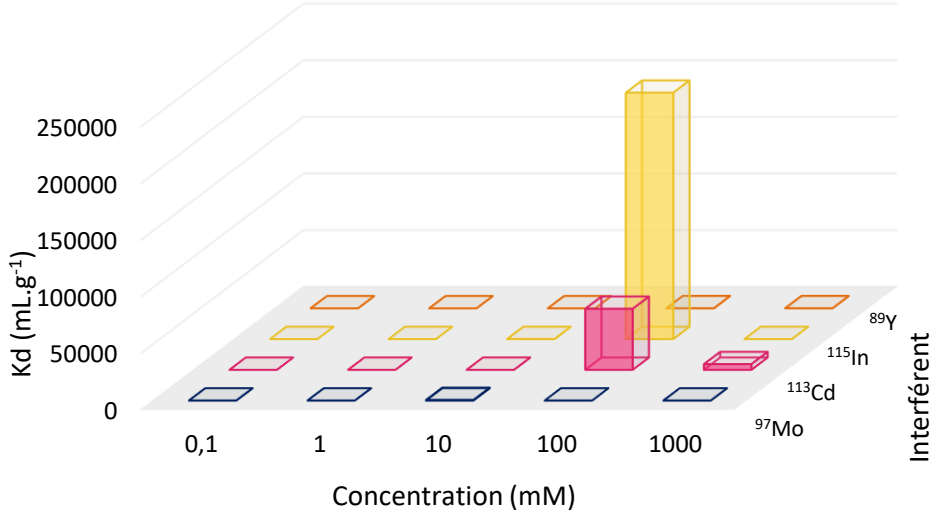


Figure V- 20- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de Na_2S

D'après la Figure V- 20, Cd et In ne sont pas retenus sur la résine lorsque la concentration de Na_2S est de 10 mM. Ces deux éléments sont néanmoins très bien retenus lorsque la concentration est de 100 mM. Dans le cadre de cette étude, la concentration de Na_2S est de 60 mM.

Ces résultats mettent en évidence que dès la première étape, Y et In ne sont pas retenus sur la résine dans Na_2CO_3 6 mM. Ensuite, une partie de Cd et de Mo est éliminée avec H_2O en raison du faible Kd obtenu dans ce milieu.

Une partie de Mo est éliminée dans la fraction NH_4SCN.

Le Kd obtenu étant < 5 pour Mo dans NaOH à 250 mM (1 %) nous indique qu'il sera totalement éliminé dans cette fraction.

Les interférents sont donc tous totalement éliminés avant l'étape d'élution avec Na_2S et ne seront donc pas un frein à la mesure de ^{129}I par ICP-MS après cette étape de purification.

V.4. Compatibilité Extraction – purification

Afin de vérifier la compatibilité entre l'étape d'extraction (Na_2CO_3 6 mM) et celle de purification de l'échantillon, des essais ont été réalisés avec des échantillons synthétiques contenant 0,4 Bq d'iode 129. Le rendement chimique calculé après l'extraction et la purification était initialement de 10 ± 1 %.

Plusieurs paramètres expliquent cette perte de rendement. Tout d'abord, suite à l'étape d'extraction, un volume plus important que les 50 mL insérés a été observé dans le barboteur (~ 70 mL). Cela est dû aux vapeurs d'acide qui se condensent dans le tuyau. La solution de

Na_2CO_3 est donc acidifiée (pH ~ 2). Ce pH acide engendre la formation de I_2 dans le barboteur et une perte d'iode sous forme gazeuse est possible. Pour remédier à cela, l'ajout d'un réducteur pourrait prévenir cette oxydation.
L'ajout d'un réducteur aide à maintenir l'iode sous forme réduite mais ne permet pas de corriger l'acidité de la solution. Ce pH ~ 2 engendre des difficultés de fixation de l'iode sur la résine CL. En effet, les ions H^+ se substituent aux ions Ag^+ et le contre-ion est élué sous la forme $AgNO_3$.
De plus, comme indiqué dans l'équation V-1, les ions I^- et IO_3^- sont formés dans le barboteur lors de l'étape d'extraction. Les ions IO_3^- sont cependant très peu fixés sur la résine CL comme l'indique la Figure V- 15, ce qui diminue une fois de plus le rendement de purification. L'ajout d'un réducteur pourrait permette aux ions IO_3^- d'être réduits sous forme I^-.
Dans un premier temps, des essais ont été réalisés en augmentant la concentration en carbonate afin de rendre la solution de piégeage plus basique. L'ajout d'un réducteur, l'acide ascorbique dont le couple ($C_6H_6O_6/C_6H_8O_6$) a un potentiel plus bas (0,13 V) que celui de l'iode pour les couples I_2/I^- et IO_3^-/I^- (0,54 V et 0,26 respectivement) a été ajouté dans le but d'être dans un milieu réducteur favorable aux ions I^-. Après la minéralisation, les échantillons ont été purifiés sur la colonne CL et les rendements chimiques ont été calculés.
Les résultats de ces essais sont présentés dans la Figure V- 21.

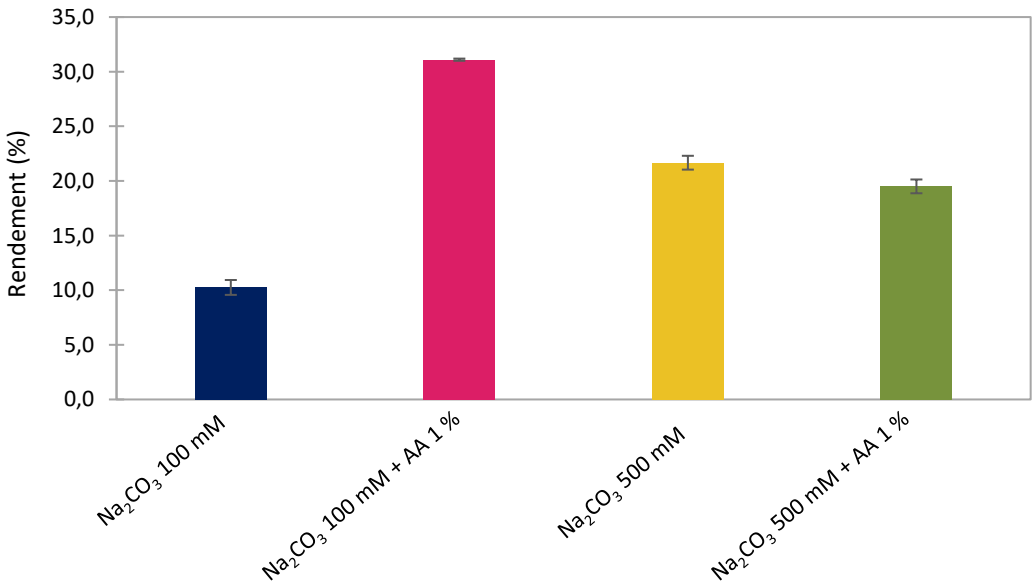


Figure V- 21- Variation du rendement chimique en fonction du milieu du barboteur utilisé pour le piégeage de l'iode dans l'étape de minéralisation acide. Les incertitudes ont été calculées à k = 2

L'ajout d'un réducteur dans la solution de barbotage permet d'obtenir un meilleur rendement chimique, la compatibilité extraction – purification est donc améliorée. Le fait d'augmenter la concentration en Na_2CO_3 à 500 mM dans la solution de barbotage engendre des difficultés d'élution des solutions dans la résine en raison de la charge saline très élevée. C'est pour cela que la concentration de 100 mM en Na_2CO_3 sera conservée avec 1 % d'acide ascorbique.

Afin de comprendre le rendement chimique obtenu après la purification, des essais ont été réalisés avec un échantillon synthétique dopé en iode 129. Lors de l'étape d'extraction, la solution de piégeage de l'iode était donc composée de Na_2CO_3 100 mM et de 1 % d'acide ascorbique. Ensuite, la solution contenue dans le barboteur a été percolée sur la résine CL et toutes les fractions de l'étapes de purification ont été mesurées par ICP-MS. 35 ± 3 % de l'iode 129 de l'échantillon synthétique se trouvait dans la solution de percolation. Moins de 1 % se trouvait dans les autres fractions de rinçage. Le pH de la solution était toujours acide avec un pH ~ 4. Cette baisse de rendement était donc due à un problème de fixation de l'iode de la solution du barboteur sur la résine CL.
Dans un second temps, l'ajout de NH_4OH à 20 % après le barbotage jusqu'à l'obtention d'un pH > 7 a été étudié. La solution de barbotage, la fraction de percolation et d'élution ont été mesurées par ICP-MS et comparées aux données obtenues à pH 4. Ces résultats sont présentés Figure V- 22.

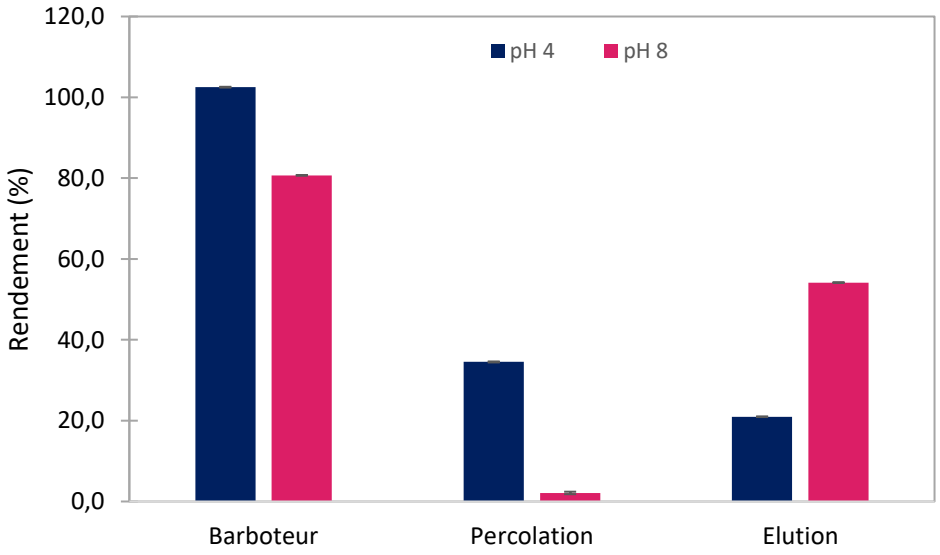


Figure V- 22- Rendements calculés dans le barboteur après l'étape d'extraction et dans les fractions de percolation et d'élution lors de l'étape de purification. Les incertitudes ont été calculées à k=2.

Ces résultats mettent en évidence que l'ajout d'ammoniaque avant la purification dans la solution de piégeage permet de neutraliser les ions H^+. En effet, l'iode contenu dans la fraction de percolation représente environ 2 % du rendement et plus de 2,5 fois plus d'iode a été récupéré lors de la fraction d'élution quand la solution de barbotage a été neutralisée.
Cette étape sera donc réalisée jusqu'à l'obtention d'un pH >7.

V.5. Mesure par ICP-MS

Après le traitement chimique de l'échantillon, l'iode peut ensuite être mesuré par ICP-MS. L'iode est un élément compliqué à mesurer par ICP-MS, que ce soit en mesure directe pour un échantillon liquide ou après un traitement chimique. Ce travail de thèse propose une réflexion sur la mesure de l'iode 129 et du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ afin de diminuer la limite de détection actuelle.

V.5.1. Milieu de mesure

En raison de son extrême volatilité et de ses propriétés physico-chimiques, le milieu de mesure de l'iode est à étudier scrupuleusement. Les milieux NH_4OH, NaOH et HNO_3 étant utilisés pour la mesure de l'iode dans la littérature avec différentes concentrations (Tableau II- 10) , ils ont été comparés dans cette étude. Ces résultats sont exposés dans la Figure V- 23.

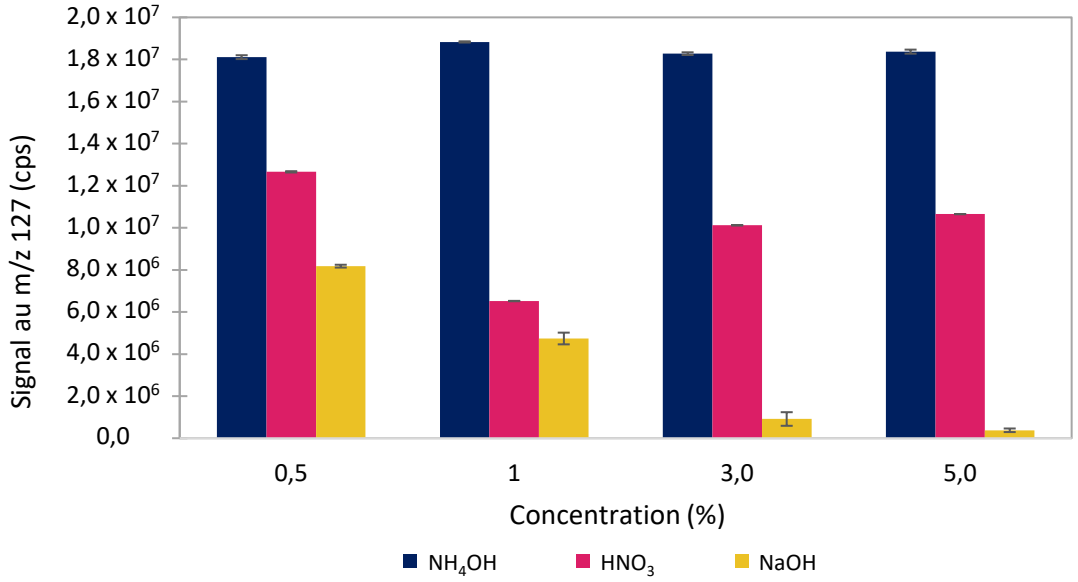


Figure V- 23- Variation de la sensibilité en fonction du milieu de mesure pour 100 µg.L^{-1} de ^{127}I. Les incertitudes correspondent aux RSD.

De plus, afin d'étudier un potentiel effet mémoire, le signal a été mesuré après l'introduction de 100 µg.L^{-1} d'iode stable dans NH_4OH à 2 % (v/v), NaOH à 2 % (m/v) et HNO_3 à 2 % (v/v) et après plusieurs rinçages à l'eau Milli-Q. Ces résultats sont présentés Figure V- 24.

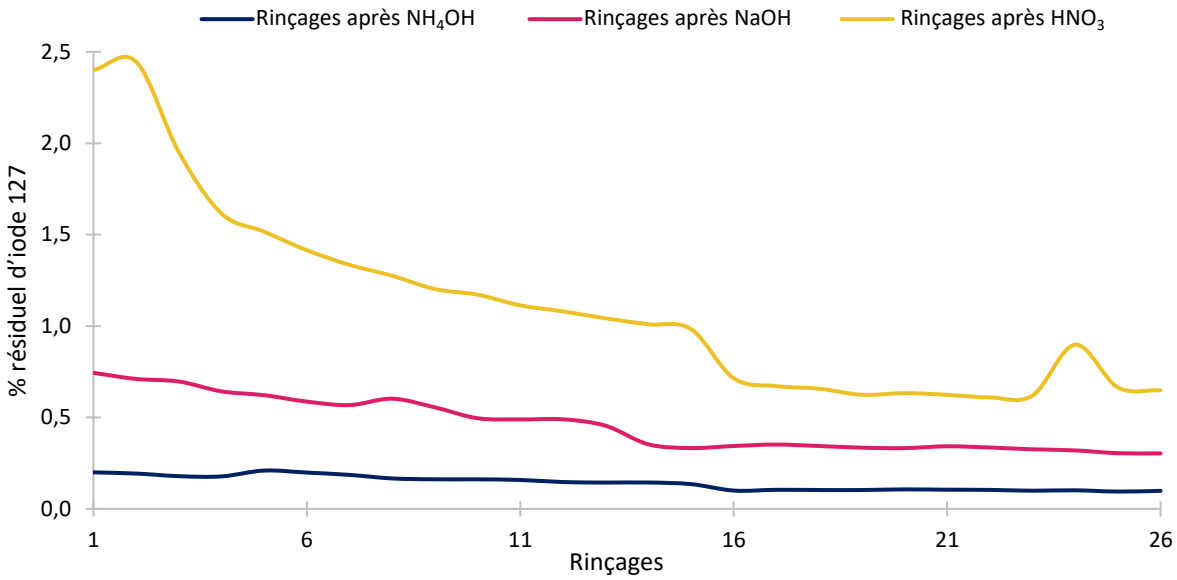


Figure V- 24- Etude du signal résiduel après l'introduction de 100 µg.L^{-1} d'iode dans trois milieux différents : NH_4OH, NaOH et HNO_3

D'après les résultats obtenus, la sensibilité est meilleure avec de l'ammoniaque qu'avec de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de soude. Par ailleurs, le signal résiduel mesuré est également plus faible avec NH_4OH qu'avec HNO_3 ou NaOH. En effet, le milieu acide (HNO_3) oxyde l'iode sous forme I_2, qui est un gaz très peu soluble (0,330 g.L^{-1}) et engendre donc un effet mémoire important. NaOH permet certes de rendre la solution basique et donc de stabiliser l'iode sous forme I^-, mais ce milieu engendre un effet matrice important en raison de la charge saline. En effet, une concentration de 2 % (m/v) représente 20 g.L^{-1}.

Le milieu de mesure privilégié pour la mesure de l'iode en ICP-MS est donc le milieu basique avec NH_4OH qui permet d'éviter la formation d'espèces volatiles de l'iode tout en minimisant la charge saline. En milieu basique et réducteur, et selon les équations (V-4) et (V-5), la formation d'espèces iodées volatiles (par exemple I_2 et HI) est évitée.

$$HI + OH^- \leftrightarrow I^- + H_2O \qquad Eq.(V\text{-}4)$$

$$I_2 + Red \leftrightarrow 2I^- + Ox \qquad Eq.(V\text{-}5)$$

Red = agent réducteur ; Ox = agent oxydant

Afin de vérifier si la concentration en ammoniaque a une influence sur la sensibilité, des solutions ont été préparées avec de l'iode stable à différents pH et mesurées par ICP-MS. L'iode pouvant être présent dans l'environnement sous forme iodure et iodate dans les échantillons de l'environnement, les solutions seront préparées avec KI et KIO_3 comme l'indique la Figure V- 25.

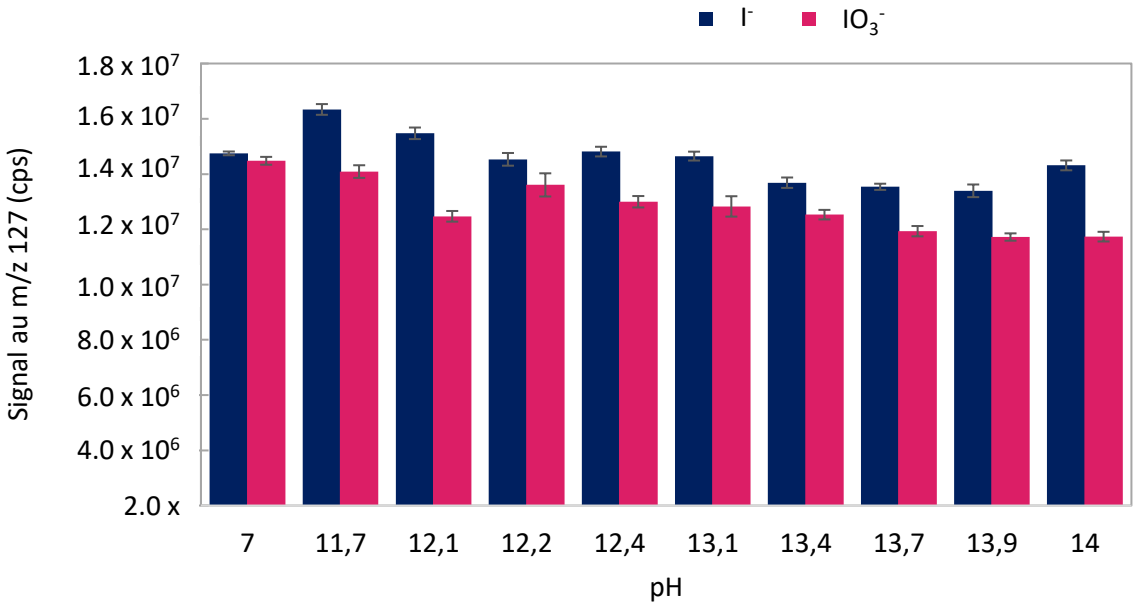


Figure V- 25- Variation du signal pour 100 µg.L^{-1} d'iode à différents pH. Les barres d'erreur correspondent au RSD.

Les résultats obtenus montrent que peu importe le pH, entre 7 et 14, la variation du signal à m/z 127 est négligeable. La concentration en ammoniaque n'a donc pas n'influence et 0,1 % de NH_4OH (pH = 12) est donc sélectionné pour des raisons pratiques de préparation pour les tests suivants et pour les rinçages entre les échantillons.

L'effet mémoire, dû à l'extrême volatilité de l'iode, est un obstacle majeur à son analyse par ICP-MS. L'iode reste adsorbé ou reste sous forme de gaz dans le système d'introduction. Pour minimiser son impact, l'utilisation d'un tensioactif non ionique pourrait empêcher l'iode de rester adsorbé sur les parois du système d'introduction.

Des essais ont donc été réalisés avec des solutions de 100 µg.L^{-1} de ^{127}I dans NH_4OH 0,1 % avec ajout de différents tensioactifs non ioniques. Le Tergitol™ 15-S-9, le Triton® X-100, le Brij™ C20, Tween® 20 et le Tween® 80 seront donc comparés avec des concentrations allant de 0,5 % (v/v) à 3 % (v/v) comme l'indique la Figure V- 26. La viscosité de certains de ces tensioactifs rend la manipulation de concentrations supérieures à 3 % difficile (146–148).

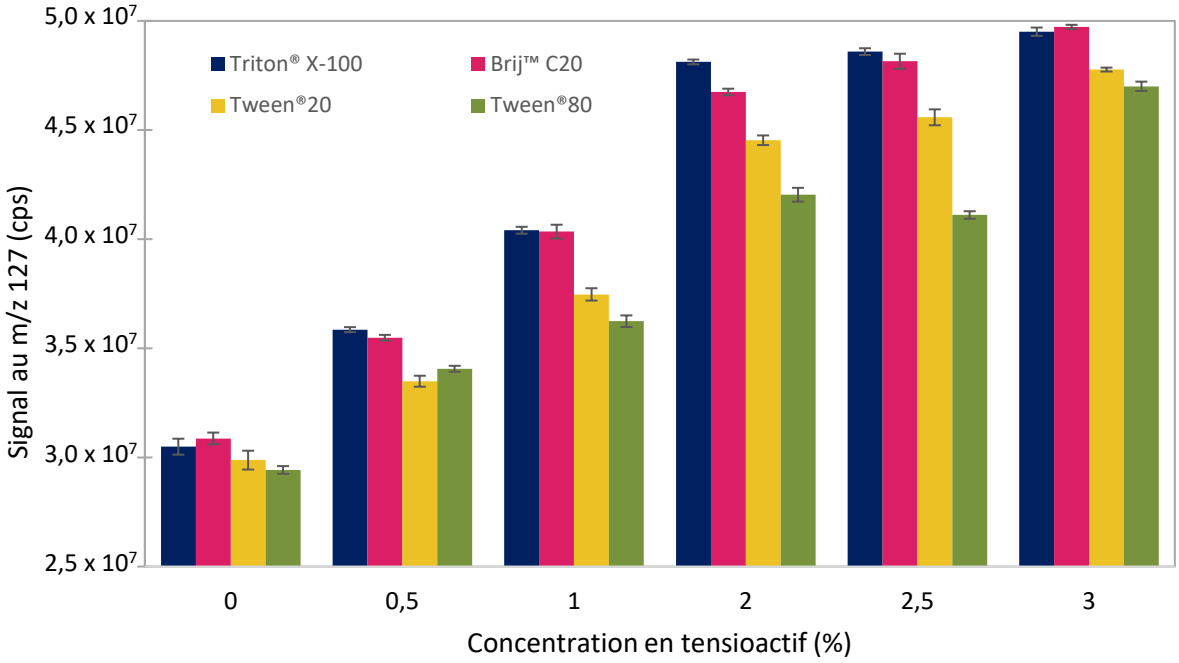


Figure V- 26- Comparaison de la sensibilité lors de l'ajout de tensioactif à une solution de 100 µg .L^{-1} d'iode stable dans un milieu NH_4OH 0,1 %. Les barres d'erreurs correspondent aux RSD.

Ces résultats montrent que l'intensité du signal est proportionnelle à la concentration en tensioactifs. Une teneur de 3 % est alors retenue car elle permet un gain significatif en signal d'un facteur 2,5. La sensibilité est très similaire pour tous les tensioactifs utilisés dans cette étude.

Le Triton™ X-100, tensioactif utilisé dans la littérature pour la mesure d'éléments engendrant un effet mémoire important, a été utilisé au début de cette étude. Cependant, la commission Européenne a ajouté ce produit à la liste d'autorisation REACH. L'ajout de cette substance à l'annexe XIV est la conséquence du risque élevé qu'elle présente pour la santé humaine ou l'environnement. C'est alors que les commissaires lui allouent une date limite d'utilisation. Celle-ci a été fixée au 04 janvier 2021. C'est pourquoi un autre tensioactif non ionique a été sélectionné par la suite.

Le Tween™ 20 est non nocif et moins visqueux que les autres tensioactifs présentés avec la CMC (Concentration Micellaire Critique) la plus faible (60 ppm). Ce tensioactif sera donc utilisé pour le reste de cette étude.

L'augmentation significative de la sensibilité avec l'ajout de Tween®20 a donc amené à une réflexion sur la sensibilité après purification. Des essais ont donc été réalisés en ajoutant ce tensioactif en sortie de colonne. Pour cela, plusieurs solutions de 100 µg.L^{-1} de NaI ont été préparées puis mesurées en direct et après passage sur colonne après ajout de différentes quantités de Tween®20. Ce tensioactif étant moins visqueux que le Triton® X-100, la concentration a pu être étudiée jusqu'à 7 %. Ces résultats sont présentés dans la Figure V- 27.

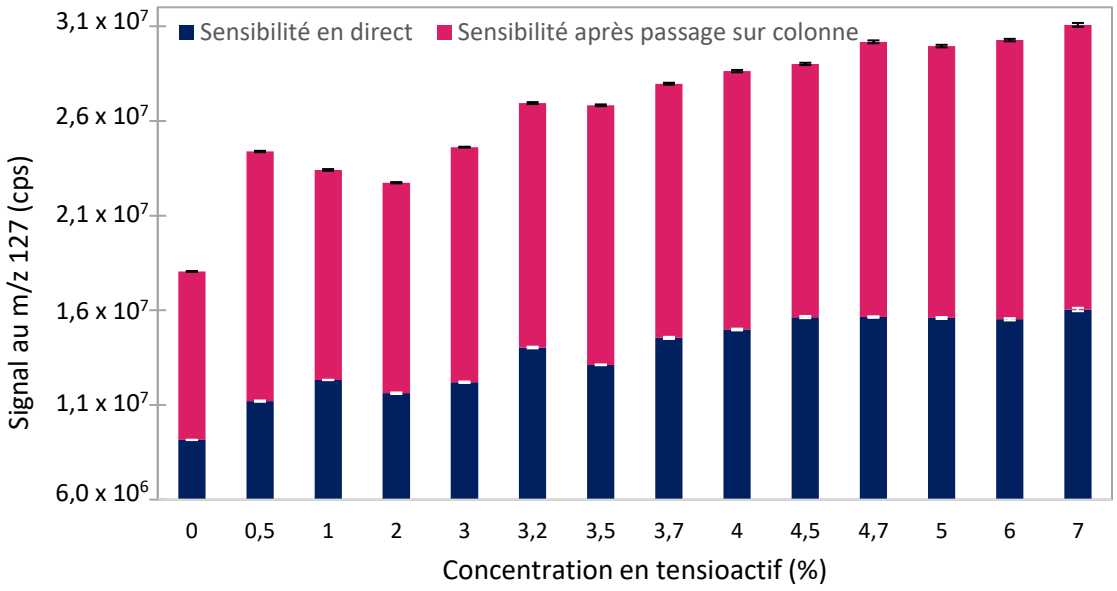


Figure V- 27- Variation de la sensibilité avant et après passage sur résine lors de l'ajout de différentes quantités de Tween® 20. Les barres d'erreurs correspondent aux RSD

Ces résultats permettent de confirmer que l'ajout de Tween®20, tensioactif non ionique, à la solution de Na_2S avant mesure par ICP-MS, améliore la sensibilité. La sensibilité la plus élevée est obtenue à partir d'une teneur de 4,7 %. C'est donc cette concentration qui sera sélectionnée pour les mesures après purification par SPE (Solid Phase Extraction) dans cette étude.

Des essais ont été réalisés en ajoutant du tensioactif dans la solution de Na_2S 0,06 M avant l'élution. Cependant, de la mousse se forme en passant ce composé dans la colonne, remplissant le tube de récupération de la solution. C'est donc pourquoi le Tween®20 sera ajouté après l'étape d'élution.

Par ailleurs, l'ajout d'un réducteur peut éviter l'oxydation de l'iode et la formation de I_2, forme gazeuse (eq. V-3). Quatre réducteurs ayant des potentiels standards inférieurs à celui du couple I_2/I^- (0,54 V) ont alors été comparés ; l'acide ascorbique (0,13 V), l'acide oxalique (- 0,47 V), le sulfite de sodium (- 0,93 V) et le chlorydrate d'hydroxylamine (- 1,05 V) (149–151).

Des solutions de 100 $\mu g.L^{-1}$ de NaI dans 0,1 % (v/v) de NH_4OH contenant 3 % (v/v) de Tween 20 et un agent réducteur ont été préparées. Afin d'éviter de colmater le système d'introduction, la concentration en réducteur ne dépasse pas 1 % (10 $g.L^{-1}$). Ces solutions ont également été comparées au TMAH 1 % (v/v), souvent utilisé comme milieu de mesure pour l'analyse de l'iode par ICP-MS (71, 128, 152). Afin d'évaluer l'effet mémoire, les échantillons mesurés sont suivis de quatre rinçages avec NH_4OH 0,1 % (v/v) d'une durée de 5 min chacun. Ces résultats sont présentés Figure V- 28.

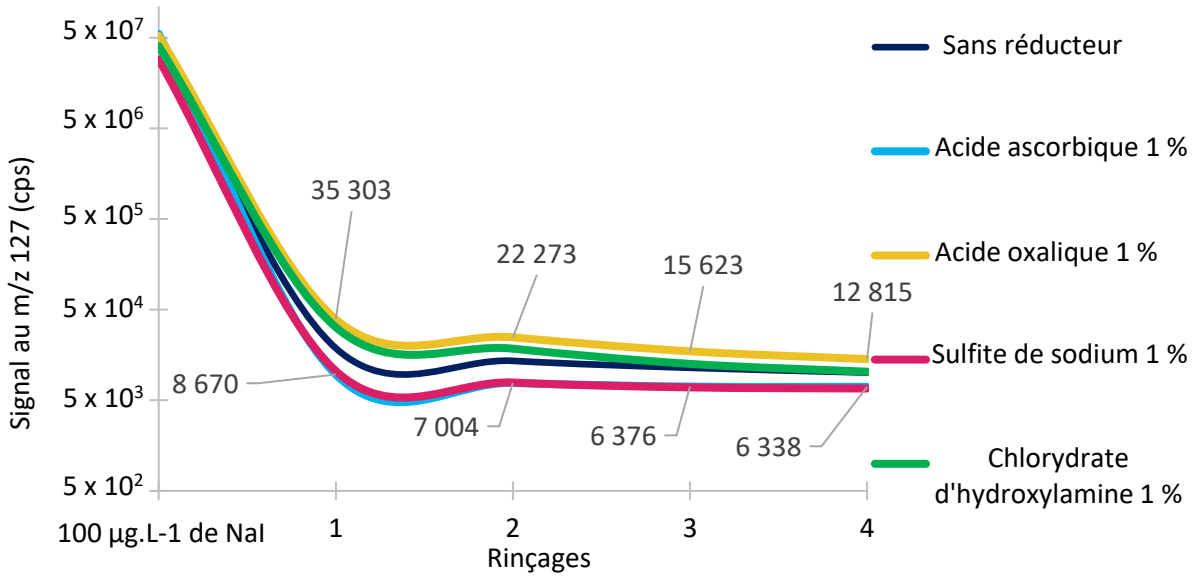


Figure V- 28- Evolution du signal au m/z 127 lors des rinçages successifs au NH_4OH 0,1 % suite à l'introduction de réducteurs dans des solutions de 100 µg.L^{-1} de NaI

L'effet mémoire est clairement visible sur la Figure V- 28. Après introduction de 100 µg.L^{-1} de NaI, le signal résiduel atteint 30000 cps et a donc un impact significatif sur la quantification. Cet effet mémoire diminue avec les rinçages avec NH_4OH 0,1 % (v/v). L'ajout de certains réducteurs au milieu de mesure permet également de réduire l'effet mémoire. Selon les résultats présentés dans la Figure V- 28, le réducteur le plus efficace est l'acide ascorbique avec une concentration de 1 % (10 g.L^{-1}). En effet, l'effet mémoire est minimisé à seulement 0,15 % du signal initial.

Les différents essais réalisés dans le cadre de cette étude ont permis de sélectionner un milieu de mesure optimal (MO) composé de 0,1 % de NH_4OH (v/v), 3 % (v/v) de Tween® 20 et 1 % d'acide ascorbique dans le cas d'une mesure directe.

Ce milieu de mesure permet de minimiser l'effet mémoire avec l'ajout d'un réducteur et d'un tensioactif et l'effet de matrice grâce à l'ammoniaque, ce qui augmente la sensibilité. Ce milieu a été comparé au TMAH 1 % (v/v) et 2 % (v/v), milieu couramment utilisé pour la mesure de l'iode par ICP-MS (Figure V- 29).

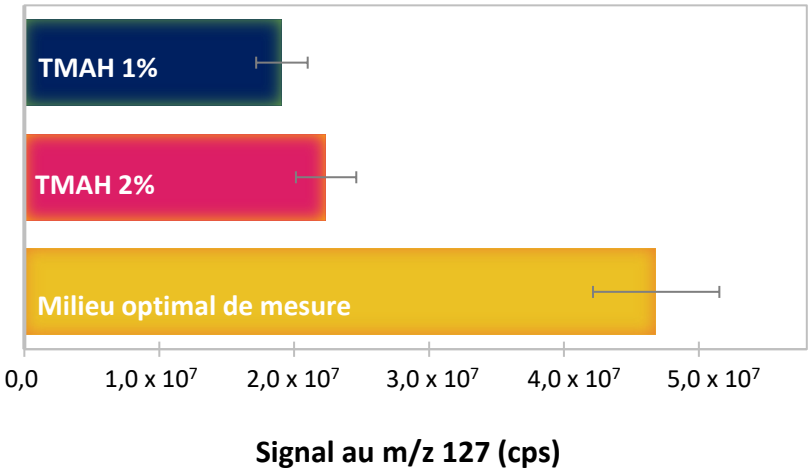


Figure V- 29- Comparaison du signal au m/z 127 lors de l'introduction de 100 µg.L^{-1} d'iode dans du TMAH et le milieu développé dans cette étude

D'après les résultats présentés dans la Figure V- 29, le signal obtenu à m/z 127 lors de l'analyse de 100 µg.L^{-1} de NaI dans le milieu développé dans cette étude est plus de 2 fois supérieur au signal obtenu lors de la mesure de l'iode dans le TMAH à 2 % (v/v).
L'intensité du signal à m/z 129 dans les blancs de ces 3 milieux (solutions sans ajout d'iode stable) a ensuite été comparée pour le TMAH 1 %, le TMAH 2 % et le milieu optimal (MO) respectivement. Ces résultats sont présentés dans la Figure V-30.

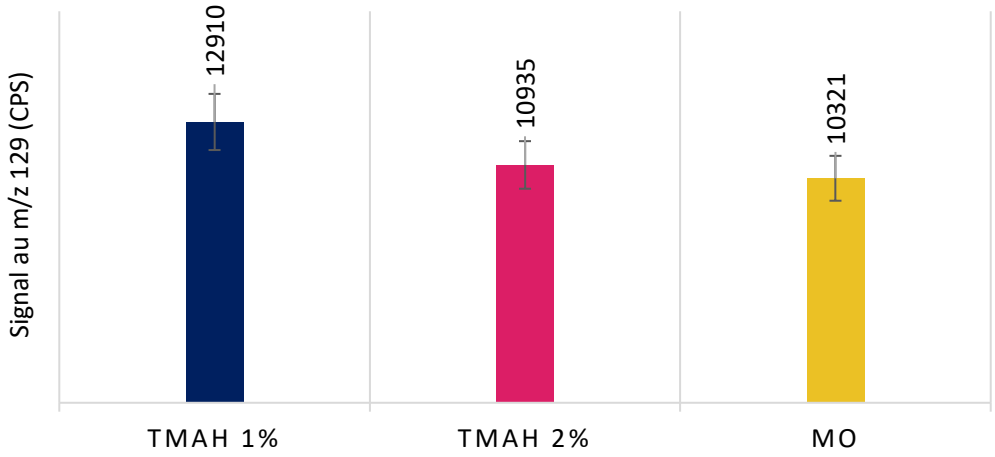


Figure V- 30- Signal au m/z 129 lors de la mesure de blancs dans 3 milieux différents. Les incertitudes correspondent aux RSD

D'après la Figure V- 30, la sensibilité est la même pour ces 3 milieux au m/z 129 aux incertitudes près.
Ces résultats permettent de confirmer l'efficacité du milieu de mesure développé dans cette étude puisque le rapport signal/bruit est le plus élevé.

Le milieu de mesure étant sélectionné, les interférences non spectrales ont pu être minimisées. Les interférences spectrales ont donc été étudiées, en vue d'optimiser la mesure de l'iode 129 par ICP-MS, et par conséquent, diminuer les limites de détection.

V.5.2. Interférence isobarique due au $^{129}Xe^{+}$

$^{129}Xe^{+}$, principal interférent de $^{129}I^{+}$, est présent sous forme d'impureté dans l'argon, gaz utilisé en ICP-MS (Paragraphe II.7.3.6.2). Il n'est donc pas possible de l'éliminer avec un traitement chimique préalable à la mesure. La teneur en $^{129}Xe^{+}$ est variable d'une bouteille d'argon à une autre et l'abondance du xénon 129 présente un biais par rapport à l'abondance naturelle attendue.
En effet, une correction par calcul (équation V-4) a été réalisée avec un autre isotope du xénon (^{131}Xe) et en se basant sur une isotopie naturelle.

$$I_{corr}(^{129}I) = I_{mes}(^{129}I) - \frac{A(^{129}Xe)}{A(^{131}Xe)} \times I_{mes}(^{131}Xe) \qquad Eq.(V\text{-}6)$$

Avec A : abondance naturelle de chaque isotope : A(^{129Xe}) = 26,4 % et A(^{131}Xe) = 21,2 % (153) et I_{mes} le signal mesuré au m/z 129 et 131.

Cependant, en réalisant ces corrections, les résultats étaient incohérents, donnant parfois des valeurs négatives. Une solution alternative doit donc être trouvée.

Afin d'éliminer cette interférence, un gaz de réaction peut être utilisé dans la cellule de collision/réaction, notamment l'oxygène. Lorsqu'il est utilisé dans la littérature, des débits compris entre 20 % et 60 % sont sélectionnés afin de réaliser des mesures en mode on-mass avec un transfert de charge du xénon comme le montre la Figure V- 31 (Eq.V-7).

$$Xe^{+} + O_2 \rightarrow Xe + O_2^{+} \qquad Eq.(V\text{-}7)$$

$$^{129}I^{+} + O_2 \rightarrow {}^{129}IO^{+} + O \qquad Eq.(V\text{-}8)$$

Dans ces conditions, le signal induit par la présence de $^{129}Xe^{+}$ est fortement réduit (71, 119, 128) mais pas complètement éliminé. De plus, bien que l'oxydation de l'iode par O_2 (Eq.V-8) ne soit pas thermodynamiquement favorable (ΔHr = 2,08 eV) (124), cette réaction a tout de même lieu dans la cellule de collision/réaction (Figure V- 31) et génère une baisse du signal.

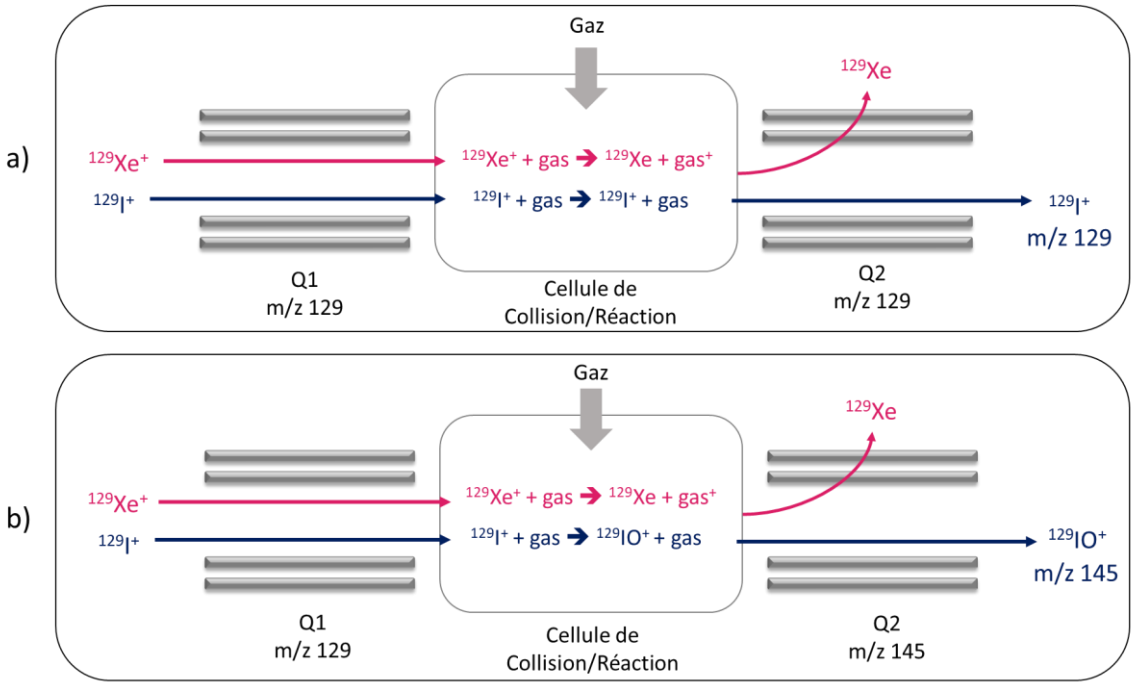


Figure V- 31– a) Elimination du $^{129}Xe^+$ par transfert de charge en mode on-mass. B) Détermination de l'iode 129 en mode mass-shift en oxydant l'iode

Afin d'améliorer la limite de détection de l'iode 129 et d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit (S/B), la fraction d'iode oxydé doit être minimisée en mode on-mass. Le CO_2, un gaz moins oxydant, a été utilisé. En effet, selon Tanner *et al.*, CO_2 est un gaz moins oxydant que O_2 car son affinité O-atome est plus forte, comme indiqué dans la Figure V- 32.

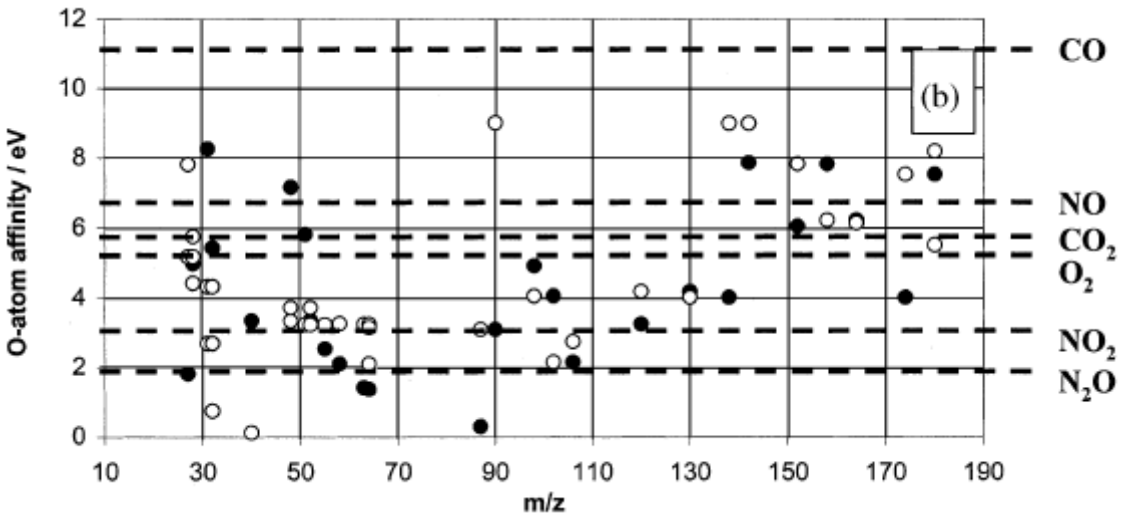


Figure V- 32 – Affinité O-atome pour plusieurs gaz (154)

En effet, plus l'affinité O-atome est élevée, moins la molécule va céder un oxygène facilement. L'utilisation de CO_2 pour quantifier l'iode en mode on-mass pourrait donc permettre de

minimiser l'oxydation de l'iode tout en réduisant le signal du xénon suite à un transfert de charge dans la cellule de collision/réaction.

Dans cette étude, la détection de l'iode en mass-shift a également été envisagée afin d'améliorer la limite de détection. Outre O_2, un gaz plus oxydant, N_2O, a été utilisé. Cette alternative pourrait permettre de diminuer la limite de détection puisque ^{129}I sera détecté à m/z 145 ($^{129}I^{16}O^+$). À m/z 145, le signal dû au $^{129}Xe^+$ sera négligeable puisque le xénon, gaz noble, ne réagit pas avec l'oxygène.

Des solutions contenant 100 µg.L^{-1} d'iode stable dans le milieu optimal ont été mesurées par ICP-MS/MS en mode on-mass et mass-shift, en utilisant plusieurs gaz (O_2, N_2O et CO_2) à des débits de 0 % à 30 %. Le signal diminuant fortement au-delà de 30 %, les essais ont été arrêtés à ce débit. De plus, ces essais ont été réalisés avec deux nébuliseurs différents (nébuliseurs inertes PFA et concentriques en verre MicroFlow). Le signal obtenu au m/z 127 et 143 ($^{127}I^{16}O^+$) est présenté dans la Figure V- 33.

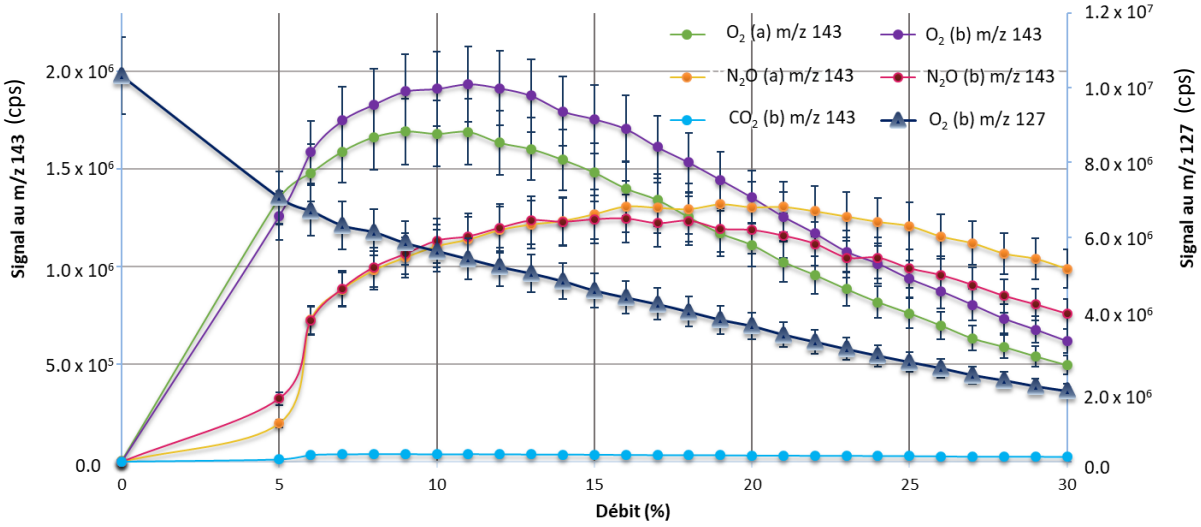


Figure V- 33- Intensité du signal au m/z 127 en on-mass avec O_2 et au m/z 143 en mass-shift en fonction du débit des gaz O_2, N_2O et CO_2 pour 100 µg.L^{-1} d'iode stable dans du MO. (a) Nébuliseur concentrique en verre MicroMist et (b) Nébuliseur inerte MicroFlow en PFA. Les barres d'erreurs représentent 10 % du signal

Les résultats montrent que plus de 15 % de l'iode 127 initialement détecté est oxydé à un débit de O_2 de 8 % par rapport aux mesures sans oxygène. Pour améliorer la sensibilité, un nébuliseur en PFA a été utilisé et a permis un gain de sensibilité d'environ 10 % (Figure V- 33). La stabilité du signal est satisfaisante avec un RSD toujours inférieur à 5 %.

L'utilisation de l'APEX-Ω, a été envisagée pour améliorer la sensibilité. Cependant, le principe de ce module étant basé sur la chauffe de l'échantillon, celui-ci n'est ni compatible avec les caractéristiques physico-chimiques de l'iode (son extrême volatilité) ni avec la charge saline du milieu (155).

Par ailleurs, la Figure V- 33 montre que l'iode est moins oxydé avec CO_2 qu'avec O_2. L'utilisation de CO_2 pourrait être une alternative pour éviter l'oxydation de l'iode et ainsi améliorer la sensibilité et donc la limite de détection lorsque la mesure est effectuée en mode on-mass.

Bien que N_2O soit un gaz plus oxydant que O_2 (Figure V- 32), le signal obtenu au m/z 143 lors de l'utilisation de ce gaz est plus faible que celui obtenu avec O_2, probablement en raison de la taille de N_2O et de la perte d'une fraction de l'iode par collision.
Le signal au m/z 145 induit par le xénon a également été étudié lors de l'insertion de N_2O et, comme attendu, le signal était inférieur à 20 coups.
Pour déterminer le mode et le gaz présentant les meilleurs résultats, les limites de détection en ^{129}I ont été estimées pour les débits fournissant le signal/bruit le plus élevé. Cette estimation a été réalisée en convertissant le signal en activité. Ces résultats sont présentés Figure V- 34.

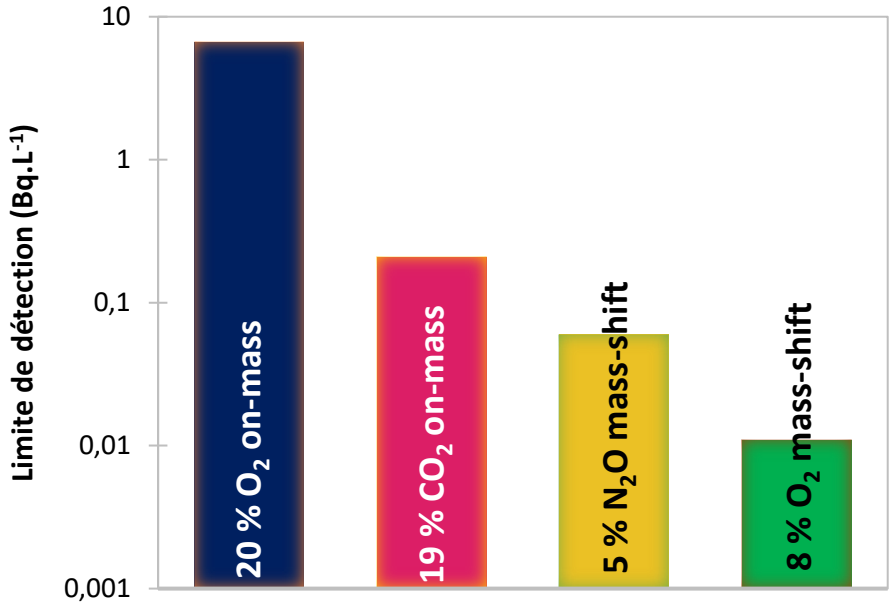


Figure V- 34- Limites de détection en ^{129}I obtenues avec différents gaz et modes dans du MO avec un nébuliseur en PFA

Pour améliorer la focalisation des ions, de l'hélium gazeux a été utilisé à des concentrations comprises entre 0,5 % et 10 %. Les résultats obtenus avec et sans ajout de He sont similaires. Les essais suivants ont donc été réalisés sans ajout d'hélium.
D'après la Figure V- 34, la meilleure limite de détection pour l'analyse de l'iode 129 est obtenue en mode mass-shift avec de l'oxygène et un nébuliseur PFA. Cette configuration permet d'avoir le meilleur rapport signal/bruit.
De plus, lorsqu'on souhaite mesurer un rapport isotopique très faible, une concentration en ^{127}I élevée est nécessaire, ce qui engendre très rapidement une saturation du détecteur. En mass-shift, seulement 15 % de l'iode est oxydé. Les concentrations qui peuvent être mesurées avant la saturation du détecteur sont donc plus élevées qu'en mode on-mass. Par conséquent, le rapport $^{129}I/^{127}I$ obtenu pourrait être inférieur de plusieurs ordres de grandeur à celui obtenu en mode on-mass.

V.5.3. Interférence due à ^{127}I et à la sensibilité en abondance

Les interférences polyatomiques à m/z 145 dues à $^{127}I^{16}O^{1}H_2^+$ et à $^{127}I^{16}O_2D^+$ pourraient se former pendant la mesure en mass-shift. Pour évaluer cette interférence, des solutions allant de 1 µg.L^{-1} à 1 g.L^{-1} de ^{127}I ont été préparées dans du milieu optimal et mesurées par ICP-MS/MS. Ces résultats sont présentés dans la Figure V- 35.

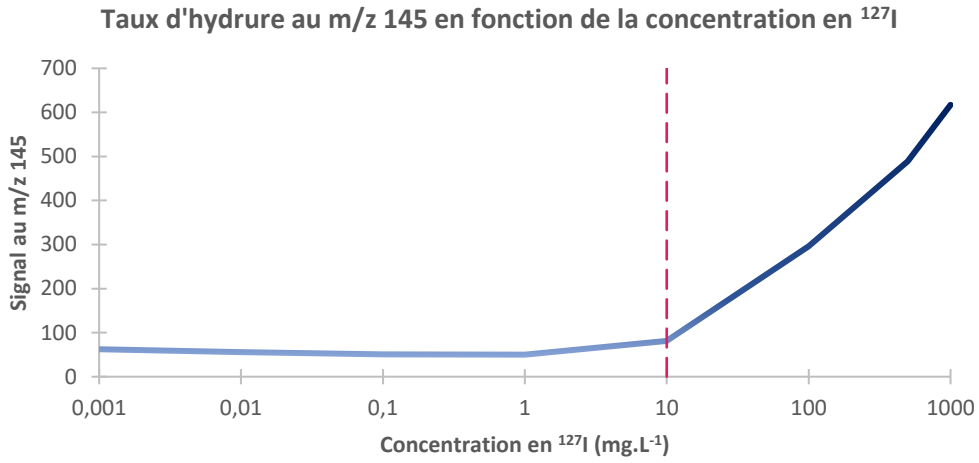


Figure V- 35- Influence des interférences dues au taux d'hydrure au m/z 145 en mode mass-shift

La mesure en mass-shift par ICP-MS/MS de ces solutions a mis en évidence que pour les concentrations < 10 mg.L^{-1} en iode stable, le signal au m/z 145 est de l'ordre du bruit de fond. Cependant, lorsque la concentration est > 10 mg.L^{-1}, l'interférence due à $^{127}I^{16}$ $O^{1}H_2^+$ et $^{127}I^{16}O_2D^+$ et, dans une moindre mesure, à la sensibilité en l'abondance est clairement observable. Cette concentration, bien que largement supérieure à celle observée dans les échantillons environnementaux (Tableau II-2), peut être rencontrée si l'échantillon doit être concentré pour mesurer des quantités très faibles d'iode 129.
Pour une détermination précise de $^{129}I/^{127}I$, la contribution de ^{127}I à m/z 145 sera corrigée en mesurant une solution contenant ^{127}I et en utilisant le rapport $^{127}IOH_2^+/^{127}IO^+$.

V.5.4. Autres interférents polyatomiques

Les autres interférences polyatomiques au m/z 129 sont dues à $^{89}Y^{40}Ar^+$, $^{115}In^{14}N^+$, $^{113}InO^+$, $^{113}Cd^{16}O^+$ et $^{97}Mo^{16}O_2^+$. Bien qu'étant totalement éliminés après l'étape de purification, il est intéressant d'étudier leur comportement en mass-shift pour appréhender leur contribution dans le cas d'une mesure directe d'échantillons liquides.
Dans l'environnement, l'yttrium, le molybdène, l'indium et le cadmium sont présents à des concentrations comprises entre 1 ng.L^{-1} et 200 mg.L^{-1} (121–123). Lorsque la mesure de ^{129}I est

effectuée par ICP-MS/MS en mode mass-shift, le premier filtre est fixé à m/z 129 et le second à m/z 145. Cette configuration permet l'élimination des interférents polyatomiques selon la Figure V- 36.

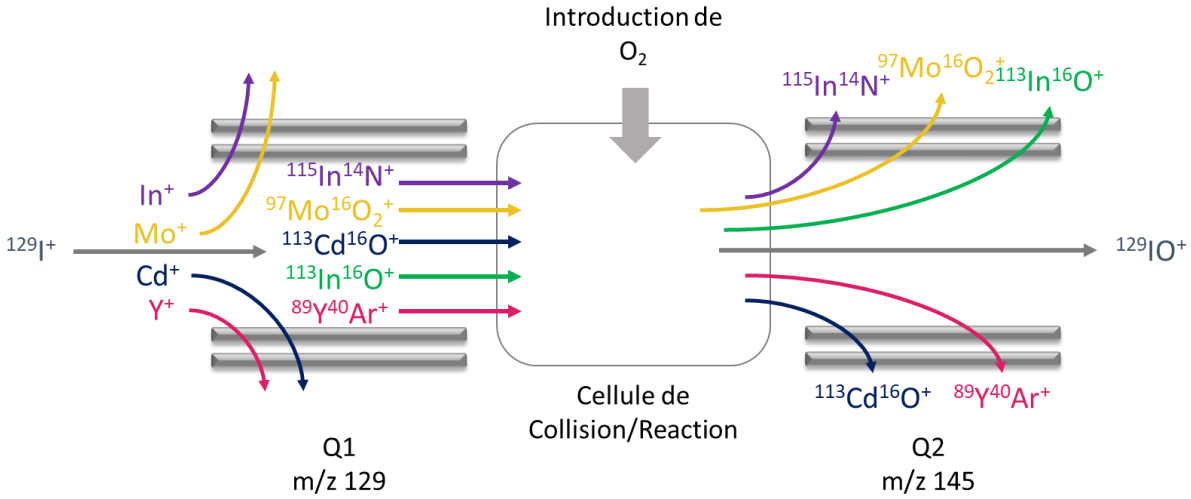


Figure V- 36- Comportement des interférents pour Q1 -> m/z 129 et Q2 -> m/z 145 avec de l'oxygène dans la cellule de collision/réaction en mode mass-shift

Cette affirmation a été vérifiée expérimentalement en mesurant des solutions contenant de 1 µg.L^{-1} à 100 mg.L^{-1} d'interférents en mode mass-shift avec l'oxygène.
Comme attendu, aucun de ces éléments ne perturbe la mesure en ^{129}I en mode mass-shift puisqu'aucun signal n'est détecté au-dessus du bruit de fond à m/z 145.

V.5.5. Optimisation des paramètres

Afin de réaliser des mesures optimales en ^{129}I et $^{129}I/^{127}I$, il est important de régler quelques paramètres dont le temps d'intégration, l'accélération axiale, la discrimination énergétique et le centrage des pics. Le réglage de ces paramètres sera donc présenté dans cette partie.

V.5.5.1. Temps d'intégration

Ce paramètre permet d'influer sur la stabilité du signal. Des essais de bruit de fond ont été réalisés avec du milieu optimal. Le signal au m/z 145 a été mesuré pour un temps d'intégration de 0,1 s et de 1 s. Ces résultats sont présentés dans la Figure V- 37.

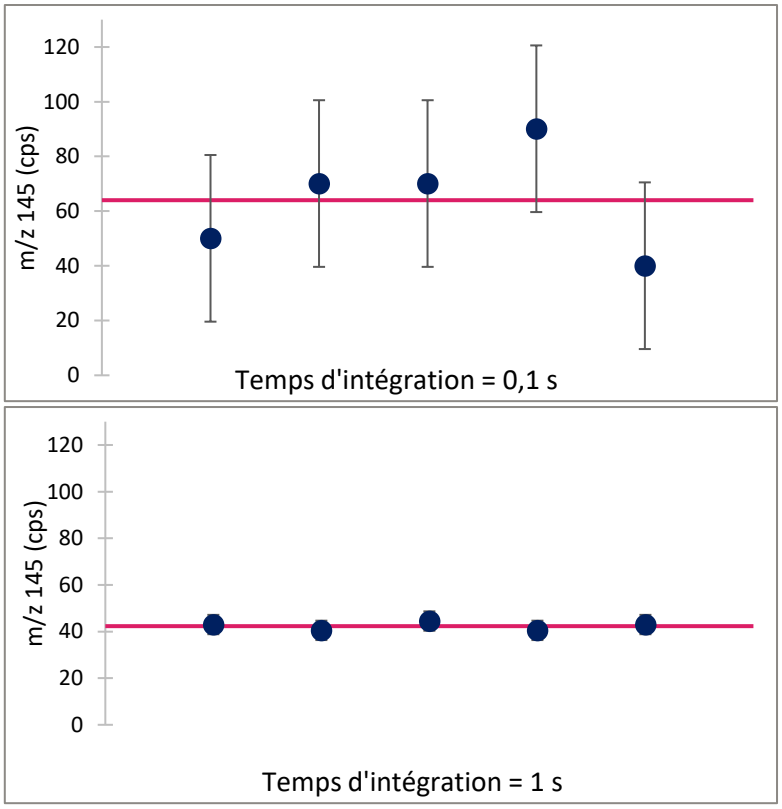


Figure V- 37- Comparaison de la stabilité du signal pour un temps d'ingration de 0,1 s et de 1 s. Les barres d'erreurs correspondent au RSD (%)

Ces résultats montrent qu'un temps d'intégration de 1 s permet d'obtenir un signal plus stable. C'est donc ce temps qui sera sélectionné, malgré l'augmentation du temps de mesure engendré.

V.5.5.2. Accélération axiale

Si l'accélération axiale est fixée à une valeur négative, les ions sont décélérés et sont par conséquent moins focalisés. Le temps de séjour dans la cellule est cependant augmenté, ce qui permet d'effectuer plus de réactions.

Au contraire, si l'accélération axiale est fixée à une valeur positive, les ions sont accélérés et sont donc plus focalisés. Cependant, le temps de séjour dans la cellule de collision/réaction est moins élevé. De plus, lorsque les ions sont accélérés, ils peuvent rentrer plus facilement en collision, ce qui peut induire une diminution de leur énergie cinétique.

Afin de déterminer si le fait de rajouter une accélération axiale dans la cellule de collision-réaction a une influence sur la sensibilité et sur le rapport signal/bruit, des essais ont été réalisés avec une solution de 100 µg.L^{-1} de ^{127}I et sont présentés dans la Figure V- 38.

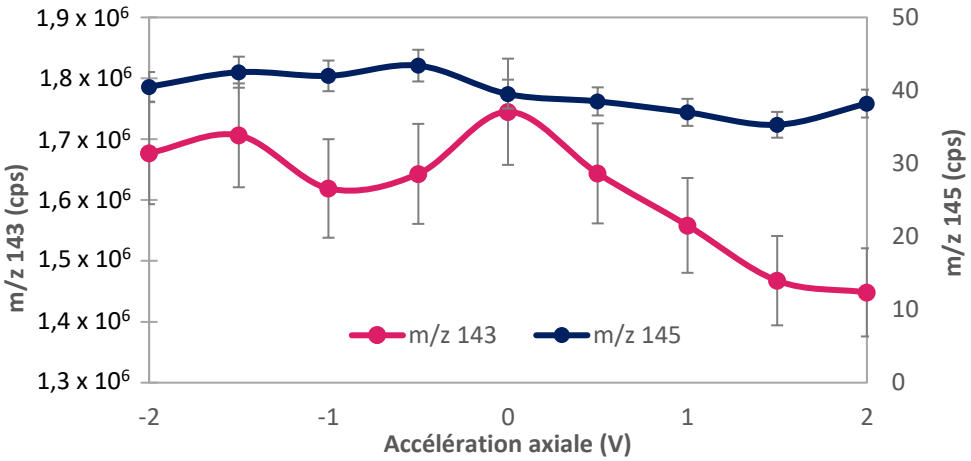


Figure V- 38- Evolution de la sensibilité en fonction de l'accélération axiale

L'ajout d'une accélération axiale dans la cellule de collision-réaction a induit une diminution significative de la sensibilité au m/z 143. En effet, les ions rentrent en collision au sein de la cellule et ont par conséquent perdu de l'énergie, ce qui va limiter leur entrée dans le second filtre de masse. L'accélération axiale n'a pas d'effet sur le bruit de fond au m/z 145. Ce paramètre sera donc fixé à 0 V dans le reste de cette étude.

V.5.5.3. Discrimination énergétique

Le paramètre « KED » pour « Kinetic Energy Discrimination » (Discrimination en Energie Cinétique), est un filtre énergétique en sortie de cellule. Ce filtre en énergie est réalisé par l'application d'une différence de potentiel (VH – VQ), où VH et VQ sont les tensions appliquées respectivement à la cellule de collision et à l'analyseur de masse quadripolaire.
Ce paramètre est fréquemment utilisé pour la suppression d'interférents polyatomiques. S'il est bien choisi, l'accès à l'analyseur devient plus compliqué pour l'espèce polyatomique de plus basse énergie (comme IOH^+ par exemple). Les ions atomiques ont en revanche encore une énergie suffisante pour passer cette barrière et atteindre ensuite le détecteur.
Ce paramètre a été étudié en réalisant des mesures d'une solution de 100 µg.L^{-1} dans du MO en faisant varier le KED. Ces résultats sont exposés dans la Figure V- 39.

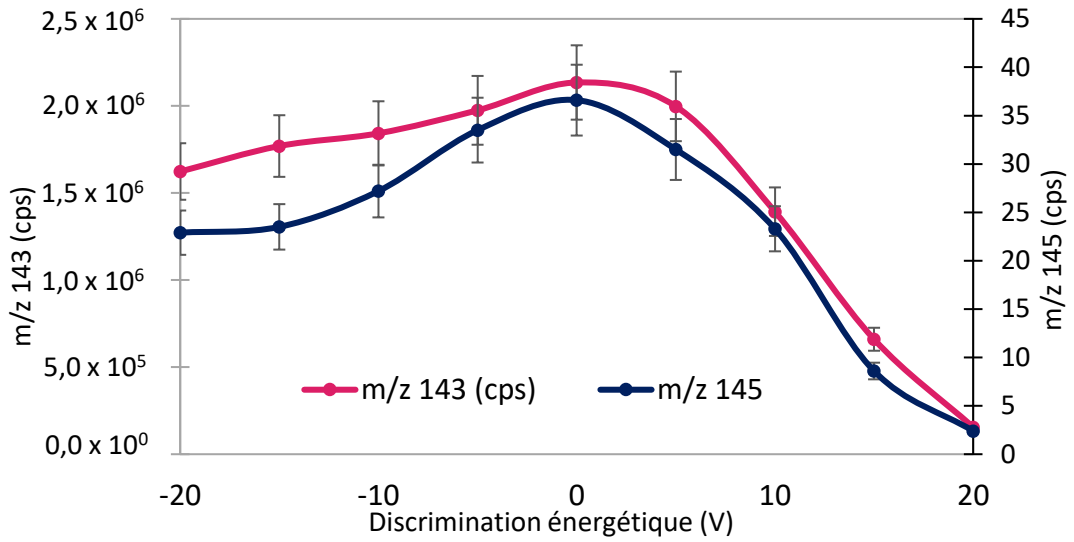


Figure V- 39- Etude du signal au m/z 143 et 145 lors de la variation du paramètre "discrimination énergétique"

Dans le cas de la mesure en mass-shift, l'iode est mesuré sous forme IO^+, qui est un ion polyatomique. Son énergie cinétique est donc plus faible que celle des ions monoatomiques. C'est donc sans surprise que l'augmentation de ce paramètre a baissé la sensibilité au m/z 143. Dans cette étude, les valeurs sélectionnées pour ce paramètre sont comprises entre -5 V et 0 V. A ces valeurs, le signal de l'iode est maximisé mais le taux d'hydrure n'est pas augmenté. De plus, le rapport S/B est constant.

V.5.5.4. Centrage des pics

Le logiciel MassHunter a une fonctionnalité automatique pour le réglage des paramètres. On parle d'autotune. En routine dans le laboratoire, l'autotune se réalise avec une solution de « Tune B », composée de plusieurs éléments, notamment le lithium, l'indium et l'uranium avec des m/z de 7, 115 et 238 respectivement, permettant de couvrir la gamme du détecteur. Cependant, lors de mesures au m/z 143, le m/z 115 est un peu éloigné. Un réglage manuel peut permettre d'être plus précis. Celui-ci va centrer les pics et optimiser la forme des pics afin d'avoir les mesures les plus précises possibles.

Ainsi, en variant les paramètres Q1 Mass Gain, Q1 Axis Gain, Q2 Mass Gain et Q2 Axis Gain, le paramètre Axis peut être fixé à 143,00. De plus, la largeur à mi-hauteur et à 10 % (W-50 % et W-10 %) sont les plus proches possible des valeurs usuelles de 0,5 et 0,7 respectivement. Ces réglages permettent de gagner 10 à 15 % de signal.

V.5.6. Quantification de l'iode stable

Dans le cadre de cette thèse, l'étalonnage externe a été sélectionné pour quantifier l'iode 127. Un étalon interne permettra de corriger le signal afin de prévenir des variations du signal selon la matrice. Dans la littérature, les étalons internes utilisés à cet effet sont Sb, Te, Re ou

Cs (156–159). Dans cette étude, ^{126}Te a été sélectionné car son m/z et son énergie d'ionisation (9,01 eV) sont proches de ceux de ^{127}I et ^{129}I (10,45 eV). Le signal au m/z 142 (126 + 16) étant de 18 000 coups dans cette étude, l'interférence au m/z 143, $^{126}Te^{16}O^{1}H^{+}$ est négligeable. La linéarité des détecteurs pulse et analogue a été démontrée en mesurant des standards jusqu'à 1 mg.L^{-1} d'iode et en ayant un coefficient de corrélation supérieur à 0,999. Ces résultats sont les mêmes avec et sans étalon interne. La gamme dans cette étude est comprise entre 0 et 150 µg.L^{-1}.

Les limites de détection et de quantification de l'iode 127 en mode mass-shift lorsque les m/z sélectionnés lors de la mesure sont 142 ($^{126}Te^{16}O^{+}$) et 143 ($^{127}I^{16}O^{+}$) ont été estimées à 0,15 µg.L^{-1} et 0,4 µg.L^{-1} respectivement en appliquant les équations V-9.

$$LD = \bar{x} + 3\sigma \qquad \text{Eq.(V -9)}$$
$$LQ = \bar{x} + 10\sigma$$

Avec LD = Limite de Détection, LQ = Limite de Quantification

$\bar{x}$ = Moyenne du signal du blanc pour 10 mesures et σ = L'écart type sur les 10 mesures

Afin de vérifier l'efficacité de la méthode de quantification de l'iode 127, plusieurs solutions synthétiques ont été préparées dans du MO à différentes concentrations. Trois tests différents ont été réalisés avec I^-, IO_3^- et un mélange de I^- + IO_3^- (50/50) dans le nouveau milieu optimal. Les concentrations attendues et mesurées ont ensuite été comparées comme l'indique la Figure V- 40.

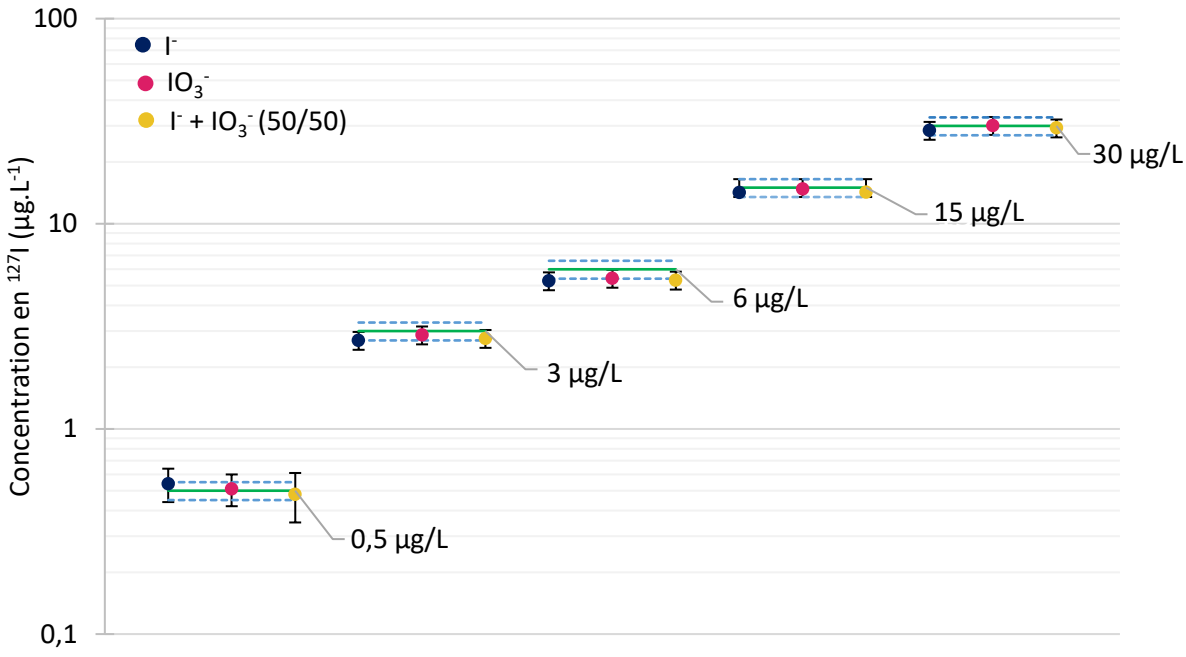


Figure V- 40- Quantification de ^{127}I dans des échantillons synthétiques dans du milieu optimal. Les barres d'erreurs correspondent au RSD.

La Figure V- 40 présente des concentrations mesurées parfaitement compatibles avec les valeurs attendues, que l'iode soit sous la forme I^- ou IO_3^- et pour une large gamme de concentrations.

V.5.7. Quantification de ^{129}I

Connaissant la concentration en ^{127}I dans l'échantillon, la concentration en iode 129 peut ainsi être déduite.

Les limite de détection et de quantification ont tout d'abord été déterminées en mesurant 10 fois dans des conditions de fidélité intermédiaire (des séquences différentes) une solution de MO, sans traitement chimique préalable. La limite de détection a été calculée à 11 $mBq.L^{-1}$ et la limite de quantification à 25 $mBq.L^{-1}$. La LQ obtenue est environ 10 fois meilleure que celle obtenue lors des mesures par ICP-MS avec O_2 en on-mass dans la littérature.

Par ailleurs, afin de vérifier l'exactitude de cette méthode, des échantillons synthétiques ont été préparés avec des solutions contenant différentes concentrations en ^{127}I et en ^{129}I. L'écart relatif (Er) et l'écart normalisés (En) ont été calculés avec les équations V-10.

$$Er\ (\%) = \left|\frac{[^{129}I]_{mes} - [^{129}I]_{th}}{[^{129}I]_{th}}\right| \times 100 \qquad \textit{Eq.(V -10)}$$

$$En = \frac{\left|[^{129}I]_{mes} - [^{129}I]_{th}\right|}{\sqrt{U^2[^{129}I]_{mes} + U^2[^{129}I]_{th}}}$$

$[^{129}I]_{th}$ = Activité attendue en ^{129}I ($Bq.L^{-1}$)

$[^{129}I]_{mes}$ = Activité mesurée en ^{129}I ($Bq.L^{-1}$)

$U^2[^{129}I]_{th}$ = Incertitude associée à la concentration théorique en ^{127}I

$U^2\ [^{129}I]_{mes}$ = Incertitude associée à la concentration mesurée en ^{127}I

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V- 5.

Tableau V- 5- Quantification de l'iode 129 dans des échantillons synthétiques

Activité théorique ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Activité mesurée ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Ecart relatif (%)	Ecart normalisé
0,200 ± 0,020	0,208 ± 0,020	4	0,008
0,500 ± 0,050	0,564 ± 0,015	13	0,065
1,000 ± 0,100	1,013 ± 0,040	1	0,009
10,000 ± 0,100	10,457 ± 0,020	5	0,167

Ces résultats présentent tous un écart relatif inférieur à 15 % et un écart normalisé inférieur à 0,2. La méthode de quantification de l'iode 129 est donc très robuste.

V.5.8. Rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$

Afin de vérifier la limite de détection du rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ pouvant être atteinte en mass-shift, des échantillons de milieu optimal avec des rapports $^{129}I/^{127}I$ allant de 3,0 x 10^{-8} à 3,8 x 10^{-9} ont été préparés à partir de la source E624 (Paragraphe IV-3.1). Ces résultats sont présentés Figure V- 41.

Ces échantillons ont été mesurés par ICP-MS/MS et le rapport isotopique a été déterminé après correction du taux d'hydrure. Pour ce faire, une solution contenant de l'iode 127 à une concentration élevée (50 mg.L^{-1}) est analysée. Le nombre de coup induits au m/z 145 par l'iode stable est donc connu pour une concentration donnée et peut être soustrait en utilisant le rapport $^{127}IOH_2^+/^{127}IO^+$.

De plus, le biais en masse pourrait être un obstacle à la mesure de $^{129}I/^{127}I$. Le biais en masse est un phénomène en ICP-MS où deux isotopes d'un même élément ne présentent pas la même réponse en signal pour une même concentration. Ce biais en masse peut être corrigé grâce à l'utilisation de solutions de rapport isotopique certifié. Cependant, dans le cas de $^{129}I/^{127}I$, les seules standards liquides qui étaient certifiés en isotopie ne sont plus commercialisées. C'est donc une solution de tellure certifiée en isotopie qui sera utilisée dans cette étude avec les isotopes 120 et 126 en mode mass-shift.

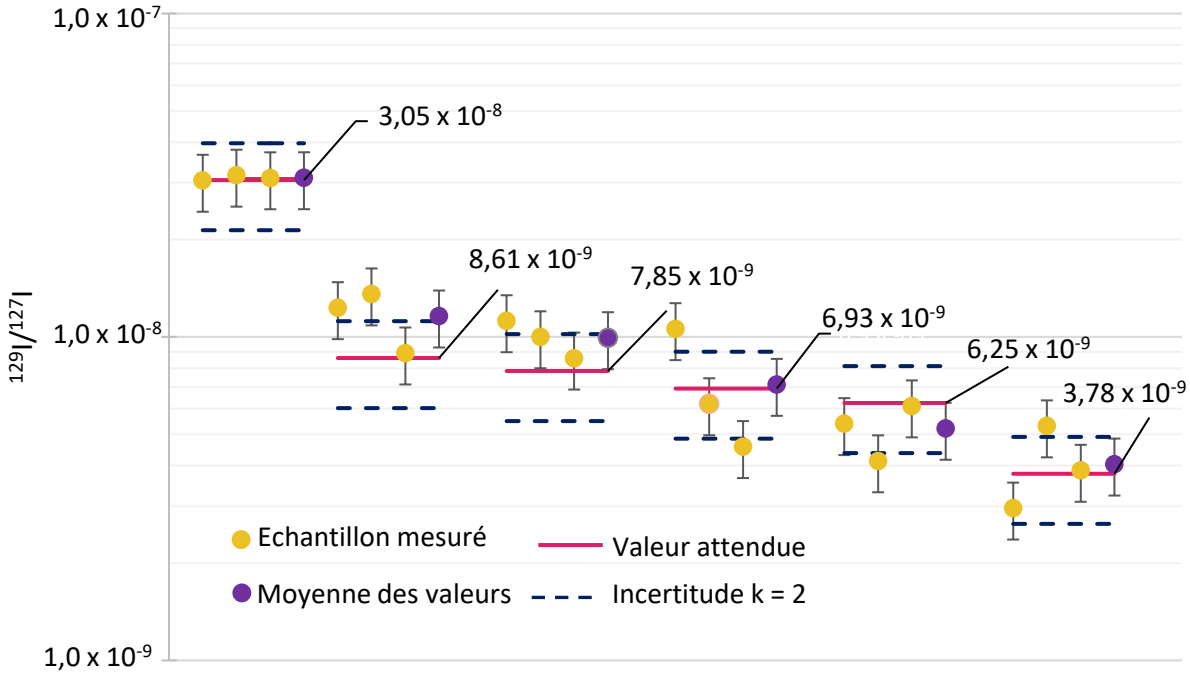


Figure V- 41- Détermination du rapport isotopique en mode mass-shift

D'après la Figure V- 41, les rapports $^{129}I/^{127}I$ mesurés sont compatibles avec les valeurs théoriques. Le rapport isotopique $^{129}I/^{127}I$ minimal a été déterminé à 3,8 x 10^{-9}, un rapport

isotopique jamais atteint auparavant (124). Celui-ci a pu être obtenu malgré la charge saline engendrée par la solution d'iodure de sodium.
La stratégie de prélèvement et de mesure ayant été mise en place, cette nouvelle méthode peut donc être validée et appliquée aux échantillons de l'environnement.

V.6. Description du protocole mis en place

Les différentes étapes ayant été détaillées dans les parties précédentes, ce paragraphe résume le protocole qui va être suivi pour le traitement des échantillons solides.

a. Extraction

Tout d'abord, afin de mettre en solution l'iode, la minéralisation acide sera utilisée. Pour cela, l'échantillon sera réparti dans les 6 matras.
Une activité totale ~ 10 Bq d'iode 131 sera ajoutée aux échantillons grâce à un compte-gouttes.
La rampe avec les entonnoirs contenant de l'acide nitrique à 8 M sera installée sur les matras et l'appareil de minéralisation sera mis en route à 410°C. Le scrubber est mis en route simultanément à la chauffe avec une solution de sulfate ferreux saturée et les deux barboteurs contenants chacun 50 mL de Na_2CO_3 100 mM et 1 % d'acide ascorbique.
Au bout de 30 min, la minéralisation est arrêtée et la solution contenue dans les barboteurs est transvasée dans un flacon de 250 ml en PP. Entre 10 et 20 mL de NH_4OH sont ajoutés jusqu'à obtention d'un pH 8.

b. Purification

L'échantillon étant mis en solution, il peut être purifié par extraction en phase solide.
Une étape de conditionnement de la résine CL sera tout d'abord réalisée en insérant 10 mL de Na_2CO_3 à 100 mM à 3,5 $mL.min^{-1}$.
L'échantillon sera chargé à 1,8 $mL.min^{-1}$, suivi des étapes suivantes :

- 10 mL d'eau ultrapure à 3,5 $mL.min^{-1}$;
- 5 mL de NH_4SCN 0,1 M à 0,4 $mL.min^{-1}$;
- 10 mL de NaOH à 4,4 $mL.min^{-1}$.

Enfin, l'iode sera élué avec 5 mL d'une solution de Na_2S à 0,06 M.
1 mL de cette solution d'élution sera prélevé et inséré dans une géométrie SG 50 avec 49 mL de NH_4OH à 0,1 % afin d'être mesuré par spectrométrie gamma pour évaluer le rendement chimique.
1 mL sera prélevé et inséré avec 4 mL de Na_2S 0,06 M dans un tube PP destiné à la mesure par ICP-MS/MS.

Du Tween®20 et du ^{126}Te sont ajoutés de manière à obtenir 4,7 % et 1 µg.L^{-1} respectivement avant la mesure par ICP-MS/MS.

c. Mesure

L'échantillon étant minéralisé et purifié, il peut être mesuré par ICP-MS/MS.
Pour cela, une gamme de ^{127}I sera préparée de 0 à 150 µg.L^{-1} avec ^{126}Te comme étalon interne. Ensuite, les échantillons seront mesurés en mass-shift avec 8 % de O_2.
Connaissant la concentration en ^{127}I, l'activité en ^{129}I peut être déduite. Puis, l'activité est corrigée avec les résultats relatifs au rendement chimique obtenus par spectrométrie gamma, ainsi qu'avec une correction du taux d'hydrure et du biais en masse.

V.7. Validation de la méthode

Une stratégie a été définie pour l'analyse de l'iode 129 et de ^{129}I/^{127}I dans des échantillons environnementaux, celle-ci est présentée dans la Figure V- 42.

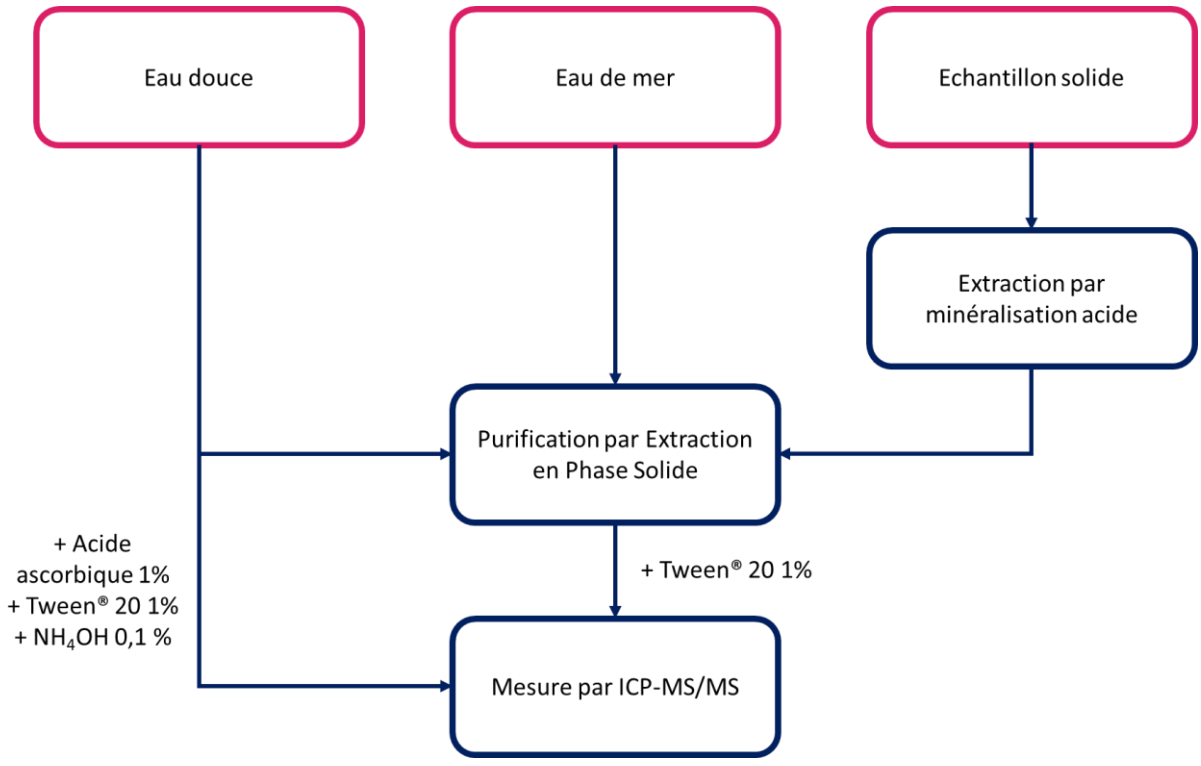


Figure V- 42- Stratégie de traitement des échantillons environnementaux

En effet, les eaux douces étant peu chargées en sel, ces échantillons peuvent être mesurés directement après ajout d'acide ascorbique, d'ammoniaque et de Tween®20.
Les eaux de mer étant chargées en sel, la mesure directe peut être compromise. Une purification par extraction en phase solide permettra d'analyser l'échantillon dans un milieu adéquat à la mesure par ICP-MS/MS ; Na_2S 0,06 M après ajout d'un réducteur dans

l'échantillon afin de réduire les ions iodates. La purification préalable à la mesure peut également être réalisée afin de concentrer l'échantillon afin d'abaisser la limite de détection dans le cas d'analyses de traces pour les eaux de mer et les eaux douces.
Les échantillons solides quant à eux doivent subir une minéralisation acide afin d'en extraire l'iode.
L'efficacité de la méthode sera validée dans les eaux douces, l'eau de mer, les charbons et les filtres.

V.7.1. Eaux douces

En France, aucun échantillon prélevé dans le cadre de la surveillance de l'environnement n'a présenté de valeur significative en ^{129}I dans les eaux de rivière. Afin de vérifier la méthode d'analyse dans des eaux douces, de l'eau de deux rivières en France a été prélevée. Après une mesure de vérification par ICP-MS/MS prouvant l'absence d'iode 129 dans les échantillons, ils ont été dopés en ^{129}I avec la source E565. Pour chacun de ces essais, l'écart relatif et l'écart normalisé ont été calculés suite à la mesure directe des échantillons. Ces résultats sont présentés dans le Tableau V- 6.

Tableau V- 6- Echantillons d'eaux de rivière dopés en ^{129}I

Echantillon	Activité théorique ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Activité mesurée ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Ecart relatif (%)	Ecart normalisé
Eau de rivière 1	0,020 ± 0,002	0,022 ± 0,002	8,500	0,002
	0,070 ± 0,007	0,070 ± 0,014	0,200	0,000
	0,200 ± 0,020	0,220 ± 0,020	10,100	0,021
	0,500 ± 0,050	0,476 ± 0,014	4,700	0,025
Eau de rivière 2	0,020 ± 0,002	0,020 ± 0,002	0,300	0,000
	0,080 ± 0,008	0,072 ± 0,008	9,600	0,005

Les écarts relatifs et normalisés sont tous inférieurs à 15 % et à 0,1 respectivement, critères usuels. Ces résultats étant très satisfaisants, même à des activités très proches de la limite de détection (11 $mBq.L^{-1}$), la méthode de quantification de l'iode 129 en direct dans des eaux douces a prouvé son efficacité.

V.7.2. Eau de mer

Les eaux de mer comprenant une charge saline élevée, ces échantillons ne peuvent pas être directement analysés par ICP-MS. Une purification avant la mesure est donc nécessaire. Des eaux de mer, préalablement mesurées en ICP-MS afin de vérifier l'absence en ^{129}I, ont été dopées avec l'étalon E565 (Annexe 2). Les écarts relatifs et normalisés ont été calculés selon les équations V-10. Les résultats sont présentés dans le Tableau V- 7 :

Tableau V- 7- Echantillons d'eau de mer dopés en ^{129}I puis purifiés par résine CL avant une mesure par ICP-MS/MS

Activité théorique ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Activité mesurée ($Bq.L^{-1}$) ; k=2	Ecart relatif (%)	Ecart normalisé
1,0 ± 0,32	1,05 ± 0,03	4,54	0,14
10,0 ± 0,16	10,37 ± 0,32	3,67	0,71

Les écarts relatifs et normalisés sont tous inférieurs à 15 % et à 1 respectivement. Ces résultats étant très satisfaisants, la méthode de quantification de l'iode 129 dans les eaux de mer après extraction en phase solide sur la résine CL a prouvé son efficacité.

V.7.3. Filtres et Charbons

Afin de vérifier l'exactitude de la méthode pour la quantification de l'iode 129 dans les filtres et les charbons sélectionnés dans le cadre de cette thèse, des essais ont été réalisés.
Tout d'abord, les filtres en polypropylène commercialisés par 3M étant hydrophobes, une partie de l'iode pourrait ne pas être absorbée par le filtre et se volatiliser. Pour cela, des échantillons synthétiques ne pourront pas être élaborés et la validation de la méthode s'appliquera uniquement sur des analyses croisées d'échantillons réels prélevés dans l'environnement.
Afin de vérifier la robustesse de la méthode pour les charbons actifs, un échantillon d'environ 200 g de charbon sera analysé. Cet échantillon a été dopé par le laboratoire des étalons et des intercomparaisons de l'IRSN (LEI) en suivant la même procédure que celle utilisée pour la préparation des entités d'essai dans le cadre du circuit d'agrément des laboratoires, pour la mesure de la radioactivité dans l'environnement. La méthode sera également validée avec des analyses croisées d'échantillons de charbon ayant été prélevés dans l'environnement et analysés par spectrométrie gamma.

V.7.3.1. Filtres

Des filtres vierges découpés en 6 ont été analysés selon la procédure décrite dans le paragraphe V.6.
Les essais d'extraction ont montré que l'acide nitrique 8 M ne suffisait pas à minéraliser les filtres en polypropylène. Pour remédier à cela, de l'acide sulfurique à 95 % a été utilisé. Le filtre est entièrement mis en solution avec cette méthode.

Des filtres préalablement mesurés par spectrométrie gamma au LRC ont donc pu être traités. Les résultats sont présentés Tableau V- 8.

Tableau V- 8 - Comparaison des mesures de ^{129}I dans les filtres par spectrométrie gamma et ICP-MS/MS

Echantillon	Activité théorique (mBq) ; k=2	Activité mesurée (mBq) ; k=2	Ecart relatif (%)	Ecart normalisé
S21RED51-38A1	24,00 ± 8,00	21,66 ± 0,39	9,75	0,06
S21RED43-37A3	22,00 ± 8,00	17,38 ± 5,27	20,99	0,11
S21RED43-37A1	104,00 ± 17,00	115,59 ± 34,70	11,14	0,03

Les résultats présentés dans le Tableau V-8 mettent en évidence l'efficacité de la méthode par ICP-MS/MS avec des résultats en adéquation avec les mesures de ^{129}I par spectrométrie gamma.

V.7.3.2. Charbons

Le LEI a donc dopé un échantillon de charbon en mettant tout d'abord environ 200 g de charbon à l'étuve pour le sécher pendant plusieurs heures dans une barquette en aluminium. Celle-ci a ensuite été placée sous une sorbonne jusqu'à refroidissement du charbon à température ambiante. Des gouttelettes d'une source liquide ont été déposées sur le charbon qui a été mélangé grâce à un turbula® par la suite puis inséré dans une géométrie de 380 mL. Avec cette méthode l'activité en ^{129}I est homogène dans le contenant.
30 g de charbon non dopé et 30 g de charbon dopé par le LEI ont été analysés selon la procédure décrite dans le paragraphe V.6.
Cette procédure a été également appliquée à l'analyse de charbons préalablement mesurés par spectrométrie gamma au LRC.
Suite à la mesure par spectrométrie gamma de ^{131}I au LMN, le rendement chimique a pu être déterminé et l'activité en ^{129}I a pu être corrigée. Les écarts relatifs et normalisés ont été calculés. Les résultats sont présentés dans le Tableau V- 9.

Tableau V- 9- Comparaison des mesures de ^{129}I dans les charbons par spectrométrie gamma et ICP-MS/MS

Echantillon	Activité théorique (mBq) ; k=2	Activité mesurée (mBq) ; k=2	Ecart relatif (%)	Ecart normalisé
S21RED43-36A3	131,00 ± 20,00	127,00 ± 4,92	3,06	0,51
S21RED45-26A19	66,00 ± 14,00	75,47 ± 8,25	14,35	0,07
S21RED45-26A17	114,00 ± 19,00	101,43 ± 8,48	11,03	0,06
S21RED43-36A7	< 10,00	3,21 ± 0,08	/	/
S21RED45-26A29	< 7,00	5,11 ± 0,47	/	/
S21RED45-26A23	< 8,00	2,56 ± 0,18	/	/
S21RED50-41A3	91,00 ± 17,00	95,53 ± 4,66	4,98	0,03

Les résultats présentés dans le Tableau V- 9 mettent en évidence l'efficacité de la méthode par ICP-MS/MS avec des résultats en adéquation avec les mesures de ^{129}I par spectrométrie gamma.

En outre, la spectrométrie gamma n'a pas permis de déterminer une activité significative pour certains échantillons en raison de sa limite de détection supérieure à l'activité en ^{129}I. En revanche, la méthode mise en place par ICP-MS/MS a bien permis d'atteindre l'activité en ^{129}I présente dans ces échantillons en raison de la limite de détection plus basse.

V.8. Application environnementale

Dans le cadre de cette étude, 5 campagnes ont été menées où les deux préleveurs automatiques ont été en marche alternativement pendant 2 semaines selon la procédure présentée dans le paragraphe V.1.1. Les prélèvements durent deux semaines de façon à prélever suffisamment d'échantillon pour atteindre les limites de détection. Cette durée ne peut pas être rallongée car cela accentue le risque de migration de l'iode dans les couches de charbon inférieures.
Les prélèvements ont démarré le 14 octobre 2021 et se sont terminés le 5 janvier 2022. Cette étude environnementale s'est donc déroulée sur la période automne – hiver. En effet, la météo peut avoir une influence sur la présence de l'iode dans l'environnement. Les périodes de prélèvements sont présentées dans le Tableau V- 10.

Tableau V- 10- Périodes de prélèvement de l'étude environnementale de ce travail de thèse

Prélèvement	1	2	3	4	5
Date de début	14/10/2021	29/10/2021	10/11/2021	24/11/2021	13/12/2021
Heure de début	16h24	9h06	9h54	17h58	18h29
Date de fin	29/10/2021	10/11/2021	24/11/2021	13/12/2021	05/01/2022
Heure de fin	7h56	9h05	17h07	17h40	17h55

A la fin d'une période, le débit de chaque préleveur est relevé sur l'interface. Après chaque prélèvement, les charbons ont été retirés des cartouches et insérés dans des pochettes en polypropylène comme l'indique la Figure V- 43. Cela permet l'homogénéisation du charbon avant de l'insérer dans une géométrie de 60 mL destinée à la mesure par spectrométrie gamma.
L'intégralité des échantillons n'a pas pu être analysée par ICP-MS en raison du temps de mise en place de la nouvelle méthode d'analyse. Cette étude environnementale a donc été, dans un premier temps, réalisée grâce à des mesures par spectrométrie gamma.
Le charbon TC-30 de chaque cartouche remplit parfaitement une géométrie 60 mL de 1,6 cm de hauteur et de 7,5 cm de diamètre. En revanche, le charbon actif destiné aux gaz inorganiques étant de granulométrie plus élevée, environ 2 g de charbon ne seront pas introduits dans la géométrie et sont conservés dans le sac. La masse prélevée sera donc prise en compte dans le calcul de l'activité.



Figure V- 43- Sacs contenant les différentes couches de charbon

Les filtres ont également été prélevés et soigneusement pliés, toujours de la même manière, de façon à les insérer dans une géométrie de 17 mL destinée à la mesure par spectrométrie gamma. Les mesures sont toujours réalisées dans les mêmes conditions afin d'avoir des mesures relatives les plus robustes possibles.

Les résultats des mesures de ces échantillons sont présentés dans le Tableau V- 11.

Les échantillons « Panache » correspondent aux prélèvements réalisés lorsque du ^{85}Kr est détecté sur la plateforme. L'iode 129 mesuré provient donc directement de l'usine ORANO La Hague.

Les échantillons « Hors panache » correspondent aux prélèvements réalisés lorsque du ^{85}Kr n'est plus détecté sur la plateforme. L'iode 129 mesuré provient donc principalement de l'environnement marin, suite aux rejets liquides de l'usine Orano La Hague.

Pour chaque charbon, deux couches sont placées successivement afin de collecter l'iode gazeux qui pourrait migrer. Certains échantillons de charbon des deuxièmes couches n'ont pas été mesurés lorsque la première couche présente une activité inférieure au seuil de décision (SD).

L'iode particulaire est retenu sur les filtres.

Les températures et humidités présentées dans le tableau ci-dessous correspondent à la moyenne des températures et humidités relatives relevées toutes les 30 minutes sur la plateforme technique pour chaque période de prélèvement.

Tableau V- 11– Mesures par spectrométrie gamma des prélèvements environnementaux réalisés pendant ce travail de thèse

Campagne	Echantillon	Origine	Iode	m^3 prélevés	Activité en ^{129}I (mBq)	Activité en ^{129}I ($mBq.m^{-3}$)	Température moyenne (°C)	Humidité relative moyenne (%)
Du 14/10/21 au 29/10/21	Filtre	Panache	Particulaire	384	22 ± 8	0,057 ± 0,020	13,12	88,41
		Hors panache		16927	92 ± 12	0,005 ± 0,001		
	Charbon	Panache	Gazeux inorganique 1	384	21 ± 11	0,071 ± 0,037		
			Gazeux inorganique 2		< 5,500	< 5,500		
			Gazeux organique 1		<8	<8		
			Gazeux organique 2		Non mesuré			
		Hors Panache	Gazeux inorganique 1	16927	520 ± 70	0,038 ± 0,005		
			Gazeux inorganique 2		131 ± 20	0,010 ± 0,002		
			Gazeux organique 1		48 ± 11	0,003 ± 0,001		
			Gazeux organique 2		<10	<10		
Du 29/10/21	Filtre	Panache	Particulaire	825	13 ± 6	0,016 ± 0,007	10,70	86,53
		Hors panache		18711	25 ± 12	0,001 ± 0,001		

au 10/11/21	Charbon	Panache	Gazeux inorganique 1	18711	44 ± 14	0,064 ± 0,014		
			Gazeux inorganique 2		12	0,017 ± 0,012		
			Gazeux organique 1		< 7	< 7		
			Gazeux organique 2		Non mesuré			
		Hors Panache	Gazeux inorganique 1	825	114 ± 19	0,007 ± 0,001		
			Gazeux inorganique 2		66 ± 14	0,004 ± 0,001		
			Gazeux organique 1		17 ± 16	0,001 ± 0,001		
			Gazeux organique 2		< 8	< 8		
Du 10/11/21 au 24/11/21	Filtre	Panache	Particulaire	374	24 ± 6	0,064 ± 0,016	10,77	88,19
		Hors panache		20186	24 ± 8	0,0012 ± 0,0003		
	Charbon	Panache	Gazeux inorganique 1	374	77 ± 15	0,242 ± 0,047		
			Gazeux inorganique 2		23 ± 9	0,076 ± 0,030		
			Gazeux organique 1		6 ± 6	0,016 ± 0,016		
			Gazeux organique 2		Non mesuré			
		Hors panache	Gazeux inorganique 1	20186	166 ± 23	0,010 ± 0,001		
			Gazeux inorganique 2		50 ± 11	0,003 ± 0,001		

			Gazeux organique 1		30 ± 17	0,0015 ± 0,0008		
			Gazeux organique 2		< 5,5	< 5,5		
Du 24/11/21 au 13/12/21	Filtre	Panache	Particulaire	199	23 ± 10	0,116 ± 0,050	7,89	83,41
		Hors panache		27160	228 ± 22	0,0084 ± 0,0008		
	Charbon	Panache	Gazeux inorganique 1	199	27 ± 8	0,174 ± 0,052		
			Gazeux inorganique 2		11 ± 8	0,064 ± 0,047		
			Gazeux organique 1		< 4	< 4		
			Gazeux organique 2		Non mesuré			
		Hors panache	Gazeux inorganique 1	27160	259 ± 30	0,011 ± 0,001		
			Gazeux inorganique 2		91 ± 17	0,004 ± 0,007		
			Gazeux organique 1		33 ± 13	0,001 ± 0,005		
			Gazeux organique 2		<6,5	<6,5		
Du 13/12/21 au 05/01/22	Filtre	Panache	Particulaire	2526	417 ± 36	0,165 ± 0,014	8,71	92,51
		Hors panache		29114	285 ± 27	0,010 ± 0,001		
	Charbon	Panache	Gazeux inorganique 1	2526	514 ± 57	0,225 ± 0,025		
			Gazeux inorganique 2		273 ± 33	0,128 ± 0,015		

			Gazeux organique 1		28 ± 12	0,012 ± 0,005		
			Gazeux organique 2		10 ± 9	0,004 ± 0,004		
		Hors panache	Gazeux inorganique 1	29114	1019 ± 100	0,039 ± 0,004		
			Gazeux inorganique 2		156 ± 23	0,006 ± 0,001		
			Gazeux organique 1		104 ± 17	0,004 ± 0,001		
			Gazeux organique 2		22 ± 8	0,0008 ± 0,0003		

Pour chaque préleveur, la répartition en iode 129 particulaire, gazeux inorganique et gazeux organique a pu être évaluée. Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus ont ensuite subi quelques corrections.
Tout d'abord, l'activité mesurée a été ajustée à la masse totale de charbon collectée.
Ensuite, les résultats ne prennent pas en compte une migration de l'iode au travers des couches de charbon. En effet, le 3ème charbon, commercialisé par Hi-Q, peut piéger l'iode sous forme organique et inorganique.
Pour anticiper cela, une suite arithmétique a été réalisée et a pu corriger les proportions dans chaque couche. Cette méthode est en effet couramment utilisée pour étudier la migration au LRC et a prouvé son efficacité et fonctionne de la manière suivante :

$$An = \left(\frac{Am_1}{Am_2}\right) \times Ai \qquad Eq.(V\text{-}11)$$

Avec n le numéro de la couche de charbon,
An l'activité de la couche « n »,
Am1 l'activité mesurée sur la couche 1 et Am1 l'activité mesurée sur la couche 2.

Les résultats ont permis d'observer qu'environ 20 % de l'iode inorganique migre sur la deuxième cartouche et environ 5 % sur la troisième cartouche lors des prélèvements sur la PTILH avec une moyenne de 22 400 m^3 et un débit de 60 m^3.h^{-1}.

La proportion en aérosol, gaz inorganique et gaz organique a pu être ensuite été déterminée. Les résultats sont présentés dans les Figure V- 44 et Figure V- 45.

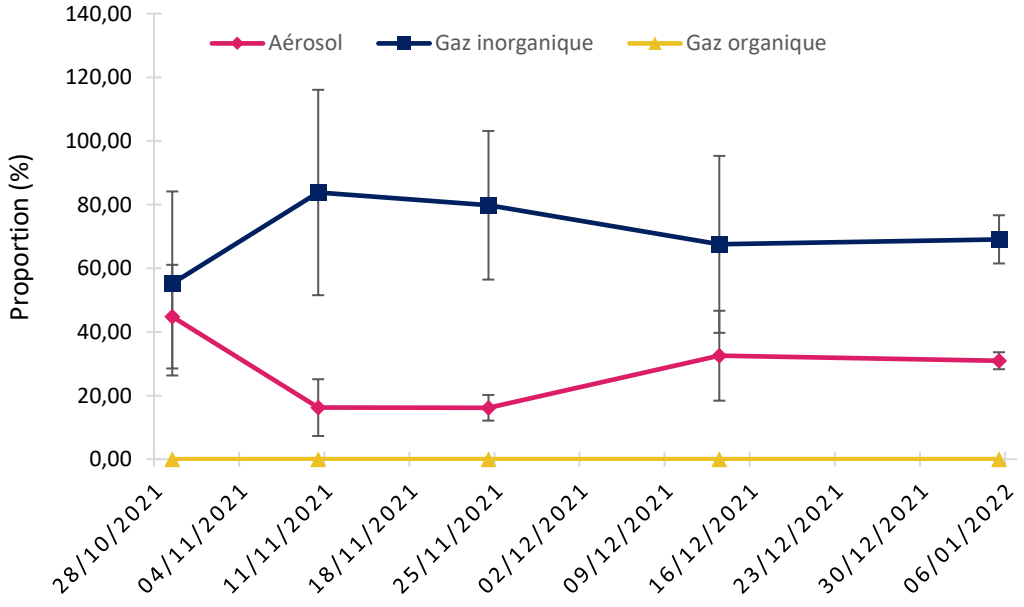


Figure V- 44- Répartition de l'iode 129 sous forme d'aérosol, de gaz inorganique et de gaz organique lorsque l'iode 129 provient principalement de l'usine Orano La Hague.

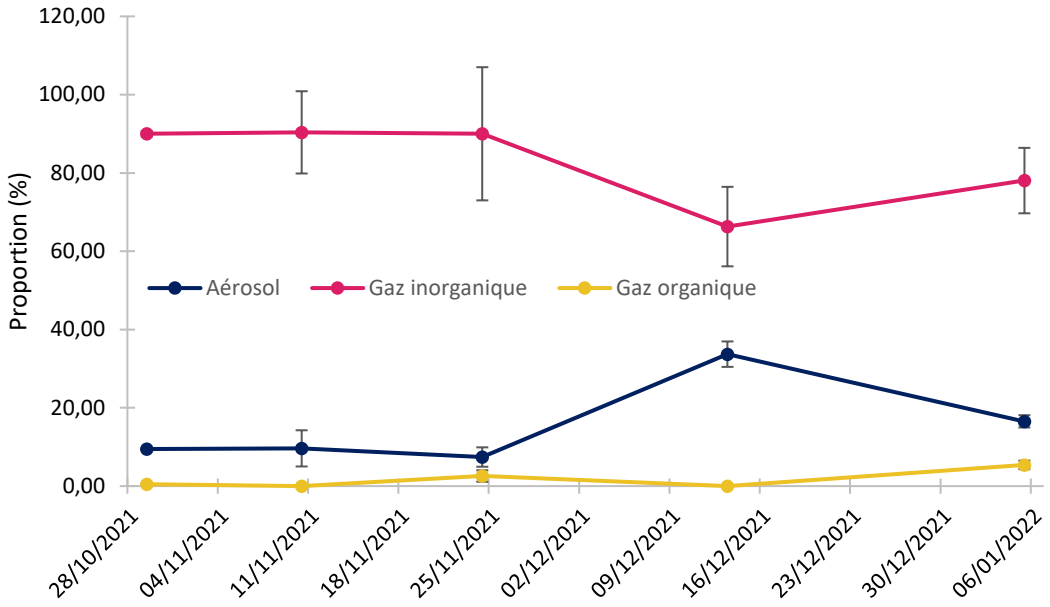


Figure V- 45- Répartition de l'iode 129 prélevé sous forme d'aérosol, de gaz inorganique et de gaz organique lorsque l'iode 129 provient principalement de l'environnement marin

Les résultats présentés dans la Figure V- 44 nous montrent que la proportion en ^{129}I sous forme de gaz inorganique est de 70 % en moyenne sur la période de prélèvement contre 30 % de forme particulaire.

En revanche, les résultats présentés dans la Figure V- 45 mettent en évidence que lorsque l'iode 129 prélevé sur la plateforme provient principalement de l'environnement marin, 83 % est sous forme gazeuse inorganique et 15 % est sous forme particulaire en moyenne. La proportion en gaz organique ne dépasse pas 5,5 %. O. T. Bah *et al.* ont réalisé des prélèvements en continu sur la PTILH et ont obtenu des résultats similaires à ceux présentés précédemment en se basant sur la direction du vent sur la plateforme pour distinguer l'origine de l'iode. Cela a permis de déduire que plus de 80 % de l'activité prélevée provient principalement de l'environnement marin (50).

La proportion en aérosols est donc plus importante lorsque l'iode 129 provient directement de l'usine Orano La Hague, que lorsqu'il provient de l'environnement marin. Lors du traitement du combustible usé avec le procédé PUREX, le gaz inorganique rejeté par l'usine est I_2.

Ces travaux de thèse peuvent donc permettre de confirmer que l'iode 129 réémis du compartiment marin vers le littoral suite aux rejets liquides par les usines Orano la Hague est sous forme de gaz inorganique. D'après Carpenter *et al.* (14), les flux d'iode inorganique du compartiment marin vers l'atmosphère sont probablement sous forme HOI.

Le temps de parcours est à peu près le même de l'usine à la PTILH que de la mer à la PTILH. Cette différence de proportion des formes de l'iode pourrait être due à une nucléation plus importante avec I_2 qu'avec HOI puisque c'est principalement cette forme qui est rejetée par l'usine Orano La Hague.

Les études réalisées dans le cadre de cette thèse ont donc permis de discriminer les formes chimiques et l'origine de l'iode 129 présent dans l'atmosphère aux alentours de l'usine de retraitement du combustible usé, Orano La Hague. Les résultats ont mis en évidence que l'iode sous forme inorganique est majoritairement présent dans l'atmosphère.
En cas d'incident nucléaire et de rejets dans l'environnement marin d'iode radioactif, une attention particulière pourrait être portée sur le comportement de l'iode inorganique dans l'environnement, forme dominante dans les flux de la mer vers le littoral.
La répartition en iode gazeux inorganique et particulaire sur la plateforme est présentée Figure V- 46.

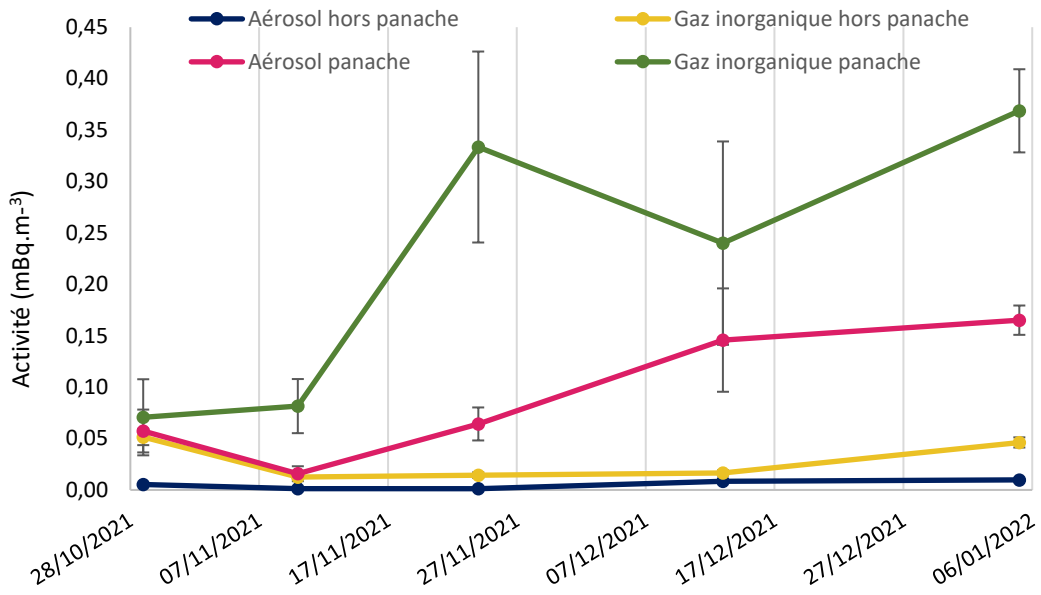


Figure V- 46-Répartition en iode gazeux inorganique et particulaire sur la PTILH lors des différentes périodes de prélèvements.

On constate donc que peu importe la période prélèvement, environ 90 % de l'iode 129 dans l'atmosphère provient directement de l'usine Orano La Hague. Seulement 10 % de l'iode 129 présent sur la PTIH est donc dû à la réémission de l'iode 129 du compartiment marin par émission d'aérosol et de gaz inorganique. Les résultats ont également montré que sur les 10 % provenant de l'environnement marin, seulement 5 % de l'iode 129 prélevé était sous forme gazeuse organique.

Chapitre VI.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était de mettre en place un protocole innovant pour l'analyse de l'iode 129 à bas niveau. Ce protocole permettrait la réalisation d'études environnementales, notamment l'étude de la réémission de l'iode 129 du compartiment marin vers le littoral au regard des rejets atmosphériques directs de l'usine de retraitement du combustible usé Orano La Hague.

Actuellement, à l'IRSN, la spectrométrie gamma en mesure direct ou après un traitement chimique par extraction liquide-liquide est majoritairement utilisée. Cependant, cette technique ne permet pas d'atteindre certains niveaux environnementaux et le traitement chimique nécessite l'utilisation de composés CMR.

Dans le cadre de cette thèse, une étude bibliographique élargie a permis d'analyser la présence de ^{127}I et ^{129}I dans l'environnement et de déduire ainsi les ordres de grandeurs attendus pour ces deux isotopes. L'origine de l'iode 129 dans l'environnement a été analysée de façon à établir une réflexion sur le mode de prélèvement le plus adapté de ce radionucléide complexe. La répartition des formes chimiques de l'iode dans l'environnement a été évaluée dans le but de réaliser des études de spéciation.

De plus, les caractéristiques physico-chimiques de l'iode, notamment son extrême volatilité ont été exposées, permettant de mieux appréhender le développement de la méthode d'analyse. Les différentes méthodes d'analyse de l'iode 129 dans la littérature ont été présentées afin de sélectionner la plus adéquate pour la mesure de ce radionucléide aux propriétés alambiquées.

Ce travail de thèse a permis de mettre en place une technique de prélèvement robuste permettant d'une part de discriminer l'iode 129 provenant directement de l'usine Orano La Hague de celui provenant principalement de l'environnement marin. D'autre part, celle-ci permet de réaliser une spéciation des formes de l'iode (particulaire, gazeux inorganique et organique).

Pour évaluer cette réémission, deux **préleveurs automatiques** ont été installés sur la PTILH. Ceux-ci ont été reliés à un déclencheur connecté à un moniteur de dose. Grâce à cela, ^{85}Kr a pu être suivi sur la plateforme, sa présence signifiant que ^{129}I prélevé provient directement de l'usine Orano La Hague. Les préleveurs sont donc activés tour à tour avec un débit fixé à **60 $m^3.h^{-1}$** en fonction de la présence ou non de ^{85}Kr, permettant ainsi de distinguer l'origine de ^{129}I.

Pour réaliser une étude de spéciation, **des filtres et des charbons actifs** ont été soigneusement sélectionnés après une vérification du bruit de fond et de l'absence des interférents potentiels. Les filtres en polypropylène ont été utilisés, permettant de piéger l'iode sous forme particulaire.

Afin de piéger l'iode sous forme gazeuse et distinguer les formes organiques et inorganiques, deux charbons actifs ont été sélectionnés en prenant en compte la granulométrie de manière à obtenir un piégeage optimal. **Un charbon actif extra pur** a donc été sélectionné pour le piégeage de l'iode gazeux inorganique.

L'iode sous forme de gaz organique est plus complexe à piéger. Pour cela, l'imprégnation avec du TEDA est couramment réalisée. Les essais menés dans le cadre de cette étude ont permis de sélectionner le **charbon actif TC-30.**

Ces deux charbons contiennent très peu d'iode stable et présentent la granulométrie la plus adaptée parmi ceux étudiés.

La technique de prélèvement ayant été mise en place, la méthode d'analyse de ces échantillons a pu être développée. Afin d'obtenir les meilleures performances, 3 étapes majeures ont été mise en place : l'extraction de l'iode de sa matrice, la purification de l'échantillon et enfin la mesure. L'iode étant volatil et étant présent sous de multiples formes, il est impossible d'évaporer la solution à sec pour la reprendre dans le milieu de notre choix. C'est pourquoi la **compatibilité des milieux** entre les différentes étapes d'analyse a été dument étudiée et adaptée dans le cadre de ce travail de thèse.

L'iode a été extrait des échantillons solides grâce à une **minéralisation acide**. L'iode étant extrêmement volatil, un système fermé a été mis en place en modifiant un dispositif commercial destiné à minéraliser des échantillons, tout en neutralisant les vapeurs acides afin qu'elles ne se retrouvent pas dans l'atmosphère. L'iode est piégé dans une solution basique de Na_2CO_3 contenue dans des barboteurs. Afin d'obtenir les meilleures performances, un **plan d'expériences factoriel** a été réalisé. Les 78 expériences menées ont permis de sélectionner les paramètres optimaux de la minéralisation acide :

- un débit d'aspiration de la pompe de 15 $L.min^{-1}$;
- une température de 410 °C ;
- un volume d'acide nitrique de 100 mL ;
- une concentration d'acide nitrique de 8 M ;
- un volume de Na_2CO_3 de 50 mL ;
- une concentration en Na_2CO_3 de 100 mM ;
- une durée de minéralisation de 30 min.

Une fois l'échantillon minéralisé, il doit être purifié de manière à concentrer l'échantillon et à s'affranchir des interférents potentiels lors de la mesure de l'iode. Le rendement d'extraction est de 70 %.

Une extraction en phase solide a été mise en place en utilisant la résine CL. Celle-ci, initialement destinée à la séparation de l'iode en vue de la quantification de ^{129}I par scintillation liquide, a été adaptée à la mesure de l'iode par ICP-MS en optimisant la concentration en **Na_2S à 0,06 M** pour l'étape d'élution. Les essais réalisés sur des échantillons liquides synthétiques ont mis en évidence **un rendement de purification > 90 %.** Ce rendement de purification est constant jusqu'à 50 mg d'iode.

De plus, afin d'améliorer le temps de purification, le débit des différentes étapes de rinçage a été optimisé grâce à l'utilisation d'une pompe péristaltique. Cela a permis d'abaisser le temps de 1h30 à **40 min** pour un échantillon de 10 mL.

Le comportement des interférents de l'iode 129 lors d'une mesure par ICP-MS sur la résine CL a été pour la première fois étudié en calculant les coefficients de distribution dans différentes concentrations des solutions du protocole de purification. Cela a permis de conclure que

l'intégralité **des interférents polyatomiques de ^{129}I ont été éliminés** avant l'étape d'élution avec Na_2S.
Le volume de fin de fixation de la résine CL a été évalué à 1 L d'échantillon. Etant donné le volume d'élution de 5 mL de Na_2S, une **concentration d'un facteur 200** est possible.
Une fois les échantillons purifiés, la mesure par ICP-MS a pu être développée. Cette technique est également applicable pour des échantillons liquides pour une mesure directe. La mesure de l'iode par ICP-MS présente quelques contraintes comme les interférents non spectraux (effet matrice et effet mémoire) et spectraux (interférents polyatomiques et isobarique).
L'effet matrice et l'effet mémoire sont les conséquences respectives d'un milieu de mesure trop chargé en sel et de l'analyse d'un élément volatil, ce qui est le cas de l'iode. Afin de minimiser ces interférents non spectraux, le milieu de mesure a été méticuleusement adapté à la mesure de cet élément complexe. Celui-ci est donc composé d'ammoniaque à 0,1 % afin d'être en milieu basique, d'acide ascorbique à 1 %, permettant de maintenir l'iode sous forme réduite et enfin de Tween® 20 à 3 %, un tensioactif non ionique, empêchant l'iode de rester adsorbé sur les parois du système d'introduction.
La sensibilité obtenue avec le milieu de mesure dans ce travail de thèse est plus de deux fois supérieure à celle obtenue avec un milieu couramment utilisé dans la littérature pour la mesure de l'iode, le TMAH 1 %.
Une attention particulière a été portée aux interférents spectraux et plus particulièrement au ^{129}Xe, interférent isobarique de ^{129}I. Ce gaz étant présent dans l'argon, il n'est pas possible de s'en affranchir avant l'étape de mesure. Le xénon 129 a donc été supprimé grâce aux performances d'un **ICP-MS/MS** utilisé dans cette étude. La cellule de collision/réaction a été utilisée avec l'insertion d'un gaz oxydant, O_2, de manière à créer un oxyde d'iode, IO^+ et réaliser ainsi des mesures en mass-shift (au m/z 143, soit 127 + 16). Ce gaz a été sélectionné suite à de nombreux essais avec différents gaz en mode on-mass et mass-shift. Ce mode permet de s'affranchir de l'interférence du ^{129}Xe qui ne réagit pas avec l'oxygène.
Les interférents polyatomiques ont également été évalués et leur contribution est négligeable lorsque des mesures en mode mass-shift sont réalisées.
Pour quantifier ^{129}I et évaluer ^{129}I/^{127}I, ^{127}I est tout d'abord quantifié grâce à un étalonnage externe, en utilisant le tellure 126 comme étalon interne. Cette méthode permet d'atteindre une limite de détection de ^{129}I à 11 mBq.L^{-1} en mesure directe, ce qui est 20 fois inférieur à la limite de détection en mesure directe par spectrométrie gamma pour un temps de comptage de 24h. Le traitement chimique développé dans cette étude a permis une baisse supplémentaire de la limite de détection à 0,06 mBq.L^{-1} ou 2 mBq, pour les échantillons d'eau ou solides respectivement. L'utilisation du mode mass-shift a entrainé un gain d'un facteur ~ 10 de la limite de détection de ^{129}I/^{127}I qui est dorénavant de l'ordre de 10^{-9}.
La rapidité des mesures par ICP-MS/MS a permis de grandement réduire la durée d'analyse de l'iode 129 à moins d'un jour, contrairement à la spectrométrie gamma dont la durée peut aller de deux à cinq jours en fonction des activités présentes dans l'échantillon.
Cette méthode a été validée par la mesure d'échantillons d'eaux douces, d'eaux de mer et de charbons dopés en ^{129}I. Des essais ont également été réalisés avec des matériaux de

référence certifiés et des analyses croisées de charbons et de filtres, permettant de prouver la robustesse de la méthode d'analyse développée.
L'iode 129 dans les échantillons peut donc être mesuré à bas niveau après une minéralisation acide, une purification par extraction en phase solide et une mesure par ICP-MS/MS pour la première fois en mode mass-shift.
Les prélèvements d'iode particulaire et gazeux réalisés sur la plateforme technique IRSN La Hague et qui se sont déroulés du 14 octobre 2021 au 5 janvier 2022, permettant de réaliser une étude environnementale durant l'automne et l'hiver, ont donc été analysés. Les activités en iode 129 dans les charbons et les filtres ont tout d'abord été mesurées en spectrométrie gamma. Ces activités ont ensuite été utilisées comme référence pour la validation de la méthode d'analyse mise en place dans le cadre de cette thèse.
La réémission de l'iode 129 du compartiment marin a pu être évaluée au regard des rejets directs de l'Usine Orano La Hague et ont permis de conclure que, sur la période de prélèvement, 90 % de l'iode prélevé sur la plateforme provenaient directement de l'usine Orano La Hague et seulement 10 % de l'environnement marin. Par ailleurs, plus de 80 % de l'iode 129 réémis est principalement sous forme inorganique. Lorsque ^{129}I provient de l'usine, la fraction de gaz inorganique est plus faible, 70 %, et la fraction d'aérosol est d'environ 30 %.
Les perspectives sont, dans un premier temps, liées à la poursuite de l'étude environnementale au printemps et à l'été pour valider la tendance qui s'est profilée dans cette thèse.
Dans un second temps, la limite de détection de l'iode 129 ayant été améliorée dans ce travail de thèse, l'iode organique (moins présent que l'iode inorganique dans l'environnement) peut dorénavant être déterminé dans certains échantillons de charbons actifs, jusqu'à 2 mBq. Des études environnementales plus étendues sur l'iode organique peuvent donc être menées.
Des études pourront également être menées dans des zones plus éloignées des installations rejetant de l'iode 129, il n'est plus nécessaire d'avoir des activités supérieures à 10 mBq pour pouvoir mesurer ce radionucléide.
Dans un troisième temps il serait intéressant de parfaire la validation du protocole pour tout type de matrice environnementale, notamment le lait, couramment contrôlé dans le cadre du plan de surveillance environnementale, mais également à d'autres types de matrice comme les matrices biologiques dans le cadre de la surveillance des travailleurs de l'industrie nucléaire et des populations.
Pour valider cette méthode, il serait intéressant de réaliser des analyses croisées par AMS, ce qui permettrait de confirmer l'efficacité de la méthode d'analyse mise en place pour la mesure de ^{129}I et la détermination du rapport isotopique ^{129}I/^{127}I.
Le protocole d'analyse pourrait enfin être adapté à l'analyse de l'iode en cas de crise, en mettant en œuvre un couplage en ligne de la purification sur colonnes ou d'un pyrolyser avec l'ICP-MS/MS.
L'influence d'autres gaz, comme l'ammoniaque, dans la cellule de collision/réaction pourrait être étudiée afin d'améliorer davantage la limite de détection.

Bibliographie

Bibliographie

1. ROSENFELD, Louis. Discovery and Early Uses of Iodine. *Journal of Chemical Education*. 1 août 2000. Vol. 77, n° 8, pp. 984. DOI 10.1021/ed077p984.

2. KELLY, Francis C. Iodine in Medicine and Pharmacy since its Discovery—1811–1961. *Proceedings of the Royal Society of Medicine*. 1 octobre 1961. Vol. 54, n° 10, pp. 831-836. DOI 10.1177/003591576105401001.

3. KAIHO, Tatsuo. *Iodine chemistry and applications*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2014. ISBN 978-1-118-87865-1. TP245.I6

4. HAYNES, William M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. . CRC Press, 2014. ISBN 978-1-4822-0868-9.

5. OSBORN, Stephen. Elemental and isotope geochemistry of appalachian fluids: constraints on basin-scale brine migration, water-rock reactions, microbial processes, and natural gas generation. 4 juin 2022.

6. FUGE, Ron et JOHNSON, Christopher C. Iodine and human health, the role of environmental geochemistry and diet, a review. *Applied Geochemistry*. décembre 2015. Vol. 63, pp. 282-302. DOI 10.1016/j.apgeochem.2015.09.013.

7. FUGE, Ronald et JOHNSON, Christopher C. The geochemistry of iodine — a review. *Environmental Geochemistry and Health*. 1 juin 1986. Vol. 8, n° 2, pp. 31-54. DOI 10.1007/BF02311063.

8. FRECHOU, CAROLE. *Optimisation des protocoles de mesurages de ^{129}I et $^{129}I/^{127}I$. Etablissement d'une methodologie adaptee aux echantillons de l'environnement*. [en ligne]. These de doctorat. Paris 11, 2000. [Consulté le 25 avril 2022]. Disponible à l'adresse: https://theses.fr/2000PA112254

9. SMYTH, Peter P. A. Iodine, Seaweed, and the Thyroid. *European Thyroid Journal*. 1 avril 2021. Vol. 10, n° 2, pp. 101-108. DOI 10.1159/000512971.

10. MILTON, G. M., CORNETT, R. J., KRAMER, S. J. et VEZINA, A. The Transfer of Iodine and Technetium from Surface Waters to Sediments. *Radiochimica Acta*. 1 juin 1992. Vol. 58-59, n° 2, pp. 291-296. DOI 10.1524/ract.1992.5859.2.291.

11. HOU, Xiaolin, HANSEN, Violeta, ALDAHAN, Ala, POSSNERT, Göran, LIND, Ole Christian et LUJANIENE, Galina. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples. *Analytica Chimica Acta*. 26 janvier 2009. Vol. 632, n° 2, pp. 181-196. DOI 10.1016/j.aca.2008.11.013.

12. HOU, Xiaolin, ALDAHAN, Ala, NIELSEN, Sven P., POSSNERT, Göran, NIES, Hartmut et HEDFORS, Jim. Speciation of ^{129}I and ^{127}I in Seawater and Implications for Sources and Transport Pathways in the North Sea. *Environmental Science & Technology*. 1 septembre 2007. Vol. 41, n° 17, pp. 5993-5999. DOI 10.1021/es070575x.

13. PREEDY, Victor R., BURROW, Gerard N. et WATSON, Ronald. *Comprehensive Handbook of Iodine: Nutritional, Biochemical, Pathological and Therapeutic Aspects*. Academic Press, 2009. ISBN 978-0-08-092086-3.

14. CARPENTER, Lucy J., CHANCE, Rosie J., SHERWEN, Tomás, ADAMS, Thomas J., BALL, Stephen M., EVANS, Mat J., HEPACH, Helmke, HOLLIS, Lloyd D. J., HUGHES, Claire, JICKELLS, Timothy D., MAHAJAN, Anoop, STEVENS, David P., TINEL, Liselotte et WADLEY, Martin R. Marine iodine emissions in a changing world. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 31 mars 2021. Vol. 477, n° 2247, pp. 20200824. DOI 10.1098/rspa.2020.0824.

15. REIFENHÄUSER, Christiane et HEUMANN, Klaus G. Development of a definitive method for iodine speciation in aquatic systems. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1 janvier 1990. Vol. 336, n° 7, pp. 559-563. DOI 10.1007/BF00331416.

16. KÜPPER, Frithjof C., CARPENTER, Lucy J., MCFIGGANS, Gordon B., PALMER, Carl J., WAITE, Tim J., BONEBERG, Eva-Maria, WOITSCH, Sonja, WEILLER, Markus, ABELA, Rafael, GROLIMUND, Daniel, POTIN, Philippe, BUTLER, Alison, LUTHER, George W., KRONECK, Peter M. H., MEYER-KLAUCKE, Wolfram et FEITERS, Martin C. Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 13 mai 2008. Vol. 105, n° 19, pp. 6954-6958. DOI 10.1073/pnas.0709959105.

17. SAIZ-LOPEZ, Alfonso, PLANE, John M. C., BAKER, Alex R., CARPENTER, Lucy J., VON GLASOW, Roland, GÓMEZ MARTÍN, Juan C., MCFIGGANS, Gordon et SAUNDERS, Russell W. Atmospheric Chemistry of Iodine. *Chemical Reviews*. 14 mars 2012. Vol. 112, n° 3, pp. 1773-1804. DOI 10.1021/cr200029u.

18. BALZER, Laura, SCHULZ, Katrin, BIRKEL, Christian et BIESTER, Harald. Iron oxides control sorption and mobilisation of iodine in a tropical rainforest catchment. *SOIL Discussions*. 9 avril 2020. pp. 1-18. DOI 10.5194/soil-2020-20.

19. YUITA, Kouichi. Dynamics of iodine, bromine, and chlorine in soil. *Soil Science and Plant Nutrition*. 1 juin 1992. Vol. 38, n° 2, pp. 281-287. DOI 10.1080/00380768.1992.10416491.

20. SATOH, Yuhi, WADA, Shigeki et HISAMATSU, Shun'ichi. Seasonal variations in iodine concentrations in a brown alga (Ecklonia cava Kjellman) and a seagrass (Zostera marina L.) in the northwestern Pacific coast of central Japan. *Journal of Oceanography*. 1 février 2019. Vol. 75, n° 1, pp. 111-117. DOI 10.1007/s10872-018-0479-8.

21. MARKOU, K., GEORGOPOULOS, N., KYRIAZOPOULOU, V. et VAGENAKIS, A.g. Iodine-Induced Hypothyroidism. *Thyroid*. 1 mai 2001. Vol. 11, n° 5, pp. 501-510. DOI 10.1089/105072501300176462.

22. LUO, Yuqian, KAWASHIMA, Akira, ISHIDO, Yuko, YOSHIHARA, Aya, ODA, Kenzaburo, HIROI, Naoki, ITO, Tetsuhide, ISHII, Norihisa et SUZUKI, Koichi. Iodine Excess as an Environmental Risk Factor for Autoimmune Thyroid Disease. *International Journal of Molecular Sciences*. 21 juillet 2014. Vol. 15, n° 7, pp. 12895-12912. DOI 10.3390/ijms150712895.

23. MAHAJAN, Sonia et DIVGI, Chaitanya. The role of iodine-124 positron emission tomography in molecular imaging. *Clinical and Translational Imaging*. 8 juin 2016. Vol. 4. DOI 10.1007/s40336-016-0186-7.

24. LABORATOIRE NATIONAL HENRI BECQUEREL. Application Nucléide – Lara. [en ligne]. 2001. [Consulté le 22 novembre 2019]. Disponible à l'adresse: http://www.lnhb.fr/donnees-nucleaires/module-lara/

25. GARCÍA-TORAÑO, Eduardo, ALTZITZOGLOU, Timotheos, AUERBACH, Pavel, BÉ, Marie-Martine, BOBIN, Christophe, CASSETTE, Philippe, CHARTIER, Frédéric, DERSCH, Rainer, FERNÁNDEZ, Marta, ISNARD, Hélène, KOSSERT, Karsten, LOURENÇO, Valérie, NÄHLE, Ole, NONELL, Anthony, PEYRÉS, Virginia, POMMÉ, Stefaan, ROZKOV, Andrej, SÁNCHEZ-CABEZUDO, Anabel et SOCHOROVÁ, Jana. The half-life of ^{129}I. *Applied Radiation and Isotopes*. 1 octobre 2018. Vol. 140, pp. 157-162. DOI 10.1016/j.apradiso.2018.06.007.

26. EDWARDS, R. R. Iodine-129: Its Occurrence in Nature and Its Utility as a Tracer. *Science*. 14 septembre 1962. Vol. 137, n° 3533, pp. 851-853. DOI 10.1126/science.137.3533.851.

27. HOU, Xiaolin, DAHLGAARD, H., RIETZ, B., JACOBSEN, U., NIELSEN, S. P. et AARKROG, A. Determination of ^{129}I in seawater and some environmental materials by neutron activation analysis. *The Analyst*. 1999. Vol. 124, n° 7, pp. 1109-1114. DOI 10.1039/a902373i.

28. KUTSCHERA, W., FINK, D., PAUL, M., HOLLOS, G. et KAUFMAN, A. Measurement of the ^{129}I/^{131}I ratio in Chernobyl fallout. *Physica Scripta*. février 1988. Vol. 37, n° 2, pp. 310-313. DOI 10.1088/0031-8949/37/2/021.

29. YIOU, F, RAISBECK, G. M, ZHOU, Z. Q et KILIUS, L. R. ^{129}I from nuclear fuel reprocessing; potential as an oceanographic tracer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 3 juin 1994. Vol. 92, n° 1, pp. 436-439. DOI 10.1016/0168-583X(94)96050-X.

30. ANDRA (AGENCE NATIONALE POUR LA GESTION DES DÉCHETS RADIOACTIFS). DICOD/16-0189 : *Les déchets radioactifs immergés*. 2017. Retrouvez l'inventaire de l'intégralité des matières et déchets radioactifs présents sur le territoire français mis à jour chaque année par l'Andra.

31. RAISBECK, G.M. et YIOU, F. ^{129}I in the oceans: origins and applications. *Science of The Total Environment*. septembre 1999. Vol. 237-238, pp. 31-41. DOI 10.1016/S0048-9697(99)00122-9.

32. UMADEVI, K. et MANDAL, D. Performance of radio-iodine discharge control methods of nuclear reprocessing plants. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 août 2021. Vol. 234, pp. 106623. DOI 10.1016/j.jenvrad.2021.106623.

33. DEVISME, F., JUVENELLE, A. et TOURON, E. Strategy and current state of research on enhanced iodine separation during spent fuel reprocessing by the Purex process. [en ligne]. 1 juillet 2001. [Consulté le 18 avril 2022]. Disponible à l'adresse: https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20285984

34. ORANO CYCLE. *Rapport d'information du site Orano la Hague*. 2020.

35. SELLAFIELD LTD. *Discharges and Environmental Monitoring*. Annual report. 2020.

36. GASCARD, Jean-Claude, RAISBECK, Grant, SEQUEIRA, Sandra, YIOU, Françoise et MORK, Kjell Arne. The Norwegian Atlantic Current in the Lofoten basin inferred from hydrological and tracer data (^{129}I) and its interaction with the Norwegian Coastal Current. *Geophysical Research Letters*. [en ligne]. 2004. Vol. 31, n° 1. [Consulté le 7 avril 2020]. DOI 10.1029/2003GL018303.

37. ALFIMOV, V., ALDAHAN, A. et POSSNERT, G. Tracing water masses with ^{129}I in the western Nordic Seas in early spring 2002. *Geophysical Research Letters*. [en ligne]. 2004. Vol. 31, n° 19. [Consulté le 7 avril 2020]. DOI 10.1029/2004GL020863.

38. STEINHAUSER, Georg, BRANDL, Alexander et JOHNSON, Thomas E. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts. *Science of The Total Environment*. février 2014. Vol. 470-471, pp. 800-817. DOI 10.1016/j.scitotenv.2013.10.029.

39. TAKAMURA, Noboru, NAKAMURA, Yoshihiro, ISHIGAKI, Katsu, ISHIGAKI, Jitsuro, MINE, Mariko, AOYAGI, Kiyoshi et YAMASHITA, Shunichi. Thyroid Blockade during a Radiation Emergency in Iodine-rich Areas: Effect of a Stable-iodine Dosage. *Journal of Radiation Research*. 2004. Vol. 45, n° 2, pp. 201-204. DOI 10.1269/jrr.45.201.

40. MURAMATSU, Yasuyuki, MATSUZAKI, Hiroyuki, TOYAMA, Chiaki et OHNO, Takeshi. Analysis of ^{129}I in the soils of Fukushima Prefecture: preliminary reconstruction of ^{131}I deposition related to the accident at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (FDNPP). *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 2015. Vol. 139, pp. 344-350. DOI 10.1016/j.jenvrad.2014.05.007.

41. KADOWAKI, Masanao, KATATA, Genki, TERADA, Hiroaki, SUZUKI, Takashi, HASEGAWA, Hidenao, AKATA, Naofumi et KAKIUCHI, Hideki. Impacts of anthropogenic source from the nuclear fuel reprocessing plants on global atmospheric iodine-129 cycle: A model analysis. *Atmospheric Environment*. 1 juillet 2018. Vol. 184, pp. 278-291. DOI 10.1016/j.atmosenv.2018.04.044.

42. ZHANG, Luyuan, HOU, Xiaolin et XU, Sheng. Speciation of ^{127}I and ^{129}I in atmospheric aerosols at Risø, Denmark: insight into sources of iodine isotopes and their species transformations. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 23 février 2016. Vol. 16, n° 4, pp. 1971-1985. DOI 10.5194/acp-16-1971-2016.

43. TOYAMA, Chiaki, MURAMATSU, Yasuyuki, UCHIDA, Yuka, IGARASHI, Yasuhito, AOYAMA, Michio et MATSUZAKI, Hiroyuki. Variations of ^{129}I in the atmospheric fallout of Tokyo, Japan: 1963–2003. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 novembre 2012. Vol. 113, pp. 116-122. DOI 10.1016/j.jenvrad.2012.04.014.

44. FRÉCHOU, C. et CALMET, D. ^{129}I in the environment of the La Hague nuclear fuel reprocessing plant—from sea to land. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 2003. Vol. 70, n° 1, pp. 43-59. DOI 10.1016/S0265-931X(03)00127-9.

45. INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE. IRSN 2021-00765 : *bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020*. 2021.

46. DELACROIX, Daniel, GUERRE, Jean-Paul et LEBLANC, Paul. *Guide pratique radionucléides et radioprotection (Nelle édition): Manuel pour la manipulation de substances radioactives dans les laboratoires de faible et moyenne activité*. . EDP Sciences, 2012. ISBN 978-2-7598-0145-9.

47. TELLY BAH, Oumar, HEBERT, Didier, CONNAN, Olivier, SOLIER, Luc, LAGUIONIE, Philippe, BOURLÈS, Didier et MARO, Denis. Measurement and modelling of gaseous elemental iodine (I_2) dry deposition velocity on grass in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 août 2020. Vol. 219, pp. 106253. DOI 10.1016/j.jenvrad.2020.106253.

48. AZAMBRE, Bruno, CHEBBI, Mouheb et IBRAHIM, Nagham. Structure–Activity Relationships between the State of Silver on Different Supports and Their I_2 and CH_3I Adsorption Properties. *Nanomaterials*. mai 2021. Vol. 11, n° 5, pp. 1300. DOI 10.3390/nano11051300.

49. WERSHOFEN, H. et AUMANN, D. C. Iodine-129 in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: VII. Concentrations and chemical forms of ^{129}I and ^{127}I in the atmosphere. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 1989. Vol. 10, n° 2, pp. 141-156. DOI 10.1016/0265-931X(89)90011-8.

50. BAH, Oumar Telly. *Détermination expérimentale et modélisation du dépôt par temps sec de l'iode élémentaire gazeux*. [en ligne]. These de doctorat. Aix-Marseille, 2021. [Consulté le 26 avril 2022]. Disponible à l'adresse: https://theses.fr/2021AIXM0012

51. ANEHEIM, Emma, BERNIN, Diana et FOREMAN, Mark R. StJ. Affinity of charcoals for different forms of radioactive organic iodine. *Nuclear Engineering and Design*. 1 mars 2018. Vol. 328, pp. 228-240. DOI 10.1016/j.nucengdes.2018.01.007.

52. RO, Seung-Gy et LEE, Hoo-Kun. Method and apparatus for manufacturing TEDA-impregnated active carbon in fluidized bed type absorbing tower by generating TEDA vapor by means of hot air. [en ligne]. US5792720A. 11 août 1998. [Consulté le 18 juin 2022]. Disponible à l'adresse: https://patents.google.com/patent/US5792720A/enUS08572700

53. RUSSELL, C. T., LUHMANN, J. G., BARNES, A., MIHALOV, J. D. et ELPHIC, R. C. An unusual interplanetary event: encounter with a comet? *Nature*. octobre 1983. Vol. 305, n° 5935, pp. 612-615. DOI 10.1038/305612a0.

54. JOHANSEN, O. et STEINNES, E. Determination of iodine in plant material by a neutron-activation method. *The Analyst*. 1976. Vol. 101, n° 1203, pp. 455. DOI 10.1039/an9760100455.

55. MARO, D., HEBERT, D., GANDON, R. et SOLIER, L. 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*. janvier 1999. Vol. 34, n° 1, pp. 13-24. DOI 10.1051/radiopro:1999100.

56. KUČERA, J. et KRAUSOVÁ, I. Fast decomposition of biological and other materials for radiochemical activation analysis: A radiochemical study of element recoveries following alkaline-oxidative fusion. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. mars 2007. Vol. 271, n° 3, pp. 577-580. DOI 10.1007/s10967-007-0309-8.

57. JABBAR, Tania, STEIER, Peter, WALLNER, Gabriele, CICHOCKI, Otto et STERBA, Johannes H. Investigation of the isotopic ratio ^{129}I/I in petrified wood. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 juin 2013. Vol. 120, pp. 33-38. DOI 10.1016/j.jenvrad.2012.12.010.

58. MURAMATSU, Y., OHMOMO, Y. et CHRISTOFFERS, D. Neutron activation analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. août 1984. Vol. 83, n° 2, pp. 353-361. DOI 10.1007/BF02037149.

59. FAN, Yukun, HOU, Xiaolin et ZHOU, Weijian. Progress on ^{129}I analysis and its application in environmental and geological researches. *Desalination*. 15 juillet 2013. Vol. 321, pp. 32-46. DOI 10.1016/j.desal.2012.05.012.

60. HOU, Xiaolin. Radiochemical analysis of ^{41}Ca, ^{90}Sr, ^{129}I and ^{36}Cl in waste samples. . pp. 50.

61. RAO, Usha, FEHN, Udo, MURAMATSU, Yasuyuki, MCNEIL, Heather, SHARMA, Pankaj et ELMORE, David. Tracing the History of Nuclear Releases: Determination of ^{129}I in Tree Rings. *Environmental Science & Technology*. 1 mars 2002. Vol. 36, n° 6, pp. 1271-1275. DOI 10.1021/es011045i.

62. ENGLUND, E., ALDAHAN, A., HOU, X. L., PETERSEN, R. et POSSNERT, G. Speciation of iodine (^{127}I and ^{129}I) in lake sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1 avril 2010. Vol. 268, n° 7, pp. 1102-1105. DOI 10.1016/j.nimb.2009.10.109.

63. ENGLUND, E., ALDAHAN, A., HOU, X. L., PETERSEN, R. et POSSNERT, G. Speciation of iodine (^{127}I and ^{129}I) in lake sediments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1 avril 2010. Vol. 268, n° 7, pp. 1102-1105. DOI 10.1016/j.nimb.2009.10.109.

64. SELIG, Walter. Determination of iodine and bromine in organic compounds on the decigram scale. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. janvier 1968. Vol. 241, n° 4, pp. 251-255. DOI 10.1007/BF00532565.

65. LARSEN, Erik H. et LUDWIGSEN, Merete B. Determination of Iodine in Food-related Certified Reference Materials Using Wet Ashing and Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1997. Vol. 12, n° 4, pp. 435. DOI 10.1039/a607581i.

66. NOTTOLI, Emmanuelle, BIENVENU, Philippe, LABET, Alexandre, BOURLÈS, Didier, ARNOLD, Maurice et BERTAUX, Maité. Accurate determination of ^{129}I concentrations and 129I/137Cs ratios in spent nuclear resins by Accelerator Mass Spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*. 1 avril 2014. Vol. 86, pp. 90-96. DOI 10.1016/j.apradiso.2014.01.010.

67. FUNG, Y. S. et DAO, K. L. Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development. *Analytica Chimica Acta*. 10 novembre 1995. Vol. 315, n° 3, pp. 347-355. DOI 10.1016/0003-2670(95)00317-S.

68. FLORES, Érico M. M., BARIN, Juliano S., MESKO, Márcia F. et KNAPP, Günter. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview

and recent applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1 septembre 2007. Vol. 62, n° 9, pp. 1051-1064. DOI 10.1016/j.sab.2007.04.018.

69. GÓMEZ-GUZMÁN, J. M., ENAMORADO-BÁEZ, S. M., PINTO-GÓMEZ, A. R. et ABRIL-HERNÁNDEZ, J. M. Microwave-based digestion method for extraction of ^{127}I and ^{129}I from solid material for measurements by AMS and ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*. 1 juin 2011. Vol. 303, n° 2, pp. 103-108. DOI 10.1016/j.ijms.2011.01.006.

70. MESKO, Márcia F., MELLO, Paola A., BIZZI, Cezar A., DRESSLER, Valderi L., KNAPP, Guenter et FLORES, Érico M. M. Iodine determination in food by inductively coupled plasma mass spectrometry after digestion by microwave-induced combustion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 1 septembre 2010. Vol. 398, n° 2, pp. 1125-1131. DOI 10.1007/s00216-010-3766-9.

71. YANG, Guosheng, TAZOE, Hirofumi et YAMADA, Masatoshi. Improved approach for routine monitoring of ^{129}I activity and ^{129}I/^{127}I atom ratio in environmental samples using TMAH extraction and ICP-MS/MS. *Analytica Chimica Acta*. mai 2018. Vol. 1008, pp. 66-73. DOI 10.1016/j.aca.2017.12.049.

72. VANHOE, Hans, VAN ALLEMEERSCH, Françoise, VERSIECK, Jacques et DAMS, Richard. Effect of solvent type on the determination of total iodine in milk powder and human serum by inductively coupled plasma mass spectrometry. *The Analyst*. 1993. Vol. 118, n° 8, pp. 1015. DOI 10.1039/an9931801015.

73. ROBENS, E. et AUMANN, D. C. Iodine-129 in the environment of a nuclear fuel reprocessing plant: I. 127I and 127I contents of soils, food crops and animal products. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 1988. Vol. 7, n° 2, pp. 159-175. DOI 10.1016/0265-931X(88)90005-7.

74. REID, Helen J., BASHAMMAKH, Abdul A., GOODALL, Phillip S., LANDON, Mark R., O'CONNOR, Ciaran et SHARP, Barry L. Determination of iodine and molybdenum in milk by quadrupole ICP-MS. *Talanta*. 15 mars 2008. Vol. 75, n° 1, pp. 189-197. DOI 10.1016/j.talanta.2007.10.051.

75. CHAI, Jian Y. et MURAMATSU, Yasuyuki. Determination of Bromine and Iodine in Twenty-three Geochemical Reference Materials by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2007. Vol. 31, n° 2, pp. 143-150. DOI 10.1111/j.1751-908X.2007.00856.x.

76. HOU, Xiaolin et WANG, Yanyun. Determination of ultra-low level ^{129}I in vegetation using pyrolysis for iodine separation and accelerator mass spectrometry measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2016. Vol. 31, n° 6, pp. 1298-1310. DOI 10.1039/C6JA00029K.

77. HOU, Xiaolin et ZHANG, Dongxia. Determination of ^{129}I in environmental solid samples using pyrolysis separation and accelerator mass spectrometry measurement. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1 juillet 2018. Vol. 317, n° 1, pp. 487-499. DOI 10.1007/s10967-018-5859-4.

78. D'SOUZA, Renita Shiny, NAYAK, S. Rashmi, MOHAN, M. P., BHARATH, S., ARYA KRISHNAN, K., KAMATH, Srinivas, DIÉGUEZ, A., AGULLÓ, L., GÓMEZ-MARTÍNEZ, I., SANTOS-ARÉVALO, F. J., GARCÍA-TENORIO, R., RAVI, P. M. et KARUNAKARA, N. Optimisation of a batch

thermal combustion method using a tube furnace oxidation system (pyrolyser) and LSC for carbon-14 determination in environmental matrices. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 2021. Vol. 226, pp. 106345. DOI 10.1016/j.jenvrad.2020.106345.

79. YIOU, F, RAISBECK, G et IMBAUD, H. Extraction and AMS measurement of carrier free $^{129}I/^{127}I$ from seawater. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. août 2004. Vol. 223-224, pp. 412-415. DOI 10.1016/j.nimb.2004.04.078.

80. SCHMIDT, A, SCHNABEL, Ch, HANDL, J, JAKOB, D, MICHEL, R, SYNAL, H. -A, LOPEZ, J. M et SUTER, M. On the analysis of iodine-129 and iodine-127 in environmental materials by accelerator mass spectrometry and ion chromatography. *Science of The Total Environment*. 10 novembre 1998. Vol. 223, n° 2, pp. 131-156. DOI 10.1016/S0048-9697(98)00309-X.

81. BADIE, Jérôme. *Réduction de l'iodure d'argent en solution aqueuse : application à la séparation poussée de l'iode lors du traitement des combustibles nucléaires usés*. [en ligne]. These de doctorat. Aix-Marseille 3, 2002. [Consulté le 24 octobre 2022]. Disponible à l'adresse: https://www.theses.fr/2002AIX30005

82. JABBAR, Tania, WALLNER, Gabriele et STEIER, Peter. A review on ^{129}I analysis in air. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 décembre 2013. Vol. 126, pp. 45-54. DOI 10.1016/j.jenvrad.2013.07.013.

83. HE, Chaohui, HOU, Xiaolin, ZHAO, Yaolin, WANG, Zhiwen, LI, Huaibin, CHEN, Ning, LIU, Qi, ZHANG, Luyuan, LUO, Maoyi, LIANG, Wangguo, FAN, Yukun et ZHAO, Xiaolei. 129I level in seawater near a nuclear power plant determined by accelerator mass spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. mars 2011. Vol. 632, n° 1, pp. 152-156. DOI 10.1016/j.nima.2010.12.182.

84. HOU, Xiaolin. Radioanalysis of ultra-low level radionuclides for environmental tracer studies and decommissioning of nuclear facilities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1 décembre 2019. Vol. 322, n° 3, pp. 1217-1245. DOI 10.1007/s10967-019-06908-9.

85. VACCHINA, Véronique, POTIN-GAUTIER, Martine et SEBY, Fabienne. Couplage HPLC-ICP-MS et application à la spéciation. 2019. pp. 24.

86. SHAH, Monika, WUILLOUD, Rodolfo G., KANNAMKUMARATH, Sasi S. et CARUSOWEB: HTTP://WWW2.UC.EDU/PLASM, Joseph A. Iodine speciation studies in commercially available seaweed by coupling different chromatographic techniques with UV and ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2005. Vol. 20, n° 3, pp. 176. DOI 10.1039/b415756g.

87. WANG, Kai-en et JIANG, Shiuh-Jen. Determination of Iodine and Bromine Compounds by Ion Chromatography/Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*. 2008. Vol. 24, n° 4, pp. 509-514. DOI 10.2116/analsci.24.509.

88. M., Leiterer, D., Truckenbrodt et K., Franke. Determination of iodine species in milk using ion chromatographic separation and ICP-MS detection. *European Food Research and Technology*. 1 août 2001. Vol. 213, n° 2, pp. 150-153. DOI 10.1007/s002170100333.

89. HILLER, B. et HANSON, R. K. Properties of the iodine molecule relevant to laser-induced fluorescence experiments in gas flows. *Experiments in Fluids*. octobre 1990. Vol. 10, n° 1, pp. 1-11. DOI 10.1007/BF00187865.

90. MURAMATSU, Yasuyuki, TAKADA, Yukari, MATSUZAKI, Hiroyuki et YOSHIDA, Satoshi. AMS analysis of 129I in Japanese soil samples collected from background areas far from nuclear facilities. *Quaternary Geochronology*. 1 août 2008. Vol. 3, n° 3, pp. 291-297. DOI 10.1016/j.quageo.2007.08.002.

91. MURAMATSU, Y. et YOSHIDA, S. Determination of129I and127I in environmental samples by neutron activation analysis (NAA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. octobre 1995. Vol. 197, n° 1, pp. 149-159. DOI 10.1007/BF02040227.

92. CHALUPNIK, Stanislaw, SCHÖNHOFER, Franz et NOAKES, John E. *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry: Proceedings of the 2005 International Liquid Scintillation Conference, Katowice, Poland. 17-21 October, 2005*. . Radiocarbon, 2006. ISBN 978-0-9638314-5-3. Google-Books-ID: fECCGQAACAAJ

93. JACOBSEN, G. E, HOTCHKIS, M. A. C, FINK, D, CHILD, D. P, TUNIZ, C, SACCHI, E, LEVINS, D. M, POVINEC, P. P et MULSOW, S. AMS measurement of ^{129}I, ^{36}Cl and ^{14}C in underground waters from Mururoa and Fangataufa atolls. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1 octobre 2000. Vol. 172, n° 1, pp. 666-671. DOI 10.1016/S0168-583X(00)00102-6.

94. HOU, Xiaolin et HOU, Y. Analysis of ^{129}I and its application as environmental tracer. *J.Anal. Sci. Technol.* 1 janvier 2012. Vol. 3, pp. 135-153. DOI 10.5355/JAST.2012.135.

95. KIM, Jihye, KIM, Jong-Yun, BAE, Sang-Eun, SONG, Kyuseok et PARK, Jong-Ho. Review of the development in determination of 129I amount and the isotope ratio of ^{129}I/^{127}I using mass spectrometric measurements. *Microchemical Journal*. 30 mai 2021. pp. 106476. DOI 10.1016/j.microc.2021.106476.

96. DIEZ-FERNÁNDEZ, Silvia, ISNARD, Hélène, NONELL, Anthony, BRESSON, Carole et CHARTIER, Frédéric. Radionuclide analysis using collision–reaction cell ICP-MS technology: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. [en ligne]. 2020. [Consulté le 10 novembre 2020]. DOI 10.1039/D0JA00211A.

97. Spectrométrie gamma – Laboratoire National Henri Becquerel. [en ligne]. [Consulté le 30 avril 2022]. Disponible à l'adresse: http://www.lnhb.fr/presentation/spectrometrie-gamma/

98. FRECHOU, C. et CALMET, D. Variations of iodine-129 activities in various seaweed collected on the French channel coast. *Czechoslovak Journal of Physics*. janvier 2003. Vol. 53, n° S1, pp. A83-A90. DOI 10.1007/s10582-003-0013-z.

99. Scintillation liquide / RCTD – Laboratoire National Henri Becquerel. [en ligne]. [Consulté le 30 avril 2022]. Disponible à l'adresse: http://www.lnhb.fr/presentation/scintillation-liquide-rctd/

100. DELMORE, J. E. Isotopic analysis of iodine using negative surface ionization. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1 août 1982. Vol. 43, n° 4, pp. 273-281. DOI 10.1016/0020-7381(82)80014-4.

101. VIDAL, Nathalie. Artemis nouveau spectromètre de masse par accélérateur pour la mesure du ^{14}C. *Les nouvelles de l'archéologie*. 31 mars 2007. N° 107, pp. 41-47. DOI 10.4000/nda.476.

102. BOURLÉS, Didier L., SIMON, Quentin et THOUVENY, Nicolas. La spectrométrie de masse par accélérateur - Une technique de physique nucléaire appliquée à la reconstitution des variations passées du champ magnétique terrestre. *Reflets de la physique*. 1 juillet 2020. N° 66, pp. 16-21. DOI 10.1051/refdp/202066016.

103. LUO, Mao-Yi, ZHOU, Wei-Jian, HOU, Xiao-Lin, CHEN, Ning, ZHANG, Lu-Yuan, LIU, Qi, HE, Chao-Hui, FAN, Yu-Kun, LIANG, Wang-Guo, WANG, Zhi-Wen et FU, Yun-Chong. Determination of Low Level ^{129}I in Soil Samples Using Coprecipitation Separation of Carrier Free Iodine and Accelerator Mass Spectrometry Measurement. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. 1 février 2011. Vol. 39, n° 2, pp. 193-197. DOI 10.1016/S1872-2040(10)60416-1.

104. ADAMIC, M. L., OLSON, J. E., THOMAS, I. R. et WATROUS, M. G. Comparison of electrodeposition and precipitation for the preparation of samples for iodine analysis by AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 15 septembre 2019. Vol. 455, pp. 201-203. DOI 10.1016/j.nimb.2019.01.002.

105. KUTSCHERA, Walter. *AMS Facilities of the World*. 13 juillet 2012. VERA Lab, Faculty of Physics, University of Vienna.

106. BOUVIER-CAPELY, C., RITT, J., BAGLAN, N. et COSSONNET, C. Potentialities of mass spectrometry (ICP-MS) for actinides determination in urine. *Applied Radiation and Isotopes*. 1 mai 2004. Vol. 60, n° 5, pp. 629-633. DOI 10.1016/j.apradiso.2004.01.007.

107. ACETO, M. 8 - The Use of ICP-MS in Food Traceability. In : ESPIÑEIRA, Montserrat et SANTACLARA, Francisco J. (éd.), *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies*. [en ligne]. Woodhead Publishing, 2016. pp. 137-164. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition. [Consulté le 1 mai 2022]. ISBN 978-0-08-100310-7.

108. WILSCHEFSKI, Scott C et BAXTER, Matthew R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *The Clinical Biochemist Reviews*. août 2019. Vol. 40, n° 3, pp. 115-133. DOI 10.33176/AACB-19-00024.

109. GRAY, Alan L. The ICP as an ion source—origins, achievements and prospects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1 janvier 1985. Vol. 40, n° 10, pp. 1525-1537. DOI 10.1016/0584-8547(85)80176-2.

110. LONGERICH, H. P. et DIEGOR, W. Evaluation of a water-jacketed spray chamber using time-of-flight inductively coupled plasma mass spectrometry (TOF-ICP-MS). *Journal of*

Analytical Atomic Spectrometry. 15 octobre 2001. Vol. 16, n° 10, pp. 1196-1201. DOI 10.1039/B100671L.

111. JAKUBOWSKI, Norbert, MOENS, Luc et VANHAECKE, Frank. Sector field mass spectrometers in ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. Vol. 53, n° 13, pp. 1739. Sector field mass spectrometers in ICP-MS

112. HOFFERT, F., PAULUS, J. et ADLOFF, J. P. Influence de la nature et de l'énergie d'un faisceau ionique sur le gain d'un multiplicateur d'électrons utilisé en spectrométrie de masse. *Revue de Physique Appliquée*. 1 mars 1966. Vol. 1, n° 1, pp. 43-47. DOI 10.1051/rphysap:019660010104300.

113. NOETZEL, Uwe. Handling high matrix & challenging samples with Agilent ICP-MS. . 2016. pp. 48.

114. GRINBERG, Patricia et E. STURGEON, Ralph. Photochemical vapor generation of iodine for detection by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2009. Vol. 24, n° 4, pp. 508-514. DOI 10.1039/B814272F.

115. AL-AMMAR, Assad, REITZNEROVÁ, E. et BARNES, R. M. Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1 juillet 2001. Vol. 370, n° 5, pp. 479-482. DOI 10.1007/s002160100837.

116. HABIBI, Azza. *Analyse rapide des actinides par couplage chromatographie liquide/ICP-MS et de ^{90}Sr par compteur proportionnel à gaz, dans les échantillons de l'environnement, en situation post-accidentelle.* [en ligne]. These de doctorat. Paris 6, 2015. [Consulté le 25 avril 2022]. Disponible à l'adresse: https://theses.fr/2015PA066610

117. QUEMET, Alexandre. Contribution à la compréhension des réactions ion gaz dans les cellules de collision-réaction des ICP-MS : Application à la résolution d'interférences isobariques et poly-atomiques. . pp. 209.

118. EŽERINSKIS, Žilvinas, SPOLAOR, Andrea, KIRCHGEORG, Torben, COZZI, Giulio, VALLELONGA, Paul, A. KJÆR, Helle, ŠAPOLAITĖ, Justina, BARBANTE, Carlo et DRUTEIKIENĖ, Rūta. Determination of 129 I in Arctic snow by a novel analytical approach using IC-ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2014. Vol. 29, n° 10, pp. 1827-1834. DOI 10.1039/C4JA00179F.

119. OHNO, Takeshi, MURAMATSU, Yasuyuki, SHIKAMORI, Yasuyuki, TOYAMA, Chiaki, OKABE, Nobuaki et MATSUZAKI, Hiroyuki. Determination of ultratrace ^{129}I in soil samples by Triple Quadrupole ICP-MS and its application to Fukushima soil samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2013. Vol. 28, n° 8, pp. 1283. DOI 10.1039/c3ja50121c.

120. BU, Xiaodong, WANG, Tiebang et HALL, Gene. Determination of halogens in organic compounds by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1 décembre 2003. Vol. 18, n° 12, pp. 1443-1451. DOI 10.1039/B306570G.

121. MARIE, Véronique. *Etude de la réponse des métallothionéines chez les bivalves, Corbicula fluminea, Dreissena polymorpha et Crassostrea gigas, après exposition au cadmium et au zinc : approches in situ et expérimentales*. [en ligne]. These de doctorat. Bordeaux 1,

2005. [Consulté le 11 avril 2021]. Disponible à l'adresse: http://www.theses.fr/2005BOR12989

122. HUMANS, IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to. *Indium Phosphide*. [en ligne]. International Agency for Research on Cancer, 2006. [Consulté le 11 avril 2021]. Disponible à l'adresse: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK321687

123. ALLOWAY, Brian J., JACKSON, Andrew P. et MORGAN, Hilary. The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Science of The Total Environment*. 1 février 1990. Vol. 91, pp. 223-236. DOI 10.1016/0048-9697(90)90300-J.

124. DIEZ-FERNÁNDEZ, Silvia, ISNARD, Hélène, NONELL, Anthony, BRESSON, Carole et CHARTIER, Frédéric. Radionuclide analysis using collision–reaction cell ICP-MS technology: a review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2020. Vol. 35, n° 12, pp. 2793-2819. DOI 10.1039/D0JA00211A.

125. COX, Rosamund J., PICKFORD, Christopher J. et THOMPSON, Michael. Determination of iodine-129 in vegetable samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1 janvier 1992. Vol. 7, n° 4, pp. 635-640. DOI 10.1039/JA9920700635.

126. BEALS, D. M. et HAYES, D. W. Technetium-99, iodine-129 and tritium in the waters of the Savannah River Site. *Science of The Total Environment*. 1 décembre 1995. Vol. 173-174, pp. 101-115. DOI 10.1016/0048-9697(95)04769-7.

127. BROWN, Christopher F., GEISZLER, Keith N. et LINDBERG, Michael J. Analysis of ^{129}I in groundwater samples: Direct and quantitative results below the drinking water standard. *Applied Geochemistry*. 1 mars 2007. Vol. 22, n° 3, pp. 648-655. DOI 10.1016/j.apgeochem.2006.12.010.

128. FUJIWARA, Hideshi, KAWABATA, Katsu, SUZUKI, Junji et SHIKINO, Osamu. Determination of ^{129}I in soil samples by DRC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26, n° 12, pp. 2528-2533. DOI 10.1039/C1JA10191A.

129. OHNO, Takeshi, MURAMATSU, Yasuyuki, TOYAMA, Chiaki, NAKANO, Kazumi, KAKUTA, Shinichiro et MATSUZAKI, Hiroyuki. Determination of ^{129}I in Fukushima Soil Samples by ICP-MS with an Octopole Reaction System. *Analytical Sciences*. 2013. Vol. 29, n° 2, pp. 271-274. DOI 10.2116/analsci.29.271.

130. HALDIMANN, Max, ZIMMERLI, Bernhard, ALS, Claudine et GERBER, Hans. Direct determination of urinary iodine by inductively coupled plasma mass spectrometry using isotope dilution with iodine-129. *Clinical Chemistry*. 1 avril 1998. Vol. 44, n° 4, pp. 817-824. DOI 10.1093/clinchem/44.4.817.

131. RÄDLINGER, Gunther et HEUMANN, Klaus G. Iodine Determination in Food Samples Using Inductively Coupled Plasma Isotope Dilution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1 juin 1998. Vol. 70, n° 11, pp. 2221-2224. DOI 10.1021/ac971308k.

132. HALDIMANN, Max, EASTGATE, Alan et ZIMMERLI, Bernhard. Improved measurement of iodine in food samples using inductively coupled plasma isotope dilution mass

spectrometry. *Analyst*. 1 janvier 2000. Vol. 125, n° 11, pp. 1977-1982. DOI 10.1039/B005879N.

133. CHAMBERLAIN, A. C. et CHADWICK, R. C. Transport of iodine from atmosphere to ground. *Tellus*. août 1966. Vol. 18, n° 2-3, pp. 226-237. DOI 10.1111/j.2153-3490.1966.tb00231.x.

134. HILL, R., BRYAN, S. E., MCDONALD, P., WILSON, R. C. et SMITH, A. D. Sea to land transfer of anthropogenic radionuclides to the North Wales coast, Part II: Aerial modelling and radiological assessment. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1 janvier 2008. Vol. 99, n° 1, pp. 20-34. DOI 10.1016/j.jenvrad.2007.06.009.

135. KADOWAKI, Masanao, TERADA, Hiroaki et NAGAI, Haruyasu. Global budget of atmospheric ^{129}I during 2007–2010 estimated by a chemical transport model: GEARN–FDM. *Atmospheric Environment: X*. 1 décembre 2020. Vol. 8, pp. 100098. DOI 10.1016/j.aeaoa.2020.100098.

136. HOU, Xiaolin, ALDAHAN, Ala, NIELSEN, Sven P., POSSNERT, Göran, NIES, Hartmut et HEDFORS, Jim. Speciation of ^{129}I and ^{127}I in Seawater and Implications for Sources and Transport Pathways in the North Sea. *Environmental Science & Technology*. septembre 2007. Vol. 41, n° 17, pp. 5993-5999. DOI 10.1021/es070575x.

137. ECOTECH. *HiVol 3000 High Volume Air Sampler*. février 2015. Manuel d'utilisation.

138. MOCHO, Victor Manuel. DSU/SERAC/LECEV/11-29 : *efficacite spectrale du filtre 3m, utilise pour la collecte des aerosols submicroniques dans le cadre de la refonte de l'observatoire permanent de la radioactivite (opera)*. 2011.

139. BUCHI. *SpeedDigester K-425 / K-436*. avril 2016. Manuel d'utilisation.

140. DECAMP, C. et HAPPEL, S. Utilization of a mixed-bed column for the removal of iodine from radioactive process waste solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1 novembre 2013. Vol. 298, n° 2, pp. 763-767. DOI 10.1007/s10967-013-2503-1. S

141. LLOPART-BABOT, Inés, VASILE, Mirela, DOBNEY, Andrew, BODEN, Sven, BRUGGEMAN, Michel, LEERMAKERS, Martine, QIAO, Jixin et WARWICK, Phil. On the determination of 36Cl and ^{129}I in solid materials from nuclear decommissioning activities. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. [en ligne]. 21 mai 2022. [Consulté le 31 mai 2022]. DOI 10.1007/s10967-022-08327-9.

142. CHANG, Feng-chih, CHAO, Jiunn-Hsing et TIEN, Neng-Chuan. Determination of ^{129}I activities and interference in low level radioactive waste by alkaline fusion coupled with ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1 mai 2022. Vol. 331, n° 5, pp. 2029-2036. DOI 10.1007/s10967-022-08252-x.

143. ZULAUF, Alexander, HAPPEL, Steffen, MOKILI, Marcel Bandombele, BOMBARD, Aude et JUNGCLAS, Hartmut. Characterization of an extraction chromatographic resin for the separation and determination of ^{36}Cl and ^{129}I. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. novembre 2010. Vol. 286, n° 2, pp. 539-546. DOI 10.1007/s10967-010-0772-5.

144. HAPPEL, Steffen, ZULAUF, Alexander, MOKILI, Marcel Bandombele et BOMBARD, Aude. Separation and Determination of Cl-36 and I-129 using CL Resin. [en ligne]. Denmark. 2 septembre 2013. Disponible à l'adresse: http://www.nks.org/download/RADIOANALYSIS2013/rw10bombard.pdf

145. JULSHAMN, Kaare, DAHL, Lisbeth et ECKHOFF, Karen. Determination of Iodine in Seafood by Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*. 1 novembre 2001. Vol. 84, n° 6, pp. 1976-1983. DOI 10.1093/jaoac/84.6.1976.

146. FARCET, Jean-Baptiste, KINDERMANN, Johanna, KARBIENER, Michael et KREIL, Thomas R. Development of a Triton X-100 replacement for effective virus inactivation in biotechnology processes. *Engineering Reports*. 2019. Vol. 1, n° 5, pp. e12078. DOI https://doi.org/10.1002/eng2.12078.

147. HOLUBOVÁ, Zuzana, MOOS, Martin et SOMMER, Lumír. Simultaneous determination of metal traces by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents. *Chemical Papers*. 1 octobre 2012. Vol. 66. DOI 10.2478/s11696-012-0185-8.

148. JOHNSON, Mary. Detergents: Triton X-100, Tween-20, and More. *Materials and Methods*. [en ligne]. 29 janvier 2022. [Consulté le 10 mai 2022]. Disponible à l'adresse: https://www.labome.com/method/Detergents-Triton-X-100-Tween-20-and-More.html

149. GROOT, de, M.T. *Electrochemistry of immobilized hemes and heme proteins*. . Phd Thesis 1 (Research TU/e / Graduation TU/e). Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2007.

150. JIANG, Chunyan, BRIK, Mikhail G., SRIVASTAVA, Alok M., LI, Lihua et PENG, Mingying. Significantly conquering moisture-induced luminescence quenching of red line-emitting phosphor $Rb_2SnF_6:Mn_4^+$ through $H_2C_2O_4$ triggered particle surface reduction for blue converted warm white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 3 janvier 2019. Vol. 7, n° 2, pp. 247-255. DOI 10.1039/C8TC05207G.

151. OVIEDO, Oscar Alejandro, REINAUDI, Luis, GARCIA, Silvana et LEIVA, Ezequiel Pedro Marcos. *Underpotential Deposition: From Fundamentals and Theory to Applications at the Nanoscale*. . Springer, 2015. ISBN 978-3-319-24394-8.

152. SHIMADA, Asako, SAKATANI, Keiichi, KAMEO, Yutaka et TAKAHASHI, Kuniaki. Determination of ^{129}I in the accumulated radioactive water and processed water of the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1 février 2015. Vol. 303, n° 2, pp. 1137-1140. DOI 10.1007/s10967-014-3428-z.

153. Livechart - Table of Nuclides - Nuclear structure and decay data. [en ligne]. [Consulté le 30 août 2022]. Disponible à l'adresse: https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html

154. TANNER, Scott D, BARANOV, Vladimir I et BANDURA, Dmitry R. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 13 septembre 2002. Vol. 57, n° 9, pp. 1361-1452. DOI 10.1016/S0584-8547(02)00069-1.

155. JENSEN, Berit Packert, GAMMELGAARD, Bente, HANSEN, Steen Honor et ANDERSEN, Jan Vanggaard. Comparison of direct injection nebulizer and desolvating microconcentric nebulizer for analysis of chlorine-, bromine- and iodine-containing compounds by reversed phase HPLC with ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003. Vol. 18, n° 8, pp. 891. DOI 10.1039/b304651f.

156. HE, Tao, XIE, Junyi, HU, Zhaochu, LIU, Ting, ZHANG, Wen, CHEN, Haihong, LIU, Yongsheng, ZONG, Keqing et LI, Ming. A Rapid Acid Digestion Technique for the Simultaneous Determination of Bromine and Iodine in Fifty-Three Chinese Soils and Sediments by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2018. Vol. 42, n° 3, pp. 309-318. DOI https://doi.org/10.1111/ggr.12212.

157. ISNARD, Hélène, NONELL, Anthony, MARIE, Mylène et CHARTIER, Frédéric. Accurate measurements of ^{129}I concentration by isotope dilution using MC-ICPMS for half-life determination. *Radiochimica Acta*. 28 février 2016. Vol. 104, n° 2, pp. 131-139. DOI 10.1515/ract-2015-2481.

158. ZHENG, Jian, TAKATA, Hyoe, TAGAMI, Keiko, AONO, Tatsuo, FUJITA, Kazuhiro et UCHIDA, Shigeo. Rapid determination of total iodine in Japanese coastal seawater using SF-ICP-MS. *Microchemical Journal*. 1 janvier 2012. Vol. 100, pp. 42-47. DOI 10.1016/j.microc.2011.08.007.

159. ZHENG, Jian, YAMADA, Masatoshi et YOSHIDA, Satoshi. Sensitive iodine speciation in seawater by multi-mode size-exclusion chromatography with sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011. Vol. 26, n° 9, pp. 1790-1795. DOI 10.1039/C0JA00270D.

Table des figures

Figure II- 1- Diagramme de prédominance des espèces iodées 11
Figure II- 2- Cycle biogéochimique simplifié de l'iode dans l'environnement 13
Figure II- 3- Schéma simplifié de la photochimie de l'iode atmosphérique 14
Figure II- 4- Schéma de désintégration de l'iode 129 (100 % β^-) Q^- : Energie de la réaction 17
Figure II- 5- Rejets liquides des usines de retraitement du combustible usé de Sellafield et La Hague. 19
Figure II- 6- Rejets gazeux des usines de retraitement du combustible usé de Sellafield et La Hague 19
Figure II- 7- Comparaison des dépôts en iode 129 et en iode 131 sur des échantillons de sols collectés autour de Fukushima 21
Figure II- 8- Cartographie des dépôts en iode 131 dans un rayon de 80 km autour de la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi 22
Figure II- 9- Illustration du cycle physico-chimique de l'iode autour d'une usine de retraitement du combustible usé 23
Figure II- 10- Préleveur atmosphérique pour gaz et aérosols 27
Figure II- 11- Système de prélèvement atmosphérique pour la spéciation de l'iode 27
Figure II- 12- Réaction SN2 du TEDA avec l'iodure de méthyl 28
Figure II- 13- Flasque de combustion 30
Figure II- 14- Système de minéralisation acide en système fermé composé d'un ballon tricol dans un chauffe ballon, une ampoule pour introduire l'acide, deux réfrigérants, un récupérateur et des barboteurs permettant de piéger l'iode 31
Figure II- 15- Récipient pour système de combustion induite par micro-onde 32
Figure II- 16 Fonctionnement du pyrolyser 34
Figure II- 17- Chromatogramme réalisé avec la colonne Hamilton PRP-X100 36
Figure II- 18- Couplage chromatographie liquide - ICP-MS 37
Figure II- 19- Différentes étapes de l'extraction en phase solide 38
Figure II- 20– Composants de l'ICP-MS triple quadripolaire 43
Figure II- 21- Présentation des modes on-mass et mass-shift en MS/MS 50

Figure III- 1- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements d'aérosols réalisés entre mars 2017 et février 2022 56
Figure III- 2- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements de gaz réalisés entre novembre 2016 et mai 2022 56
Figure III- 3- Mesure par spectrométrie gamma de ^{129}I dans des prélèvements d'eau de mer réalisés entre décembre 2016 et juillet 2020 57

Figure IV- 1- Localisation de la Plateforme technique IRSN La Hague (PTILH)..... 64
Figure IV- 2- Schéma de fonctionnement d'un HVS..... 65
Figure IV- 3- Emplacement du filtre du HVS..... 66
Figure IV- 4- Rendement de collecte moyen du médium filtrant 3M™ en fonction du débit de filtration..... 67
Figure IV- 5- Préleveur automatique avec colonne de prélèvement destinée au piégeage de l'iode gazeux..... 68
Figure IV- 6- Principe de fonctionnement du Speed-Digester K-425..... 71
Figure IV- 7- Illustration de deux rampes commercialisées par BÜCHI®. 1 : Rampe 5 positions pour tubes de 500 mL. 2 : Rampe 6 positions pour tubes de 300 mL avec entonnoirs..... 72
Figure IV- 8- Illustration du fonctionnement du Scrubber-414..... 72
Figure IV- 9- Schéma de la séparation de Cl et I développé par Zulauf et al. 73
Figure IV- 10- Photographie de l'ICP-MS Agilent 8900 utilisé pendant cette thèse 76
Figure IV- 11- Schéma de fonctionnement d'un Apex Ω..... 78
Figure IV- 12 - Géométries utilisées pour conditionner les échantillons afin de les mesurer par spectrométrie gamma..... 81
Figure IV- 13- Photographie des "Bli" présents au LMN 82
Figure IV- 14- Schéma d'un détecteur "puit" 82

Figure V- 1- Préleveurs automatiques installés sur la PTILH..... 86
Figure V- 2- Colonne de prélèvement fabriquée en PVC et superposition de cartouches dans la colonne..... 86
Figure V- 3- Cartouche utilisée pour le prélèvement de l'iode gazeux..... 87
Figure V- 4- Schéma du montage réalisé pendant la thèse pour le prélèvement de l'iode atmosphérique sous forme particulaire et gazeuse..... 87
Figure V- 5- Déclencheur permettant de piloter les deux HVS en fonction du bruit de fond en ^{85}Kr..... 88
Figure V- 6- Comparaison de la teneur en iode stable dans différents charbons. Les incertitudes correspondent aux RSD..... 90
Figure V- 7- Colonne de prélèvement de l'iode gazeux inorganique et organique 91
Figure V- 8- Schéma représentant le Speed-Digester K-425 modifié pour les besoins de cette thèse..... 91
Figure V- 9 - Comparaison du rendement d'extraction avec de l'acide nitrique uniquement ou un mélange d'acides. Les incertitudes ont été calculées à k=2..... 92
Figure V- 10- Diagramme de Pareto des effets normalisés pour les rendements d'extraction de l'iode par minéralisation acide..... 96
Figure V- 11- Graphique de contour des rendements d'extraction de l'iode par minéralisation acide..... 97
Figure V- 12- Variation de la sensibilité en fonction de la concentration en Na_2S. Les incertitudes sont les RSD pour la sensibilité en direct et après passage sur colonne. Elles ont été déterminées à k = 2 pour le rendement. 99

Figure V- 13- Signal après purification en fonction du volume de fin de fixation. Les barres d'erreur correspondent aux RSD 101
Figure V- 14- Capacité de la résine CL. Les incertitudes ont été calculées à k = 2. 102
Figure V- 15- Etude du comportement des ions IO_3^- sur la résine CL. Les incertitudes ont été calculées à k = 2 103
Figure V- 16- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de Na_2CO_3 104
Figure V- 17- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL dans l'eau 104
Figure V- 18 - Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de NH_4SCN 105
Figure V- 19- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de NaOH 105
Figure V- 20- Coefficients de distribution des interférents de l'iode 129 sur la résine CL en fonction de la concentration de Na_2S 106
Figure V- 21- Variation du rendement chimique en fonction du milieu du barboteur utilisé pour le piégeage de l'iode dans l'étape de minéralisation acide. Les incertitudes ont été calculées à k = 2 107
Figure V- 22- Rendements calculés dans le barboteur après l'étape d'extraction et dans les fractions de percolation et d'élution lors de l'étape de purification. Les incertitudes ont été calculées à k=2 108
Figure V- 23- Variation de la sensibilité en fonction du milieu de mesure pour 100 µg.L^{-1} de ^{127}I. Les incertitudes correspondent aux RSD. 109
Figure V- 24- Etude du signal résiduel après l'introduction de 100 µg.L^{-1} d'iode dans trois milieux différents : NH_4OH, NaOH et HNO_3 110
Figure V- 25- Variation du signal pour 100 µg.L^{-1} d'iode à différents pH. Les barres d'erreur correspondent au RSD. 111
Figure V- 26- Comparaison de la sensibilité lors de l'ajout de tensioactif à une solution de 100 µg .L^{-1} d'iode stable dans un milieu NH_4OH 0,1 %. Les barres d'erreurs correspondent aux RSD. 112
Figure V- 27- Variation de la sensibilité avant et après passage sur résine lors de l'ajout de différentes quantités de Tween® 20. Les barres d'erreurs correspondent aux RSD 113
Figure V- 28- Evolution du signal au m/z 127 lors des rinçages successifs au NH_4OH 0,1 % suite à l'introduction de réducteurs dans des solutions de 100 µg.L^{-1} de NaI 114
Figure V- 29- Comparaison du signal au m/z 127 lors de l'introduction de 100 µg.L^{-1} d'iode dans du TMAH et le milieu développé dans cette étude 115
Figure V- 30- Signal au m/z 129 lors de la mesure de blancs dans 3 milieux différents. Les incertitudes correspondent aux RSD 115
Figure V- 31– a) Elimination du $^{129}Xe^+$ par transfert de charge en mode on-mass. b) Détermination de l'iode 129 en mode mass-shift en oxydant l'iode 117
Figure V- 32 - Affinité O-atome pour plusieurs gaz [153] 117

Figure V- 33- Intensité du signal au m/z 127 en on-mass avec O_2 et au m/z 143 en mass-shift en fonction du débit des gaz O_2, N_2O et CO_2 pour 100 µg.L^{-1} d'iode stable dans du MO. Les barres d'erreurs représentent 10 % du signal 118
Figure V- 34- Limites de détection en ^{129}I obtenues avec différents gaz et modes dans du MO avec un nébuliseur en PFA 119
Figure V- 35- Influence des interférences dues au taux d'hydrure au m/z 145 en mode mass-shift 120
Figure V- 36- Comportement des interférents pour Q1 -> m/z 129 et Q2 -> m/z 145 avec de l'oxygène dans la cellule de collision/réaction en mode mass-shift 121
Figure V- 37- Comparaison de la stabilité du signal pour un temps d'ingration de 0,1 s et de 1 s. Les barres d'erreurs correspondent au RSD (%) 122
Figure V- 38- Evolution de la sensibilité en fonction de l'accélération axiale 123
Figure V- 39- Etude du signal au m/z 143 et 145 lors de la variation du paramètre "discrimination énergétique" 124
Figure V- 40- Quantification de ^{127}I dans des échantillons synthétiques dans du milieu optimal. Les barres d'erreurs correspondent au RSD. 125
Figure V- 41- Détermination du rapport isotopique en mode mass-shift 127
Figure V- 42- Stratégie de traitement des échantillons environnementaux 129
Figure V- 43- Sacs contenant les différentes couches de charbon 134
Figure V- 44- Répartition de l'iode 129 sous forme d'aérosol, de gaz inorganique et de gaz organique lorsque l'iode 129 provient principalement de l'usine Orano La Hague. 139
Figure V- 45- Répartition de l'iode 129 prélevé sous forme d'aérosol, de gaz inorganique et de gaz organique lorsque l'iode 129 provient principalement de l'environnement marin 140
Figure V- 46-Répartition en iode gazeux inorganique et particulaire sur la PTILH lors des différentes périodes de prélèvements. 141

Liste des tableaux

Tableau II- 1- Caractéristiques Physico-Chimiques de l'iode 10
Tableau II- 2- Concentration en iode dans différents échantillons biologiques et environnementaux 12
Tableau II- 3- Principaux isotopes de l'iode ^{23} – h : heures, j = jours, ans = années – EC : Capture électronique, β^+ : émission positron, β^- émission bêta 16
Tableau II- 4 - Emissions de l'iode 129 17
Tableau II- 5- Rejets annuels en iode radioactif par les usines de Sellafield et Orano La Hague (GBq) 19
Tableau II- 6- Quantité d'iode radioactif rejetée dans l'atmosphère lors des accidents de Tchernobyl et Fukushima 21
Tableau II- 7- Présentation de quelques colonnes chromatographiques pour l'extraction de l'iode 37
Tableau II- 8- Techniques de mesure de ^{129}I et ^{129}I/^{127}I et limites de détections associées 39
Tableau II- 9 - Interférents de l'iode 129 et de l'iode 127 lors de la mesure par ICP-MS ... 48
Tableau II- 10- Comparaison des limites de détection en ^{129}I et ^{129}I/^{127}I par ICP-MS de plusieurs études 52

Tableau IV- 1 - Activités des principaux rejets gazeux de l'usine ORANO La Hague 63
Tableau IV- 2 - Présentation des charbons utilisés dans la thèse 68
Tableau IV- 3- Réactifs d'iode stable utilisés lors de ce travail de thèse 69
Tableau IV- 4- Sources utilisées dans ce travail de thèse 69
Tableau IV- 5 - Acides utilisés pour la minéralisation acide 70
Tableau IV- 6 - Facteur de décontamination de différents éléments dans les fractions NH_4SCN et Na_2S 75
Tableau IV- 7 - Réactifs utilisés pour la purification de l'échantillon dans cette étude 75
Tableau IV- 8 - Réactifs utilisés pour la mesure de l'échantillon dans cette étude 77
Tableau IV- 9 - Conditions opératoires de l'ICP-MS/MS 79
Tableau IV- 10 -Présentation des m/z mesurés dans cette thèse par ICP-MS 79

Tableau V- 1- Facteurs étudiés pour le plan d'expérience 93
Tableau V- 2- Expériences réalisées pour la détermination des paramètres optimaux pour la minéralisation des échantillons 95
Tableau V- 3- Paramètres sélectionnés pour l'extraction de l'iode par minéralisation acide 97
Tableau V- 4- Débits sélectionnés pour la purification de l'échantillon avec la résine CL 100
Tableau V- 5- Quantification de l'iode 129 dans des échantillons synthétiques 126
Tableau V- 6- Echantillons d'eaux de rivière dopés en ^{129}I 130
Tableau V- 7- Echantillons d'eau de mer dopés en ^{129I} puis purifiés par résine CL avant une mesure par ICP-MS/MS 131

Tableau V- 8 - Comparaison des mesures de ^{129}I dans les filtres par spectrométrie gamma et ICP-MS/MS 132
Tableau V- 9- Comparaison des mesures de ^{129}I dans les charbons par spectrométrie gamma et ICP-MS/MS 132
Tableau V- 10- Périodes de prélèvement de l'étude environnementale de ce travail de thèse 133
Tableau V- 11– Mesures par spectrométrie gamma des prélèvements environnementaux réalisés pendant ce travail de thèse 135

Annexes

Annexe 1 : Résultats de mesure en spectrométrie gamma du filtre vierge

IRSN/PSE-Env/SRTE/LRC-0cteville

Traitement du spectre 40000-1.SPE

Chemin d'accès:	D:\gamma2021\21G26
Détecteur:	6
Temps actif:	500000.00 s
Temps réel:	500017.15 s
Temps mort:	0.00 %
Taux de comptage:	0.408 cps
Date d'origine:	29/10/2021 12:00:00
Age de la source:	60.90 jours
Date d'acquisition:	29/12/2021 09:37:20
Quantité échantillon:	1.000 kg
Date de calibration:	04/11/2021 08:32:49
Table d´isotopes:	LMRE_I125_SE75_XBARIUM.ISO du 23/01/2020 14:34:49
Courbe d´efficacité:	4cosm13_17ml.EFF du 13/08/2015 10:09:12
Fichier bruit de fond:	6bdf1511.NUL du 01/02/2017 09:38:06
Méthode de calcul des LD:	GTN5
Décroissance:	10 périodes max.
Résolution:	0.70 keV - 3.70 keV
Paramètres recherche de pics:	3.00 / 3.00
Commentaire:	blanc HiVol (filtre+ support filtre) 29/10/2021
Date de traitement:	02/08/2022 13:56:47
Traitement:	Version 8.00.4008 - GE/Déconvolution (2.00*SIGMA)

Edition des activités et des limites de détection

N°	Isotope	Activ (mBq/kg)	Incert. (%)	Incert. (mBq/kg)	SD (mBq/kg)	LD (mBq/kg)
1	BE-7				2.558E+01	5.115E+01
2	K-40				3.477E+01	6.953E+01
3	MN-54				1.998E+00	3.996E+00
4	CO-57				7.612E-01	1.522E+00
5	CO-58				3.155E+00	6.309E+00
6	CO-60				2.500E+00	5.000E+00
7	ZN-65				5.403E+00	

1.081E+01					
8	GE-71M				1.463E+00
2.926E+00					
9	GE-73M				1.390E+00
2.780E+00					
10	GE-75M				1.217E+00
2.434E+00					
11	SE-75				1.518E+00
3.036E+00					
12	KR-85				3.366E+02
6.732E+02					
13	SR-85				2.896E+00
5.793E+00					
14	ZR-95				5.347E+00
1.069E+01					
15	NB-95				5.855E+00
1.171E+01					
16	RU-103				3.991E+00
7.982E+00					
17	RH-106				1.448E+01
2.896E+01					
18	AG-108M				1.603E+00
3.206E+00					
19	AG-110M				1.603E+00
3.207E+00					
20	SB-124				3.106E+00
6.212E+00					
21	SB-125				3.486E+00
6.973E+00					
22	I-125				2.978E+00
5.956E+00					
23	I-129				2.564E+00
5.128E+00					
24	I-131				2.888E+02
5.775E+02					
25	CS-134				1.564E+00
3.128E+00					
26	CS-137				1.719E+00
3.438E+00					
27	BA-140				1.482E+02
2.964E+02					
28	LA-140				6.031E+11
1.206E+12					
29	CE-141				5.178E+00
1.036E+01					
30	CE-144				6.351E+00
1.270E+01					
31	EU-154				1.357E+00
2.713E+00					
32	EU-155				2.338E+00
4.677E+00					
33	TL-208				1.563E+00
3.127E+00					
34	TL-210				1.743E+00

3.486E+00						
35	PB-210				2.817E+01	
5.634E+01						
36	PB-211				5.209E+01	
1.042E+02						
37	PB-212	2.797E+00	51.9	1.451E+00	1.778E+00	
3.556E+00						
38	PB-214				4.355E+00	
8.710E+00						
39	BI-212				2.157E+01	
4.314E+01						
40	BI-214				5.870E+00	
1.174E+01						
41	RN-219				1.551E+01	
3.102E+01						
42	RA-223				1.235E+01	
2.470E+01						
43	RA-224				1.922E+01	
3.844E+01						
44	RA-226				3.207E+01	
6.413E+01						
45	AC-228				6.873E+00	
1.375E+01						
46	TH-227				7.232E+00	
1.446E+01						
47	TH-228				3.059E+02	
6.118E+02						
48	TH-230				2.495E+02	
4.990E+02						
49	TH-231				7.548E+01	
1.510E+02						
50	TH-232				5.309E+02	
1.062E+03						
51	TH-234				2.756E+01	
5.511E+01						
52	PA-231				4.013E+01	
8.026E+01						
53	PA-234M				1.801E+02	
3.603E+02						
54	U-234				9.396E+02	
1.879E+03						
55	U-235				1.849E+00	
3.698E+00						
56	U-237				3.500E+00	
7.000E+00						
57	U-238				1.514E+03	
3.028E+03						
58	AM-241				2.822E+00	
5.645E+00						
59	E-0				4.257E+02	
8.513E+02						
	SOMME	2.797E+00	51.9	1.451E+00		

|

+---+---------+-------------+------------+--------------+--------------+------
---------+

Edition intervalle de confiance et meilleur estimatif

+---+---------+-----------------------+-----------------------+------------+---
---------+

|N° | Isotope | Meilleur estimatif |Intervalle de confiance| SD |
LD |

| | | (mBq/kg) | (mBq/kg) | (mBq/kg) |
|

+---+---------+-----------------------+-----------------------+------------+---
---------+

| 1|BE-7 | | | 2.558E+01 |
5.115E+01 |

| 2|K-40 | 1.634E+01 ± 1.223E+01 | 6.550E-01 - 4.549E+01 | 3.477E+01 |
6.953E+01 |

| 3|MN-54 | | | 1.998E+00 |
3.996E+00 |

| 4|CO-57 | | | 7.612E-01 |
1.522E+00 |

| 5|CO-58 | | | 3.155E+00 |
6.309E+00 |

| 6|CO-60 | | | 2.500E+00 |
5.000E+00 |

| 7|ZN-65 | | | 5.403E+00 |
1.081E+01 |

| 8|GE-71M | 8.771E-01 ± 6.069E-01 | 4.202E-02 - 2.274E+00 | 1.463E+00 |
2.926E+00 |

| 9|GE-73M | | | 1.390E+00 |
2.780E+00 |

| 10|GE-75M | | | 1.217E+00 |
2.434E+00 |

| 11|SE-75 | | | 1.518E+00 |
3.036E+00 |

| 12|KR-85 | | | 3.366E+02 |
6.732E+02 |

| 13|SR-85 | | | 2.896E+00 |
5.793E+00 |

| 14|ZR-95 | | | 5.347E+00 |
1.069E+01 |

| 15|NB-95 | | | 5.855E+00 |
1.171E+01 |

| 16|RU-103 | | | 3.991E+00 |
7.982E+00 |

| 17|RH-106 | | | 1.448E+01 |
2.896E+01 |

| 18|AG-108M | | | 1.603E+00 |
3.206E+00 |

| 19|AG-110M | | | 1.603E+00 |
3.207E+00 |

| 20|SB-124 | | | 3.106E+00 |
6.212E+00 |

| 21|SB-125 | | | 3.486E+00 |

6.973E+00				
22	I-125			2.978E+00
5.956E+00				
23	I-129			2.564E+00
5.128E+00				
24	I-131			2.888E+02
5.775E+02				
25	CS-134			1.564E+00
3.128E+00				
26	CS-137			1.719E+00
3.438E+00				
27	BA-140			1.482E+02
2.964E+02				
28	LA-140			6.031E+11
1.206E+12				
29	CE-141			5.178E+00
1.036E+01				
30	CE-144			6.351E+00
1.270E+01				
31	EU-154			1.357E+00
2.713E+00				
32	EU-155			2.338E+00
4.677E+00				
33	TL-208			1.563E+00
3.127E+00				
34	TL-210			1.743E+00
3.486E+00				
35	PB-210	1.701E+01 ± 1.009E+01	1.229E+00 - 3.891E+01	2.817E+01
5.634E+01				
36	PB-211			5.209E+01
1.042E+02				
37	PB-212	2.797E+00 ± 7.251E-01	1.376E+00 - 4.219E+00	1.778E+00
3.556E+00				
38	PB-214			4.355E+00
8.710E+00				
39	BI-212			2.157E+01
4.314E+01				
40	BI-214			5.870E+00
1.174E+01				
41	RN-219			1.551E+01
3.102E+01				
42	RA-223			1.235E+01
2.470E+01				
43	RA-224			1.922E+01
3.844E+01				
44	RA-226			3.207E+01
6.413E+01				
45	AC-228			6.873E+00
1.375E+01				
46	TH-227			7.232E+00
1.446E+01				
47	TH-228			3.059E+02
6.118E+02				
48	TH-230			2.495E+02

4.990E+02					
49	TH-231			7.548E+01	
1.510E+02					
50	TH-232			5.309E+02	
1.062E+03					
51	TH-234			2.756E+01	
5.511E+01					
52	PA-231			4.013E+01	
8.026E+01					
53	PA-234M			1.801E+02	
3.603E+02					
54	U-234			9.396E+02	
1.879E+03					
55	U-235			1.849E+00	
3.698E+00					
56	U-237			3.500E+00	
7.000E+00					
57	U-238			1.514E+03	
3.028E+03					
58	AM-241			2.822E+00	
5.645E+00					
59	E-0			4.257E+02	
8.513E+02					

Annexe 2 : Certificat de la source E565 d'iode 129

E 565

IRSN
INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

PSE-ENV/SAME/LEI

Destinataire : **IRSN/PSE-ENV/SAME/LEI**

FICHE INTERNE D'ACCOMPAGNEMENT D'UN ETALON DE TRAVAIL

Référence de la source : **L42339**

Radionucléide	: **I-129**	Type	: **SG500**
Activité ajoutée	: **2,02 ± 0,12 kBq avec k = 2**		
Date de référence	: **29/06/2012**	Heure de référence : **12h U.T.C.**	
Période	: **16,1 ± 0,7 10^{+06} années avec k=1**	**réf: note technique LIST/LNHB/2014/18**	
Géométrie	: **SG500 contenant 500 ml d'eau échangée + 50 µg/g de NaI + 50 µg/g de $Na_2S_2O_3$ (masse totale : 500 ± 12 g avec k = 2)**		
Préparation le	: **25/01/2021**	A partir de : **µB 1 n° 2755**	
Masse déposée	: **4,66E-02 g**		

Impuretés à la date du : 29/06/2012

Néant

Descendants à la date du : 29/06/2012

Néant

Date : **25/01/2021** Signature :

SAME-VES/ETL/FRM-07 (indice 7 du 29/03/2019)

Annexe 3 : Certificat de la source E624 d'iode 129

E 624

IRSN
INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

PSE-ENV/SAME/LEI

Destinataire : **IRSN/PSE-ENV/SAME/LERCA**

FICHE INTERNE D'ACCOMPAGNEMENT D'UN ETALON DE TRAVAIL

Référence de la source : **L42821**

Radionucléide	: **I-129**	Type	: **Recharge**
Activité ajoutée	: **248 ± 17 Bq avec k = 2**		
Date de référence	: **13/04/2007**	Heure de référence	: **12h U.T.C.**
Période	: **16,1 ± 0,7 10^{+06} années avec k=1**	**réf: note technique LIST/LNHB/2014/18**	
Géométrie	: **Eau échangée + 50 µg/g de NaI + 50 µg/g de Na2S2O3 dans un flacon en polyéthylène de 20 mL (masse totale : 9,99 ± 0,12 g avec k = 2)**		
Préparation le	: **21/01/2022**	A partir de	: **µB 6 n° 2541**
Masse déposée	: **2,48E-01 g**		

Impuretés à la date du : 13/04/2007

Néant

Descendants à la date du : 13/04/2007

Néant

Date : **21/01/2022** Signature :

SAME-VES/ETL/FRM-07 (indice 7 du 29/03/2019)

Annexe 4 : Certificat de la source E646 d'iode 131

E 646

IRSN
INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

PSE-ENV/SAME/LEI

Destinataire : **IRSN/PSE-ENV/SAME/LERCA**

FICHE INTERNE D'ACCOMPAGNEMENT D'UNE RECHARGE RADIOACTIVE

Référence de la source : **R17464**

Radionucléide	:	I-131	Type	: **Recharge**
Activité ajoutée	:	636 ± 13 kBq avec k = 2		
Date de référence	:	27/04/2022	Heure de référence :	**12h U.T.C.**
Période	:	**8,0233 ± 0,0019 jours avec k=1**	**réf: note technique LIST/LNHB/2014/18**	
Géométrie *	:	**NH4OH 0.1 % dans un flacon en polyéthylène de 20 mL (masse totale : 4,997 ± 0,060 g avec k = 2)**		
Préparation le	:	**14/06/2022**	A partir de :	**µB 1 n° 3030**
Masse déposée	:	**7,96E-01 g**		

Impuretés à la date du : 27/04/2022

Néant

Descendants à la date du : 27/04/2022

Néant

* renseignements figurant sur la demande de fourniture et repris à titre indicatif.

Date : **14/06/2022** Signature :

Eric CALE
Responsable du Laboratoire
des Etalons et des Intercomparaisons

SAME-VES/ETL/FRM-07 (indice 7 du 29/03/2019)

Annexe 5 : Résultat de mesure en spectrométrie gamma du charbon ultrapur

ITECH INSTRUMENTS

********** InterWinner 7.0 **********
****

Traitement du spectre CHARBON VWR LMN.SPE

Chemin d'accès:	C:\InterWinner
Détecteur:	6
Temps actif:	138:53:20.00 s
Temps réel:	138:53:40.00 s
Temps mort:	0.00 %
Taux de comptage:	0.783 cps
Date d'acquisition:	08/12/2021 17:09:24
Quantité échantillon:	1.000 kg
Date de calibration:	15/12/2021 10:31:39
Table d'isotopes:	NATURELS.ISO du 21/08/2017 14:12:04
Courbe d'efficacité:	--------
Méthode de calcul des LD:	ISO11929 5%
Décroissance:	10 périodes max.
Résolution:	0.70 keV - 4.00 keV
Paramètres recherche de pics:	3.00 / 3.00
Commentaire:	blanc charbon VWR masse 31,21gr 29/10/2021
Date de traitement:	22/06/2022 09:40:14
Traitement:	Version 7.00.3056 - GE/Déconvolution (2.00*SIGMA)

Edition par énergies (isotopes dans la fenêtre)

N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE	
1	22.72	*	*	5451	891.4	25.76	100.000		
2	23.51	*	*	5188	715.4	35.14	100.000		
3	24.43	*	*	4741	398.8	54.17	100.000		
4	25.40	*	*	5108	894.9	21.52	100.000		
5	26.87	*	*	4773	734.0	22.95	100.000	PA-231	
6	39.61	1.00	*	2669	291.5	48.73	100.000		
7	46.43	0.72	*	5607	698.9	29.34	100.000	PB-210	
8	49.72	0.91	*	2316	211.5	62.87	100.000	TH-227	
9	52.21	*	*	2325	201.5	60.37	100.000		
10	53.23	0.88	2.29	3113	976.7	14.78	100.000		
11	63.19	0.72	1.59	5190	2720.7	6.90	100.000	TH-234	
12	65.40	*	*	2974	514.2	26.93	100.000		
13	66.38	0.94	2.24	3963	1511.2	10.61	100.000		
14	72.70	0.71	1.07	2171	285.2	38.72	100.000		
15	74.73	0.77	1.46	6351	4718.0	3.85	100.000		
16	77.00	0.78	1.49	8936	7649.0	2.88	100.000		
17	79.35	0.78	1.68	1377	343.5	25.46	100.000		
18	81.02	0.78	*	1249	379.0	21.87	100.000		
19	83.95	1.26	2.21	2175	1106.3	9.79	100.000		
20	87.14	1.13	2.17	3991	2931.9	4.96	100.000		
21	89.79	0.92	*	2644	1596.1	7.51	100.000		
22	92.59	1.13	2.07	4720	3687.9	4.32	100.000	TH-234	
23	94.38	*	3.83	1279	253.2	34.72	100.000		
24	98.19	0.64	1.51	857	184.5	40.43	100.000		
25	99.60	1.03	*	830	162.8	44.40	100.000		
26	105.57	*	*	1021	181.2	47.62	100.000		
27	109.02	*	*	684	107.3	66.20	100.000		
28	128.98	1.15	*	1250	240.5	39.53	100.000		
29	139.80	0.87	1.60	2426	1282.1	9.32	100.000		
30	143.80	0.87	*	1254	278.5	33.91	100.000	U-235	RA-223
31	154.17	1.04	*	1323	286.8	33.88	100.000	RA-223	
32	159.22	1.06	1.87	2267	1055.9	11.17	100.000		
33	163.03	1.75	*	1247	265.2	35.60	100.000	U-235	
34	175.01	0.86	1.71	1189	234.7	39.45	100.000		
35	185.96	1.16	1.97	4089	2719.4	5.43	100.000	U-235	RA-226
36	198.37	1.08	1.84	2702	1382.6	9.17	100.000		
37	202.79	0.88	*	1711	293.1	38.17	100.000		
38	209.27	0.92	1.66	1352	287.6	34.19	100.000	AC-228	
39	236.06	*	*	738	132.5	49.72	100.000	TH-227	
40	238.67	1.07	1.97	5566	4974.5	3.15	100.000	PB-212	
41	240.99	2.12	5.77	951	370.6	24.80	100.000		
42	242.00	1.19	2.60	2607	2032.0	6.23	100.000	PB-214	
43	253.16	0.96	1.68	756	170.0	43.10	100.000		

Edition par énergies (isotopes dans la fenêtre)

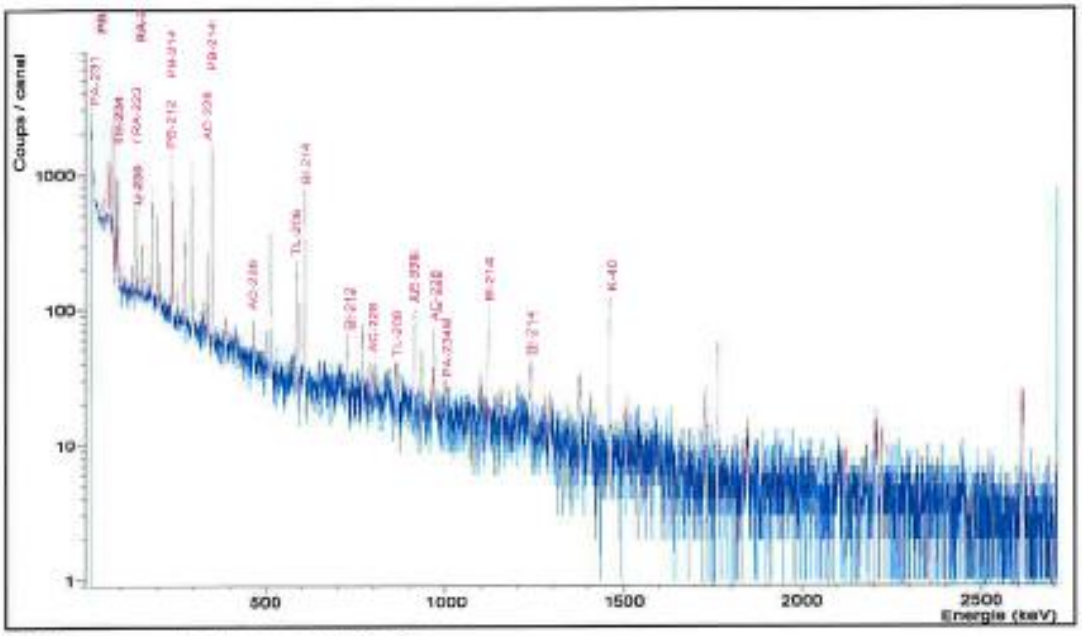
N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE
44	270.19	1.60	2.67	1354	376.5	25.65	100.000	RA-223 AC-228
45	278.17	1.16	2.48	2128	1271.5	8.59	100.000	
46	295.27	1.18	2.15	4985	4492.8	3.82	100.000	PB-214
47	300.10	1.24	2.25	795	273.7	24.82	100.000	TH-227 PA-231 PB-212
48	325.86	0.97	1.40	682	125.2	50.47	100.000	
49	328.07	0.93	*	705	154.0	41.95	100.000	
50	338.40	1.33	2.15	1494	789.6	11.88	100.000	AC-228
51	343.79	1.33	*	903	266.9	29.40	100.000	
52	351.99	1.32	2.33	8208	7144.8	2.70	100.000	PB-214
53	385.71	0.70	*	723	178.7	37.93	100.000	
54	388.62	1.21	1.73	674	138.7	47.47	100.000	
55	409.29	0.80	*	259	44.7	97.26	100.000	
56	463.25	1.02	*	1095	297.6	29.24	100.000	AC-228
57	500.03	1.37	2.45	486	140.6	41.01	100.000	
58	510.88	2.59	*	3926	2960.5	4.72	100.000	
59	579.83	1.36	*	420	133.6	37.57	100.000	
60	583.25	1.53	3.23	1437	1140.7	7.70	100.000	TL-208
61	595.98	1.83	3.27	909	507.7	14.26	100.000	
62	609.33	1.95	3.33	5129	4615.1	3.26	100.000	BI-214
63	727.39	1.65	4.39	658	317.4	19.91	100.000	BI-212
64	768.16	2.55	3.15	721	324.2	20.62	100.000	
65	786.18	1.99	*	345	135.4	34.77	100.000	
66	794.92	1.45	2.46	299	71.0	64.62	100.000	AC-228
67	806.24	*	*	281	75.7	58.27	100.000	
68	860.62	2.10	*	347	146.1	32.05	100.000	TL-208
69	867.78	1.32	2.82	329	109.6	42.75	100.000	
70	911.22	2.70	4.28	1094	823.2	8.97	100.000	AC-228
71	933.82	1.88	*	485	213.7	25.73	100.000	
72	964.52	1.44	3.75	413	105.6	49.89	100.000	
73	969.13	2.48	4.02	718	447.1	16.26	100.000	AC-228
74	1000.82	*	*	262	88.2	47.33	100.000	PA-234M
75	1097.20	0.80	*	305	95.4	47.57	100.000	
76	1120.32	2.90	4.96	1143	775.1	10.03	100.000	BI-214
77	1154.98	1.78	3.22	295	94.1	47.32	100.000	
78	1238.21	2.81	*	536	337.5	16.06	100.000	BI-214
79	1281.56	0.68	*	195	49.8	74.12	100.000	
80	1293.19	0.58	2.11	166	35.1	98.17	100.000	
81	1378.53	1.36	*	352	176.4	26.04	100.000	
82	1407.87	1.26	*	221	95.9	38.79	100.000	
83	1460.80	4.05	6.45	1592	1380.0	6.16	100.000	K-40
84	1509.14	0.44	2.02	254	79.4	52.18	100.000	
85	1728.98	1.07	3.11	275	100.5	42.19	100.000	
86	1763.07	4.85	7.01	408	315.4	18.15	100.000	
87	1765.34	4.38	6.79	465	371.6	16.05	100.000	
88	1847.64	0.59	2.23	213	95.2	38.20	100.000	
89	2118.28	1.76	*	121	68.9	38.20	100.000	
90	2201.93	0.84	7.12	148	71.6	46.92	100.000	
91	2205.29	0.87	7.12	166	86.2	40.55	100.000	
92	2222.99	4.19	5.82	212	95.4	37.99	100.000	
93	2612.00	0.71	2.52	215	108.9	39.43	100.000	
94	2615.49	1.87	5.77	265	184.5	24.13	100.000	

Edition par énergies (isotopes confirmés)

N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE
1	22.72	*	*	5451	891.4	25.76	100.000	
2	23.51	*	*	5188	715.4	35.14	100.000	
3	24.43	*	*	4741	398.8	54.17	100.000	
4	25.40	*	*	5108	894.9	21.52	100.000	
5	26.87	*	*	4773	734.0	22.95	100.000	PA-231
6	39.61	1.00	*	2669	291.5	48.73	100.000	
7	46.43	0.72	*	5607	698.9	29.34	100.000	PB-210
8	49.72	0.91	*	2316	211.5	62.87	100.000	
9	52.21	*	*	2325	201.5	60.37	100.000	
10	53.23	0.88	2.29	3113	976.7	14.78	100.000	
11	63.19	0.72	1.59	5190	2720.7	6.90	100.000	TH-234
12	65.40	*	*	2974	514.2	26.93	100.000	
13	66.38	0.94	2.24	3963	1511.2	10.61	100.000	
14	72.70	0.71	1.07	2171	285.2	38.72	100.000	
15	74.73	0.77	1.46	6351	4718.0	3.85	100.000	
16	77.00	0.78	1.49	8936	7649.0	2.88	100.000	
17	79.35	0.78	1.68	1377	343.5	25.46	100.000	
18	81.02	0.78	*	1249	379.0	21.87	100.000	
19	83.95	1.26	2.21	2175	1106.3	9.79	100.000	
20	87.14	1.13	2.17	3991	2931.9	4.96	100.000	
21	89.79	0.92	*	2644	1596.1	7.51	100.000	
22	92.59	1.13	2.07	4720	3687.9	4.32	100.000	TH-234
23	94.38	*	3.83	1279	253.2	34.72	100.000	
24	98.19	0.64	1.51	857	184.5	40.43	100.000	
25	99.60	1.03	*	830	162.8	44.40	100.000	
26	105.57	*	*	1021	181.2	47.62	100.000	

Edition par énergies (isotopes confirmés)

N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE	
27	109.02	*	*	684	107.3	66.20	100.000		
28	128.98	1.15	*	1250	240.5	39.53	100.000		
29	139.80	0.87	1.60	2426	1282.1	9.32	100.000		
30	143.80	0.87	*	1254	278.5	33.91	100.000	U-235	RA-223
31	154.17	1.04	*	1323	286.8	33.88	100.000	RA-223	
32	159.22	1.06	1.87	2267	1055.9	11.17	100.000		
33	163.03	1.75	*	1247	265.2	35.60	100.000	U-235	
34	175.01	0.86	1.71	1189	234.7	39.45	100.000		
35	185.96	1.16	1.97	4089	2719.4	5.43	100.000	U-235	RA-226
36	198.37	1.08	1.84	2702	1382.6	9.17	100.000		
37	202.79	0.88	*	1711	293.1	38.17	100.000		
38	209.27	0.92	1.66	1352	287.6	34.19	100.000	AC-228	
39	236.06	*	*	738	132.5	49.72	100.000		
40	238.67	1.07	1.97	5566	4974.5	3.15	100.000	PB-212	
41	240.99	2.12	5.77	951	370.8	24.80	100.000		
42	242.00	1.19	2.60	2607	2032.0	6.23	100.000	PB-214	
43	253.16	0.96	1.68	756	170.0	43.10	100.000		
44	270.19	1.60	2.67	1354	376.5	25.65	100.000	RA-223	AC-228
45	278.17	1.16	2.48	2128	1271.5	8.59	100.000		
46	295.27	1.18	2.15	4985	4492.8	3.82	100.000	PB-214	
47	300.10	1.24	2.25	795	273.7	24.82	100.000	PA-231	PB-212
48	325.86	0.97	1.40	682	125.2	50.47	100.000		
49	328.07	0.93	*	705	154.0	41.95	100.000		
50	338.40	1.33	2.15	1494	789.6	11.88	100.000	AC-228	
51	343.79	1.33	*	903	266.9	29.40	100.000		
52	351.99	1.32	2.33	8208	7144.8	2.70	100.000	PB-214	
53	385.71	0.70	*	723	178.7	37.93	100.000		
54	388.62	1.21	1.73	674	138.7	47.47	100.000		
55	409.29	0.80	*	259	44.7	97.26	100.000		
56	463.25	1.02	*	1095	297.6	29.24	100.000	AC-228	
57	500.03	1.37	2.45	486	140.6	41.01	100.000		
58	510.88	2.59	*	3926	2960.5	4.72	100.000		
59	579.83	1.36	*	420	133.6	37.57	100.000		
60	583.25	1.53	3.23	1437	1140.7	7.70	100.000	TL-208	
61	595.98	1.83	3.27	909	507.7	14.26	100.000		
62	609.33	1.95	3.33	5129	4615.1	3.26	100.000	BI-214	
63	727.39	1.65	4.39	658	317.4	19.91	100.000	BI-212	
64	768.16	2.55	3.15	721	324.2	20.62	100.000		
65	786.18	1.99	*	345	135.4	34.77	100.000		
66	794.92	1.45	2.46	299	71.0	64.62	100.000	AC-228	
67	806.24	*	*	281	75.7	58.27	100.000		
68	860.62	2.10	*	347	146.1	32.05	100.000	TL-208	
69	867.78	1.32	2.82	329	109.6	42.75	100.000		
70	911.22	2.70	4.28	1094	823.2	8.97	100.000	AC-228	
71	933.82	1.88	*	485	213.7	25.73	100.000		
72	964.52	1.44	3.75	413	105.6	49.89	100.000		
73	969.13	2.48	4.02	718	447.1	16.26	100.000	AC-228	
74	1000.82	*	*	262	88.2	47.33	100.000	PA-234M	
75	1097.20	0.80	*	305	95.4	47.57	100.000		
76	1120.32	2.90	4.96	1143	775.1	10.03	100.000	BI-214	
77	1154.98	1.78	3.22	295	94.1	47.32	100.000		
78	1238.21	2.81	*	536	337.5	16.06	100.000	BI-214	
79	1281.56	0.68	*	195	49.8	74.12	100.000		
80	1293.19	0.58	2.11	166	35.1	98.17	100.000		
81	1378.53	1.36	*	352	176.4	26.04	100.000		
82	1407.87	1.26	*	221	95.9	38.79	100.000		
83	1460.80	4.05	6.45	1592	1380.0	6.16	100.000	K-40	
84	1509.14	0.44	2.02	254	79.4	52.18	100.000		
85	1728.98	1.07	3.11	275	100.5	42.19	100.000		
86	1763.07	4.85	7.01	408	315.4	18.15	100.000		
87	1765.34	4.38	6.79	465	371.6	16.05	100.000		
88	1847.64	0.59	2.23	213	95.2	38.20	100.000		
89	2118.28	1.76	*	121	68.9	38.20	100.000		
90	2201.93	0.84	7.12	148	71.6	46.92	100.000		
91	2205.29	0.87	7.12	166	86.2	40.55	100.000		
92	2222.99	4.19	5.82	212	95.4	37.99	100.000		
93	2612.00	0.71	2.52	215	108.9	39.43	100.000		
94	2615.49	1.87	5.77	265	184.5	24.13	100.000		



Edition par isotopes confirmés

K-40 **Période: 110400000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	1460.82	0.02	10.660	2.589E-02	6.57

TL-208 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	583.19	-0.06	85.000	2.684E-03	8.08 m
2	860.56	-0.06	12.500	2.337E-03	32.18

PB-210 **Période: 703700000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	46.54	0.11	4.252	3.288E-02	29.68

PB-212 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	238.63	-0.04	43.600	2.282E-02	4.16 m
2	300.09	-0.01	3.180	1.318E-02	m

PB-214 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	242.00	0.00	7.268	5.592E-02	8.66 m
2	295.22	-0.05	18.414	4.880E-02	6.07 m
3	351.93	-0.05	35.600	4.014E-02	5.15

BI-212 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	727.33	-0.06	6.740	9.420E-03	20.19

BI-214 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	609.31	-0.02	45.490	2.029E-02	4.21
2	665.45		1.530	<1.400E-02	
3	1120.29	-0.04	14.910	1.040E-02	10.57
4	1238.11	-0.10	5.831	1.158E-02	16.46
5	1764.49		15.310	<6.847E-02	

RA-223 **Période: 684800000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	144.23	0.03	3.220	3.607E-03	
2	154.21	0.04	5.620	1.021E-02	33.99
3	269.55	-0.64	13.700	3.924E-03	

RA-223 **Période: 684800000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
4	323.87		3.930	<7.087E-03	

RA-226 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	186.21	0.25	3.555	7.325E-02	

AC-228 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	209.26	-0.01	3.890	1.476E-02	69.90
2	270.30	0.11	3.600	5.985E-03	
3	338.32	-0.08	11.270	1.401E-02	41.91
4	463.00	-0.25	4.400	1.353E-02	35.49
5	794.95	0.03	4.250	3.343E-03	67.43
6	911.20	-0.02	25.800	6.382E-03	9.19
7	968.97	-0.16	15.800	5.660E-03	25.82 m

TH-234 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	63.28	0.09	4.800	1.136E-01	40.02 m
2	92.58	-0.01	5.580	1.322E-01	40.90 m

PA-231 **Période: 22210000000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	27.36	0.49	10.300	1.425E-02	24.14 m
2	283.69		1.700	<1.673E-02	
3	300.07	-0.03	2.470	5.188E-03	m
4	302.65		2.200	<1.254E-02	
5	330.06		1.400	<1.990E-02	

PA-234M **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	1001.03	0.21	0.839	2.103E-02	47.38

U-235 **Période: 22210000000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	143.76	-0.04	10.960	4.022E-03	
2	163.33	0.30	5.080	1.044E-02	35.69
3	185.72	-0.24	57.200	4.956E-03	
4	205.31		5.010	<6.417E-03	

Edition par isotopes non trouvés

TH-227 **Période: 22210000000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	50.13	0.41	8.200	5.159E-03	62.93
2	235.96	-0.10	12.600	2.104E-03	49.80 m
3	256.23		6.800	<4.249E-03	
4	299.98	-0.12	2.160	2.534E-02	m
5	329.85		2.900	<9.595E-03	

Edition des activités

N°	Isotope	Activ(Bq/kg)	Incert.(%)	Incert.(Bq/kg)
1	K-40	2.589E-02	6.6	1.701E-03
2	TL-208	2.659E-03	7.9	2.091E-04
3	PB-210	3.288E-02	29.7	9.758E-03
4	PB-212	2.235E-02	3.8	8.393E-04
5	PB-214	5.066E-02	5.2	2.611E-03
6	BI-212	9.420E-03	20.2	1.902E-03
7	BI-214	1.069E-02	9.0	9.616E-04
8	RA-223	4.444E-03	29.4	1.308E-03
9	RA-226	7.325E-02	37.1	2.719E-02
10	AC-228	6.778E-03	6.8	4.593E-04
11	TH-234	1.211E-01	28.7	3.480E-02
12	PA-231	8.796E-03	32.2	2.836E-03
13	PA-234M	2.103E-02	47.4	9.962E-03
14	U-235	4.956E-03	32.2	1.598E-03
	SOMME	3.949E-01	11.8	4.661E-02

Edition des limites de détection

N°	Isotope	Energie (keV)	SD(mesure) (Bq/kg)	LD(mesure) (Bq/kg)	SD(origine) (Bq/kg)	LD(origine) (Bq/kg)
1	BE-7	477.60	1.105E-03	2.264E-03	1.105E-03	2.264E-03
2	K-40	1460.82	5.802E-04	1.212E-03	5.802E-04	1.212E-03
3	CO-60	1332.49	7.153E-05	1.485E-04	7.153E-05	1.485E-04
4	AG-110M	657.76	1.051E-04	2.160E-04	1.051E-04	2.160E-04
5	I-131	364.49	1.983E-04	4.053E-04	1.983E-04	4.053E-04
6	CS-134	604.69	1.076E-04	2.208E-04	1.076E-04	2.208E-04
7	CS-137	661.66	1.246E-04	2.556E-04	1.246E-04	2.556E-04
8	TL-208	583.19	1.107E-04	2.279E-04	1.107E-04	2.279E-04
9	PB-210	46.54	5.874E-03	1.189E-02	5.874E-03	1.189E-02
10	PB-211	404.85	3.310E-03	6.767E-03	3.310E-03	6.767E-03
11	PB-212	238.63	3.262E-04	6.651E-04	3.262E-04	6.651E-04
12	PB-214	351.93	3.682E-04	7.527E-04	3.682E-04	7.527E-04
13	BI-212	727.33	1.328E-03	2.739E-03	1.328E-03	2.739E-03
14	BI-214	609.31	2.130E-04	4.381E-04	2.130E-04	4.381E-04
15	RA-223	269.55	1.044E-03	2.129E-03	1.044E-03	2.129E-03
16	RA-226	186.21	4.464E-03	9.084E-03	4.464E-03	9.084E-03
17	AC-228	911.20	2.900E-04	6.012E-04	2.900E-04	6.012E-04
18	TH-227	235.96	2.752E+01	5.506E+01	2.752E+01	5.506E+01
19	TH-230	67.67	7.465E-02	1.508E-01	7.465E-02	1.508E-01
20	TH-234	63.28	5.881E-03	1.327E-02	5.881E-03	1.327E-02
21	PA-231	27.36	2.921E-03	5.917E-03	2.921E-03	5.917E-03
22	PA-234M	1001.03	9.631E-03	1.991E-02	9.631E-03	1.991E-02
23	AM-241	59.54	7.774E-04	1.571E-03	7.774E-04	1.571E-03

Edition des activités et des limites de détection

N°	Isotope	Activ (Bq/kg)	Incert. (%)	Incert. (Bq/kg)	SD (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
1	BE-7				1.105E-03	2.264E-03
2	K-40	2.589E-02	6.6	1.701E-03	5.802E-04	1.212E-03
3	CO-60				7.153E-05	1.485E-04
4	AG-110M				1.051E-04	2.160E-04
5	I-131				1.983E-04	4.053E-04
6	CS-134				1.076E-04	2.208E-04
7	CS-137				1.246E-04	2.556E-04
8	TL-208	2.659E-03	7.9	2.091E-04	1.107E-04	2.279E-04
9	PB-210	3.288E-02	29.7	9.758E-03	5.874E-03	1.189E-02
10	PB-211				3.310E-03	6.767E-03
11	PB-212	2.235E-02	3.8	8.393E-04	3.262E-04	6.651E-04
12	PB-214	5.066E-02	5.2	2.611E-03	3.682E-04	7.527E-04
13	BI-212	9.420E-03	20.2	1.902E-03	1.328E-03	2.739E-03
14	BI-214	1.069E-02	9.0	9.616E-04	2.130E-04	4.381E-04
15	RA-223	4.444E-03	29.4	1.308E-03	1.044E-03	2.129E-03
16	RA-226	7.325E-02	37.1	2.719E-02	4.464E-03	9.084E-03
17	AC-228	6.778E-03	6.8	4.593E-04	2.900E-04	6.012E-04
18	TH-227				2.752E+01	5.506E+01
19	TH-230				7.465E-02	1.508E-01
20	TH-234	1.211E-01	28.7	3.480E-02	5.881E-03	1.327E-02
21	PA-231	8.796E-03	32.2	2.836E-03	2.921E-03	5.917E-03
22	PA-234M	2.103E-02	47.4	9.962E-03	9.631E-03	1.991E-02
23	U-235	4.956E-03	32.2	1.598E-03		
24	AM-241				7.774E-04	1.571E-03
	SOMME	3.949E-01	11.8	4.661E-02		

Messages d'alarme

PB-214: Taux de comptage des raies incompatible. Raie à 351.9 keV supprimée!
BI-214: Taux de comptage des raies incompatible. Raie à 609.3 keV supprimée!

Annexe 6 : Résultat de mesure en spectrométrie gamma du charbon



********** InterWinner 7.0 **********
****

Traitement du spectre CHARBON SDEC LMN.SPE

Chemin d'accès:	F:\
Détecteur:	6
Temps actif:	138:53:20.00 s
Temps réel:	138:53:38.39 s
Temps mort:	0.00 %
Taux de comptage:	0.587 cps
Date d'acquisition:	10/11/2021 17:50:51
Quantité échantillon:	1.000 kg
Date de calibration:	04/11/2021 08:32:49
Table d'isotopes:	NATURELS.ISO du 21/08/2017 14:12:04
Courbe d'efficacité:	--------
Méthode de calcul des LD:	ISO11929 5%
Décroissance:	10 périodes max.
Résolution:	0.70 keV - 3.70 keV
Paramètres recherche de pics:	3.00 / 3.00
Commentaire:	blanc charbon SDEC doute 27 keV ode 125i 29/10/2021
Date de traitement:	22/06/2022 09:47:30
Traitement:	Version 7.00.3056 - GE/Déconvolution (2.00*SIGMA)

Edition par énergies (isotopes dans la fenêtre)

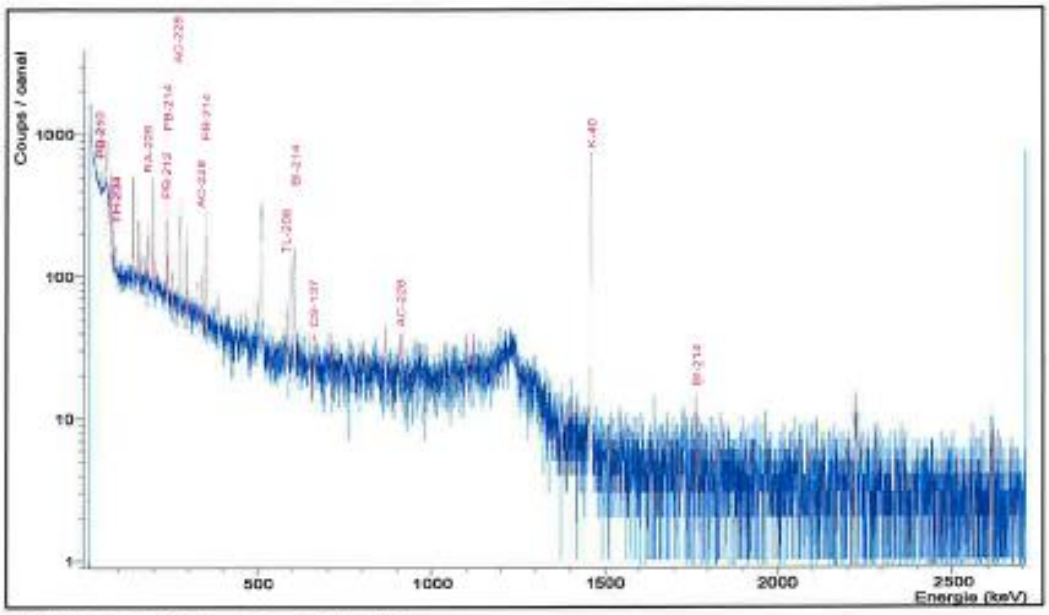
N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE	
1	22.63	*	*	5250	616.5	32.98	100.000		
2	23.57	*	*	5560	1022.0	20.27	100.000		
3	24.98	*	*	4873	463.2	38.50	100.000		
4	46.60	0.61	1.13	2701	102.1	142.60	100.000	PB-210	
5	52.67	*	*	2392	316.7	46.27	100.000		
6	53.57	*	*	2608	494.8	31.31	100.000		
7	66.37	1.04	1.94	7466	1889.2	12.09	100.000		
8	72.90	0.56	*	1573	210.9	51.39	100.000		
9	74.77	0.70	*	1743	808.2	12.66	100.000		
10	77.06	0.83	1.41	1630	866.3	11.57	100.000		
11	87.23	0.93	1.57	930	270.7	31.10	100.000		
12	89.82	1.04	1.62	743	141.4	46.27	100.000		
13	93.28	0.88	*	688	144.4	48.61	100.000	TH-234	
14	139.77	0.96	1.69	2190	1322.4	8.36	100.000		
15	159.21	0.94	1.75	1890	965.2	10.99	100.000		
16	162.38	0.91	1.19	580	125.9	51.09	100.000		
17	174.97	0.66	1.26	791	195.0	38.19	100.000		
18	185.84	0.82	1.82	1258	384.0	24.05	100.000	U-235	RA-226
19	198.31	0.97	1.98	2323	1471.4	7.66	100.000		
20	202.77	1.02	*	897	350.6	21.67	100.000		
21	238.56	1.24	1.94	1495	1036.1	8.31	100.000	PB-212	
22	241.28	*	2.30	616	165.8	55.25	100.000		
23	242.06	1.71	2.27	658	211.4	43.98	100.000	PB-214	
24	253.10	0.96	*	709	192.6	36.35	100.000		
25	270.00	*	*	321	53.9	89.93	100.000	RA-223	AC-228
26	278.07	1.03	2.18	1778	1037.5	9.67	100.000		
27	295.05	1.01	1.90	925	593.3	12.86	100.000	PB-214	
28	297.28	0.88	*	449	82.5	62.55	100.000		
29	325.26	*	*	581	145.9	41.94	100.000		
30	326.71	*	*	602	150.6	41.34	100.000		
31	338.18	1.00	1.79	600	168.5	38.12	100.000	AC-228	
32	343.82	0.88	2.12	669	212.6	31.57	100.000		
33	351.70	1.22	2.53	1540	1002.9	9.09	100.000	PB-214	
34	385.26	1.03	*	637	194.7	33.75	100.000		
35	438.37	*	*	243	48.3	86.64	100.000		
36	464.84	1.37	*	341	77.9	63.07	100.000		
37	499.57	1.70	2.25	512	163.4	35.90	100.000		
38	510.56	2.49	4.90	3350	2460.3	5.29	100.000		
39	533.53	0.46	1.57	252	41.7	103.03	100.000		
40	583.07	1.77	2.62	544	187.0	32.11	100.000	TL-208	
41	595.54	1.49	3.22	935	590.2	12.12	100.000		
42	608.70	1.96	3.92	1351	920.5	9.17	100.000	BI-214	
43	648.57	1.07	*	270	52.8	83.54	100.000		

Edition par énergies (isotopes dans la fenêtre)

N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE
44	661.25	1.70	*	274	82.3	52.43	100.000	CS-137
45	707.96	1.67	2.13	287	79.1	56.22	100.000	
46	768.44	*	*	187	46.0	78.81	100.000	
47	802.78	0.67	*	176	42.6	82.52	100.000	
48	867.60	1.29	*	410	168.4	30.31	100.000	
49	910.72	1.04	*	348	141.0	33.41	100.000	AC-228
50	1097.11	0.60	2.06	298	59.3	78.16	100.000	
51	1118.93	1.37	*	276	61.3	72.33	100.000	
52	1376.66	0.38	1.56	132	24.4	127.13	100.000	
53	1460.21	3.98	6.21	9186	8990.8	2.15	100.000	K-40
54	1764.42	0.91	2.95	103	34.8	75.16	100.000	BI-214
55	2220.84	0.43	2.27	175	93.1	34.44	100.000	

Edition par énergies (isotopes confirmés)

N°	Energie	LMH	LDH	BRUT	NET	INCERT[%]	EFF[%]	ISOTOPE
1	22.63	*	*	5250	616.5	32.98	100.000	
2	23.57	*	*	5560	1022.0	20.27	100.000	
3	24.98	*	*	4873	463.2	38.50	100.000	
4	46.60	0.61	1.13	2701	102.1	142.60	100.000	PB-210
5	52.67	*	*	2392	316.7	46.27	100.000	
6	53.57	*	*	2608	494.8	31.31	100.000	
7	66.37	1.04	1.94	7466	1889.2	12.09	100.000	
8	72.90	0.56	*	1573	210.9	51.39	100.000	
9	74.77	0.70	*	1743	808.2	12.66	100.000	
10	77.06	0.83	1.41	1630	866.3	11.57	100.000	
11	87.23	0.93	1.57	930	270.7	31.10	100.000	
12	89.82	1.04	1.62	743	141.4	46.27	100.000	
13	93.28	0.88	*	688	144.4	48.61	100.000	TH-234
14	139.77	0.96	1.69	2190	1322.4	8.36	100.000	
15	159.21	0.94	1.75	1890	965.2	10.99	100.000	
16	162.38	0.91	1.19	580	125.9	51.09	100.000	
17	174.97	0.66	1.26	791	195.0	38.19	100.000	
18	185.84	0.82	1.82	1258	384.0	24.05	100.000	RA-226
19	198.31	0.97	1.98	2323	1471.4	7.66	100.000	
20	202.77	1.02	*	897	350.6	21.67	100.000	
21	238.56	1.24	1.94	1495	1036.1	8.31	100.000	PB-212
22	241.28	*	2.30	616	165.8	55.25	100.000	
23	242.06	1.71	2.27	658	211.4	43.98	100.000	PB-214
24	253.10	0.96	*	709	192.6	36.35	100.000	
25	270.00	*	*	321	53.9	89.93	100.000	AC-228
26	278.07	1.03	2.18	1778	1037.5	9.67	100.000	
27	295.05	1.01	1.90	925	593.3	12.86	100.000	PB-214
28	297.28	0.88	*	449	82.5	62.55	100.000	
29	325.26	*	*	581	145.9	41.94	100.000	
30	326.71	*	*	602	150.6	41.34	100.000	
31	338.18	1.00	1.79	600	168.5	38.12	100.000	AC-228
32	343.82	0.88	2.12	669	212.6	31.57	100.000	
33	351.70	1.22	2.53	1540	1002.9	9.09	100.000	PB-214
34	385.26	1.03	*	637	194.7	33.75	100.000	
35	438.37	*	*	243	48.3	86.64	100.000	
36	464.84	1.37	*	341	77.9	63.07	100.000	
37	499.57	1.70	2.25	512	163.4	35.90	100.000	
38	510.56	2.49	4.90	3350	2460.3	5.29	100.000	
39	533.53	0.46	1.57	252	41.7	103.03	100.000	
40	583.07	1.77	2.62	544	187.0	32.11	100.000	TL-208
41	595.54	1.49	3.22	935	590.2	12.12	100.000	
42	608.70	1.96	3.92	1351	920.5	9.17	100.000	BI-214
43	648.57	1.07	*	270	52.8	83.54	100.000	
44	661.25	1.70	*	274	82.3	52.43	100.000	CS-137
45	707.96	1.67	2.13	287	79.1	56.22	100.000	
46	768.44	*	*	187	46.0	78.81	100.000	
47	802.78	0.67	*	176	42.6	82.52	100.000	
48	867.60	1.29	*	410	168.4	30.31	100.000	
49	910.72	1.04	*	348	141.0	33.41	100.000	AC-228
50	1097.11	0.60	2.06	298	59.3	78.16	100.000	
51	1118.93	1.37	*	276	61.3	72.33	100.000	
52	1376.66	0.38	1.56	132	24.4	127.13	100.000	
53	1460.21	3.98	6.21	9186	8990.8	2.15	100.000	K-40
54	1764.42	0.91	2.95	103	34.8	75.16	100.000	BI-214
55	2220.84	0.43	2.27	175	93.1	34.44	100.000	



Edition par isotopes confirmés

K-40 **Période: 110400000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	1460.82	0.61	10.660	1.687E-01	3.15

CS-137 **Période: 948300000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	32.00		5.540	<1.046E-02	
2	36.45		1.055	<5.097E-02	
3	661.66	0.41	84.990	1.938E-04	52.47

TL-208 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	583.19	0.12	85.000	4.399E-04	32.20
2	860.56		12.500	<1.444E-03	

PB-210 **Période: 703700000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	46.54	-0.06	4.252	4.804E-03	142.67

PB-212 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	238.63	0.07	43.600	4.753E-03	8.75 m
2	300.09		3.180	<7.471E-03	

PB-214 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	242.00	-0.06	7.268	5.817E-03	44.39 m
2	295.22	0.17	18.414	6.446E-03	13.70 m
3	351.93	0.23	35.600	5.634E-03	10.09

BI-214 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	609.31	0.61	45.490	4.047E-03	9.55
2	665.45		1.530	<1.227E-02	
3	1120.29		14.910	<7.022E-02	
4	1238.11		5.831	<3.975E-03	
5	1764.49	0.07	15.310	4.548E-04	75.36

RA-226 **Période: 50490000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	186.21	0.37	3.555	2.160E-02	24.20

AC-228 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	209.26		3.890	<9.495E-03	
2	270.30	0.30	3.600	2.996E-03	92.14
3	338.32	0.14	11.270	2.990E-03	55.39
4	463.00		4.400	<4.803E-03	
5	794.95		4.250	<4.369E-03	
6	911.20	0.48	25.800	1.093E-03	33.47
7	968.97		15.800	<1.214E-03	

TH-234 **Période: 31560000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	63.28		4.800	<1.200E-02	
2	92.58	-0.70	5.580	5.175E-03	63.38

Edition par isotopes non trouvés

RA-223 **Période: 684800000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	144.23		3.220	<8.558E-03	
2	154.21		5.620	<4.801E-03	
3	269.55	-0.45	13.700	7.876E-04	
4	323.87		3.930	<3.165E-02	

U-235 **Période: 22210000000000000.00 secondes**

N°	ETAB(keV)	DE(keV)	GAMMA%	ACTIV(Bq/kg)	2.00*SIGMA(%)
1	143.76		10.960	<2.499E-03	
2	163.33		5.080	<1.366E+02	
3	185.72	-0.12	57.200	1.343E-03	
4	205.31		5.010	<5.157E-03	

Edition des activités

N°	Isotope	Activ(Bq/kg)	Incert.(%)	Incert.(Bq/kg)
1	K-40	1.687E-01	3.1	5.309E-03
2	CS-137	1.938E-04	52.5	1.017E-04
3	TL-208	4.399E-04	32.2	1.417E-04
4	PB-210	4.804E-03	142.7	6.854E-03
5	PB-212	4.753E-03	8.7	4.157E-04
6	PB-214	5.867E-03	8.1	4.770E-04
7	BI-214	4.548E-04	75.4	3.427E-04
8	RA-226	2.160E-02	24.2	5.228E-03
9	AC-228	1.211E-03	29.3	3.546E-04
10	TH-234	5.175E-03	63.4	3.280E-03
	SOMME	2.132E-01	5.0	1.067E-02

Edition des limites de détection

N°	Isotope	Energie (keV)	SD(mesure) (Bq/kg)	LD(mesure) (Bq/kg)	SD(origine) (Bq/kg)	LD(origine) (Bq/kg)
1	BE-7	477.60	8.797E-04	1.814E-03	8.797E-04	1.814E-03
2	K-40	1460.82	4.963E-04	1.044E-03	4.963E-04	1.044E-03
3	CO-60	1332.49	6.890E-05	1.433E-04	6.890E-05	1.433E-04
4	AG-110M	657.76	8.966E-05	1.852E-04	8.966E-05	1.852E-04
5	I-131	364.49	1.700E-04	3.485E-04	1.700E-04	3.485E-04
6	CS-134	604.69	9.376E-05	1.931E-04	9.376E-05	1.931E-04
7	CS-137	661.66	1.025E-04	2.114E-04	1.025E-04	2.114E-04
8	TL-208	583.19	1.107E-04	2.278E-04	1.107E-04	2.278E-04
9	PB-210	46.54	5.785E-03	1.171E-02	5.785E-03	1.171E-02
10	PB-211	404.85	2.753E-03	5.652E-03	2.753E-03	5.652E-03
11	PB-212	238.63	2.757E-04	5.640E-04	2.757E-04	5.640E-04
12	PB-214	351.93	2.918E-04	5.996E-04	2.918E-04	5.996E-04
13	BI-212	727.33	1.335E-03	2.752E-03	1.335E-03	2.752E-03
14	BI-214	609.31	1.932E-04	3.984E-04	1.932E-04	3.984E-04
15	RA-223	269.55	4.531E-03	9.107E-03	4.531E-03	9.107E-03
16	RA-226	186.21	3.836E-03	7.828E-03	3.836E-03	7.828E-03
17	AC-228	911.20	3.209E-04	6.630E-04	3.209E-04	6.630E-04
18	TH-227	235.96	9.816E-04	2.007E-03	9.816E-04	2.007E-03
19	TH-230	67.67	6.501E-02	1.315E-01	6.501E-02	1.315E-01
20	TH-234	63.28	5.315E-03	1.200E-02	5.315E-03	1.200E-02
21	PA-231	27.36	2.962E-03	5.999E-03	2.962E-03	5.999E-03
22	PA-234M	1001.03	1.007E-02	2.079E-02	1.007E-02	2.079E-02

Edition des limites de détection

N°	Isotope	Energie (keV)	SD(mesure) (Bq/kg)	LD(mesure) (Bq/kg)	SD(origine) (Bq/kg)	LD(origine) (Bq/kg)
23	AM-241	59.54	6.892E-04	1.394E-03	6.892E-04	1.394E-03

Edition des activités et des limites de détection

N°	Isotope	Activ (Bq/kg)	Incert. (%)	Incert. (Bq/kg)	SD (Bq/kg)	LD (Bq/kg)
1	BE-7				8.797E-04	1.814E-03
2	K-40	1.687E-01	3.1	5.309E-03	4.963E-04	1.044E-03
3	CO-60				6.890E-05	1.433E-04
4	AG-110M				8.966E-05	1.852E-04
5	I-131				1.700E-04	3.485E-04
6	CS-134				9.376E-05	1.931E-04
7	CS-137	1.938E-04	52.5	1.017E-04	1.025E-04	2.114E-04
8	TL-208	4.399E-04	32.2	1.417E-04	1.107E-04	2.278E-04
9	PB-210				5.785E-03	1.171E-02
10	PB-211				2.753E-03	5.652E-03
11	PB-212	4.753E-03	8.7	4.157E-04	2.757E-04	5.640E-04
12	PB-214	5.867E-03	8.1	4.770E-04	2.918E-04	5.996E-04
13	BI-212				1.335E-03	2.752E-03
14	BI-214	4.548E-04	75.4	3.427E-04	1.932E-04	3.984E-04
15	RA-223				4.531E-03	9.107E-03
16	RA-226	2.160E-02	24.2	5.228E-03	3.836E-03	7.828E-03
17	AC-228	1.211E-03	29.3	3.546E-04	3.209E-04	6.630E-04
18	TH-227				9.816E-04	2.007E-03
19	TH-230				6.501E-02	1.315E-01
20	TH-234				5.315E-03	1.200E-02
21	PA-231				2.962E-03	5.999E-03
22	PA-234M				1.007E-02	2.079E-02
23	AM-241				6.892E-04	1.394E-03
	SOMME	2.032E-01	3.7	7.496E-03		

Messages d'alarme
BI-214: Taux de comptage des raies incompatible. Raie à 609.3 keV supprimée!

Annexe 7 : Résolutions de plan

Les résolutions de plan, présentées dans le tableau ci-dessous, décrivent le nombre d'alias que possède un effet avec d'autres effets en fonction des facteurs et des expériences réalisées.

Nombre d'expériences	Nombre de facteurs														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
4	2	2 3-1												
8		2	2 4-1	2 5-2	2 6-3	2 7-4								
16			2	2 5-1	2 6-2	2 7-3	2 8-4	2 9-5	2 10-6	2 11-7	2 12-8	2 13-9	2 14-10	2 15-11
32				2	2 6-1	2 7-2	2 8-3	2 9-4	2 10-5	2 11-6	2 12-7	2 13-8	2 14-9	2 15-10
64					2	2 7-1	2 8-2	2 9-3	2 10-4	2 11-5	2 12-6	2 13-7	2 14-8	2 15-9
128						2	2 8-1	2 9-2	2 10-3	2 11-4	2 12-5	2 13-6	2 14-7	2 15-8

Annexe 8 : Table de Student

k\α	25 %	20 %	15 %	10 %	5 %	2,5 %	1 %	0,5 %	0,25 %	0,1 %	0,05 %
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	**2,042**	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,677	0,845	1,042	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Abréviations

AA : Acide ascorbique

ADA : Acide déhydroascorbique

AMS : Accelerator Mass Spectrometry (spectrométrie de masse par accélérateur)

CMR : Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique

EM : Electron Multiplicator

EPTFE : Polytétrafluoroéthylène expanse

HVS : High Volume Sampler

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (spectromètre de masse à plasma à couplage inductif)

LD : Limite de Détection

LQ : Limite de Quantification

m/v : masse/volume

MO : Milieu Optimal

PP : Polypropylène

PUREX : Plutonium Uranium Refining by Extraction

RF : Radio-Fréquence

SD : Seuil de Décision

SN2 : Substitution Nucléophile bimoléculaire

SPE : Solid Phase Extraction (Extraction en phase solide)

TBAH : Tétrabutylammonium

TEDA : Triéthylènediamine

TIMS : Thermal Ionisation Mass Spectrometry (spectrométrie de masse à thermo-ionisation)

TMAH : Tetramethylammonium hydroxide

TOF : Time Of Flights (Temps de Vol)

UHMI : Ultra High Matrix Introduction (UHMI)

v/v : volume/volume