

# Le tritium organiquement lié

## La vision de l'analyste

E. ANSOBORLO (CEA/DEN/DRCP/CETAMA)

N. BAGLAN (CEA/DAM/DIF)

- ① **Groupe de travail « Tritium » CEA/CETAMA**
- ① **Le tritium: généralités**
- ① **Le tritium dans la matière organique**
- ① **Analyse du tritium organique lié (TOL, OBT)**
- ① **Points durs de l'analyse**
- ① **Résultat de l'intercomparaison CETAMA 2007-2008**
- ① **Conclusions et Perspectives**

**Contribuer à la qualité des résultats de mesures et analyses en menant des actions appropriées**

- **Organiser et interpréter des circuits intercomparaisons**
- **Élaborer, certifier des matériaux de référence**
- **Valoriser les connaissances et diffuser l'information scientifique**

**La Cetama contribue aux travaux sur la thématique toxicologie nucléaire environnementale**  
**Participation à la réflexion ASN « tritium » (livre blanc)**

## Les circuits pour étude/validation de méthodes

**Pour accompagner les démarches d'amélioration et de validation des méthodes et des techniques analytiques**

### Ex Circuits :

$^{210}\text{Po}$ , TBP, Pu zirconolite, **Tritium**, SiC,  $\alpha$   $\beta$  eaux...

- ① Isotope radioactif  ${}^3\text{H}$  de l'hydrogène  ${}^1\text{H}$
- ① Emetteur  $\beta^-$  ( $E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$ ,  $E_{\text{moy}} = 5,68 \text{ keV}$ )
- ①  ${}^3_1\text{H} \rightleftharpoons e^- + {}^3_2\text{He} + \bar{\nu}$
- ① Période = **4500 ± 8 jours** <sup>[1]</sup> (**12,3 ans**)
- ①  $A_{\text{sp}} = 3,58 \cdot 10^{14} \text{ Bq.g}^{-1}$  ou **358 TBq.g<sup>-1</sup>**
- ① Origines **naturelles** et **artificielles**



## Origine naturelle : <sup>[2]</sup>

- ① Produit dans la haute atmosphère
- ①  $\approx 200 \text{ g.an}^{-1}$  (70 000 TBq)

[1] Half life evaluation for  ${}^3\text{H}$ ,  ${}^{90}\text{Sr}$ , and  ${}^{90}\text{Y}$ . D. Mac Mahon. Appl. Radiat. and Iso. 64 (2006) 1417.

[2] Belot Y., Roy M., Métivier H., **Le tritium de l'environnement à l'Homme**, Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, Les éditions de physique, 1996.

## Origines artificielles : [2]+[3]

### ① Actuelles :

- ▶ Essais nucléaires atmosphériques (560 kg 1963 d'où environ 40 kg 2009 à 90 % océan, 10 % eaux de surface et 1 % atmosphère )
- ▶ France : Centrales nucléaires rejet liquide global de environ 3 g/an
- ▶ Autres installations (retraitement, applications médicales, recherche)  
La Hague rejet liquide de l'ordre de 30 g/an

### ① Futures :

- ▶ ITER (Hypothèse : quelques g/an)
- ▶ LMJ (Hypothèse : quelques mg/an)

[3] Guétat P., Douche C., Hubinois J.C., **Le tritium et l'environnement : sources, mesures et transferts**, Radioprotection 43 (2008) 547.

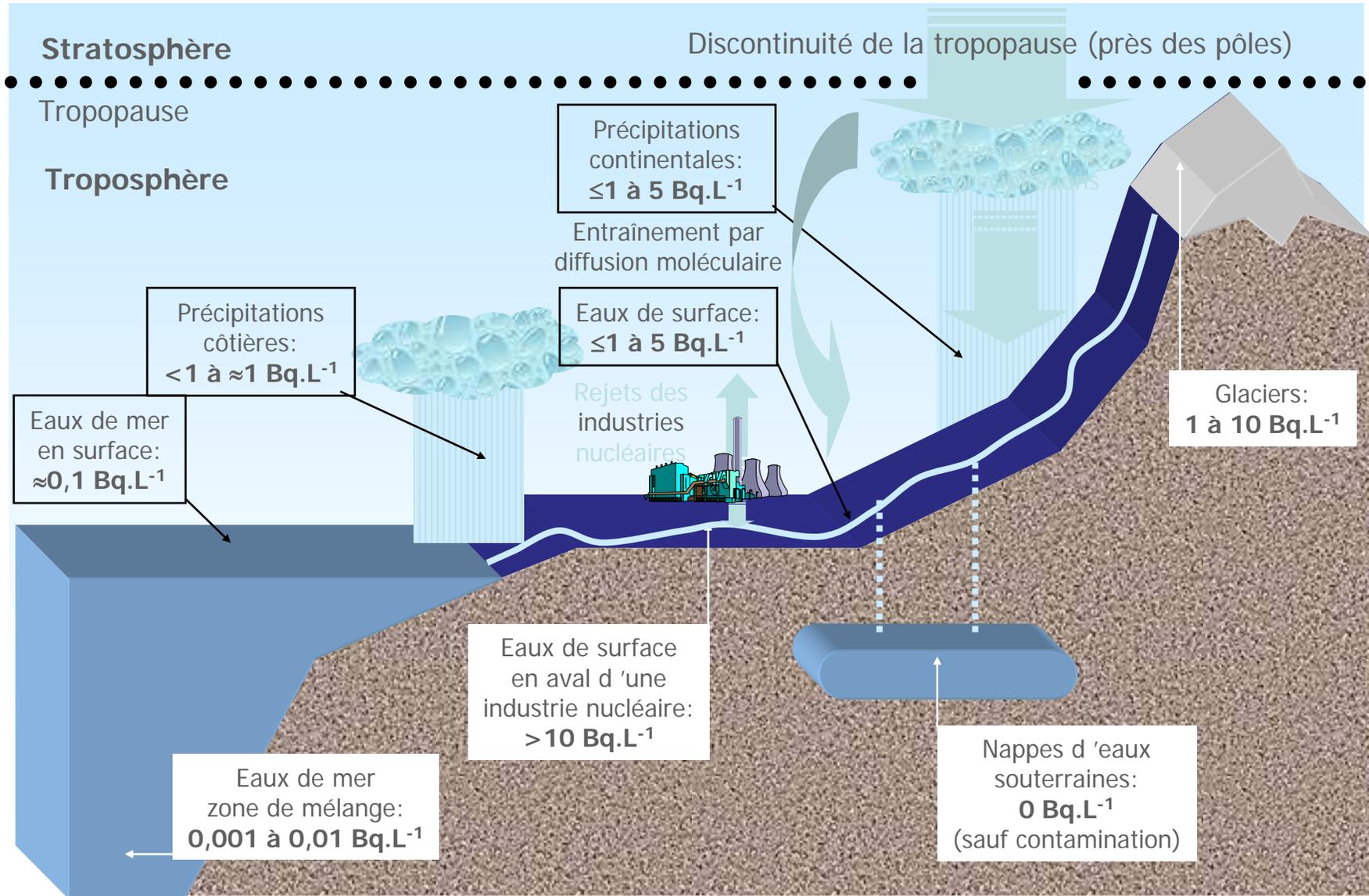
## ① Des formes physicochimiques variées

- ▶ Gaz : HT, HTO, CH<sub>3</sub>T
- ▶ Liquide (eau) : pure ou non (distillation)
- ▶ **Environnement : HTO, Tritium Organique Lié (E et NE)**
  - Règne végétal
  - Règne animal

## ① Présent dans l'environnement en faibles concentrations (~ niveau pré nucléaire hors influence d'une installation)

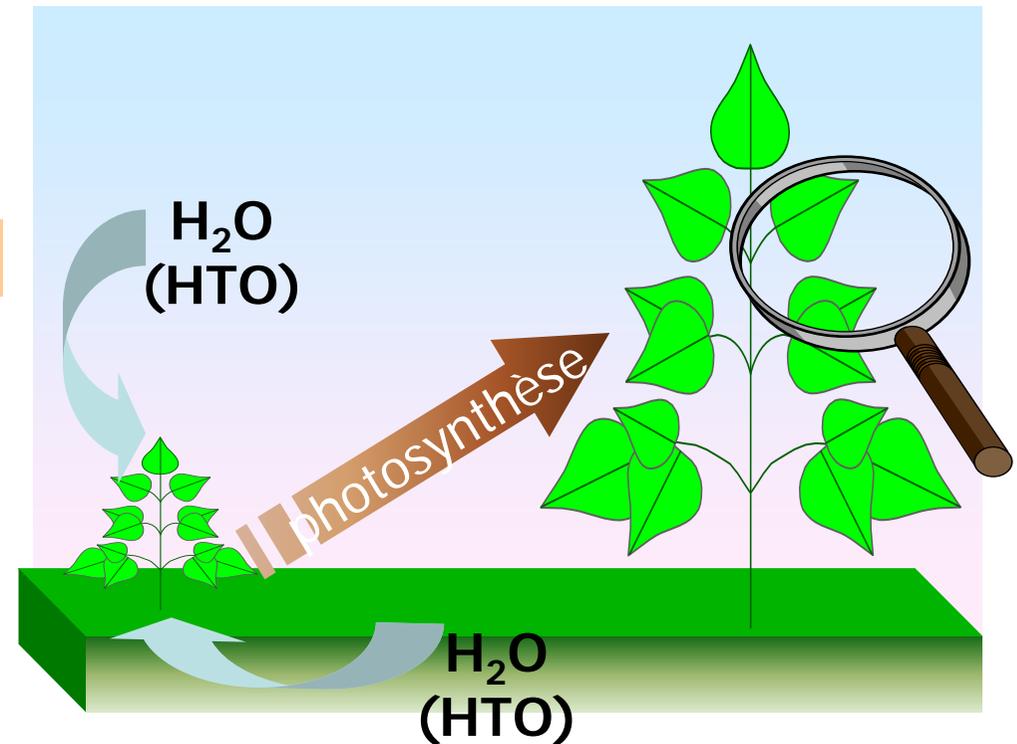
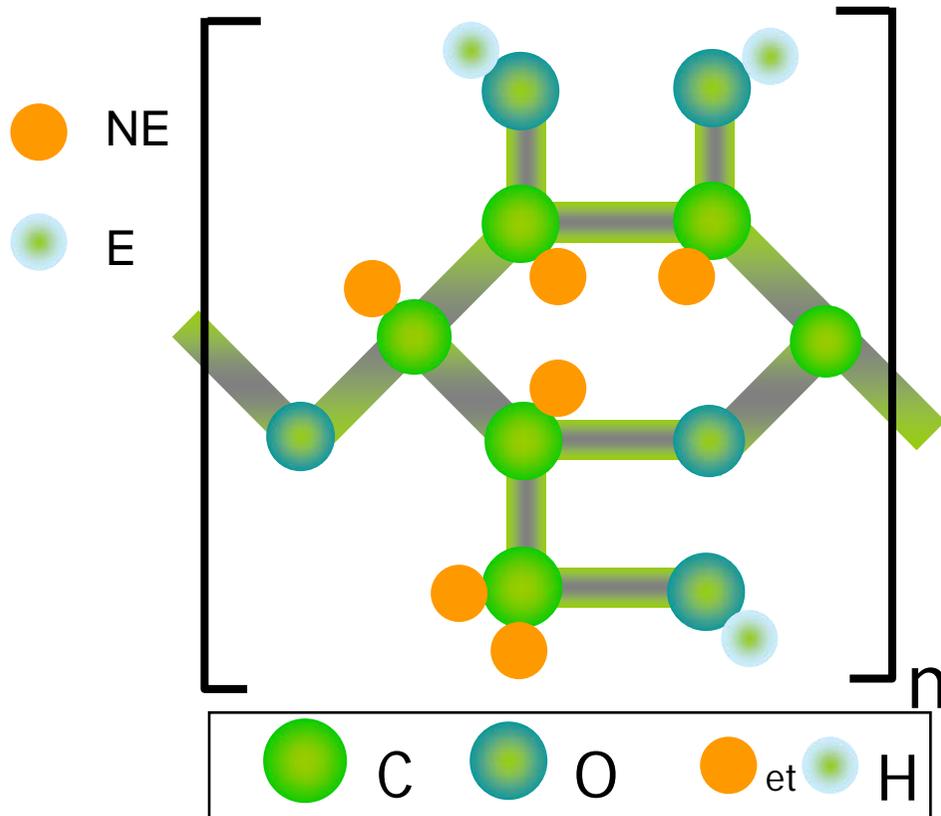
## ① Analyse dans les échantillons de l'environnement ?

- ▶ Prélèvement
- ▶ Traitement de l'échantillon (végétal, animal)
- ▶ Mesure
  - Scintillation liquide
  - Produit de filiation (hélium 3) par spectrométrie de masse
  - Enrichissement électrolytique



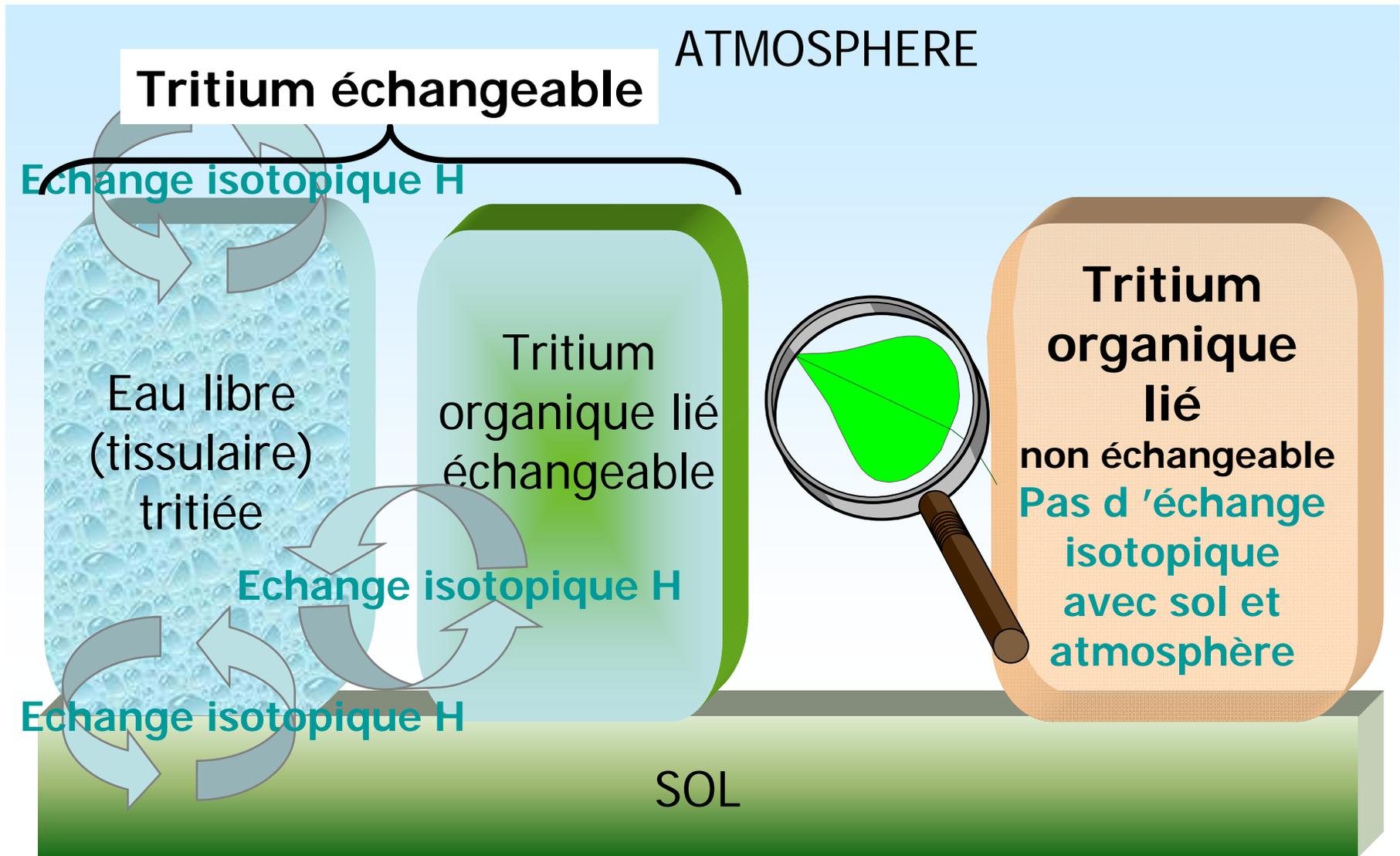
On peut distinguer 2 catégories d'atomes d'hydrogène :

Exemple de la molécule de cellulose



Le tritium dans l'organisme biologique est intégré:

- par échange isotopique avec des H de molécules existantes,
- lors de la fabrication des molécules organiques par la photosynthèse.



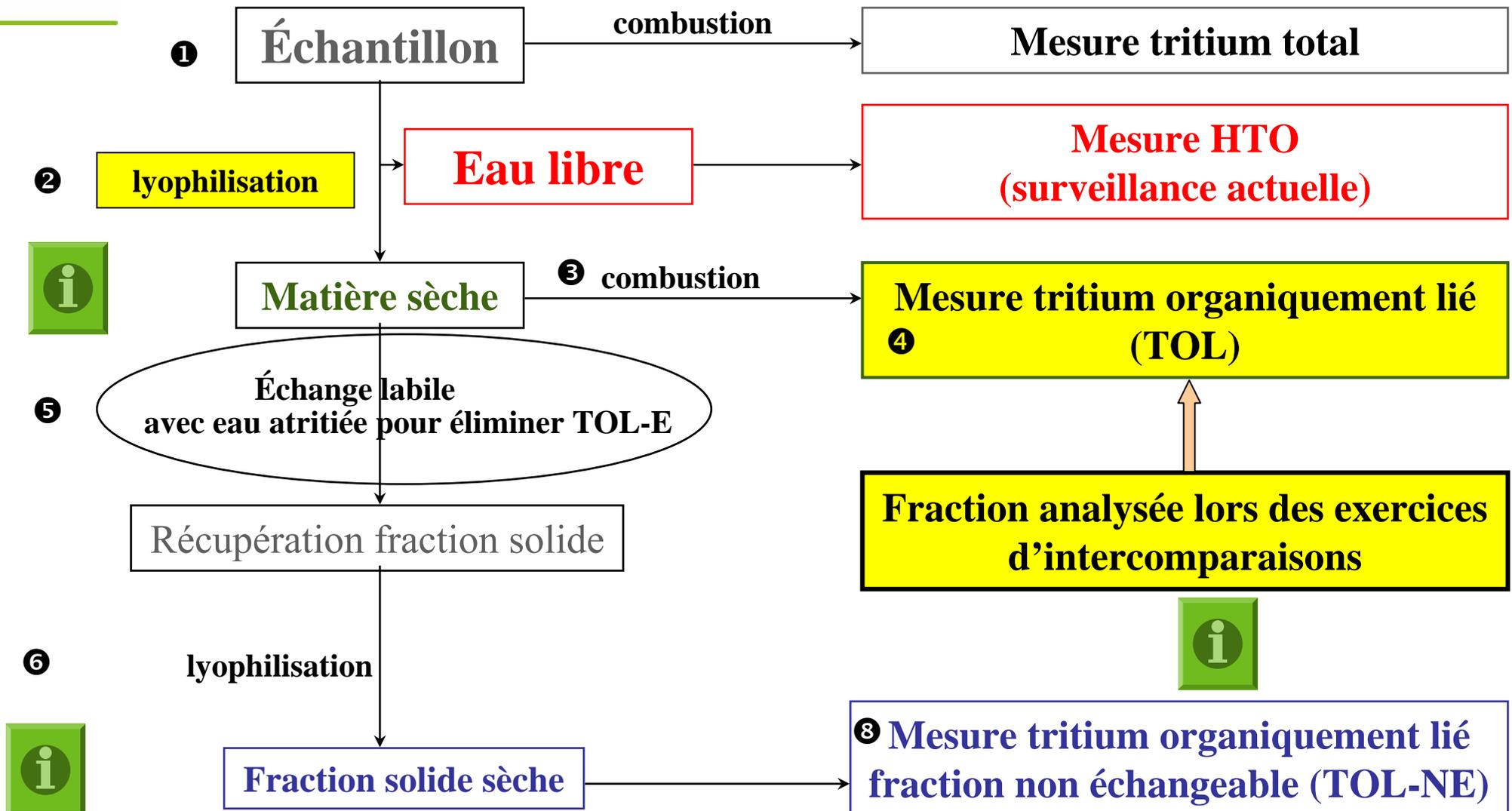
## Références documentaires sur l'analyse du tritium

Au sein du GT 31 « Tritium » la CETAMA a élaboré 2 méthodes d'analyse dans des matrices biologiques, qui sont :

- **Méthode 380** : « Prélèvement, sélection, qualification et conservation d'une eau de référence tritium en vue de mesures tritium par scintillation liquide » ou **guide** pour la préparation de l'échantillon avant analyse.
- **Méthode 384** : « Dosage du tritium dans des matrices biologiques »

### En complément de ces 2 méthodes signalons

- **la norme NF M 60-802-1** « Mesure de la radioactivité dans l'Environnement-Eau » (2000), qui comporte 3 parties :
  - Partie 1 : Mesurage de l'activité des émetteurs bêta dans les eaux par scintillation liquide cas particulier du tritium.*
  - Partie 3 : Mesurage de l'activité des émetteurs bêta dans les eaux par scintillation liquide cas particulier de la présence simultanée du tritium et du carbone 14.*
- **la norme ISO/DIS 9698** en cours de validation (2009) « Water quality – Determination of tritium activity concentration – liquid scintillation counting method »



Pointurier et al (2004)

⑦ Combustion puis distillation de l'eau recueillie

## ① Analyse du TOL

- ▶ Réalisation des étapes ① à ④
- ▶ Durée minimale de préparation : 52 H (environ 2 j)
- ▶  $TOL = TOL-E + TOL-NE$  le premier étant en équilibre avec l'eau libre de l'échantillon la composante des deux ne peut être considérée comme un indicateur de l'intégration du tritium à la matière organique.

## ① Analyse du TOL-NE

- ▶ Réalisation des étapes ① à ⑧
- ▶ Durée minimale de préparation : 148 H (environ 6 j)
- ▶ Marqueur environnemental car absence d'échange isotopique
- ▶ Représentatif de la métabolisation du  $^3H$  par l'échantillon.

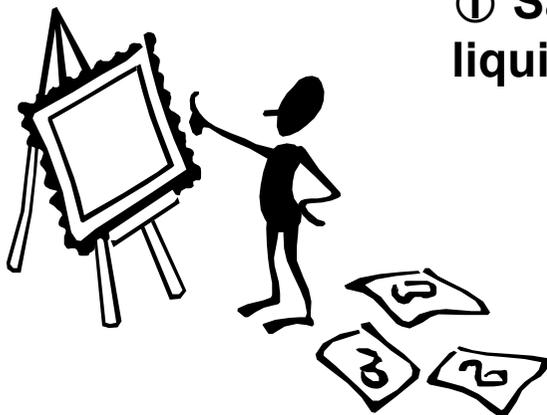
**De nombreuses étapes dans les deux cas  
Délais de préparations entre 2 et 6 jours  
Attention aux éventuelles contaminations**

- ① Echantillonnage, conditionnement, transport.
- ① Bruit de fond, eaux de référence
- ① Traitement de l'échantillon incluant de nombreuses étapes :
  - ▶ séchage et détermination du % d'hydrogène
  - ▶ Combustion
  - ▶ Neutralisation, distillation puis ajout de scintillant avant mesure



## ① Sans oublier toutes les difficultés de la mesure par scintillation liquide

- ▶ compteurs et liquide scintillant
- ▶ courbe d'étalonnage et affaiblissement lumineux (Quenching)
- ▶ calcul des activités et maîtrise des incertitudes



**Personnel qualifié, rigoureux...indispensable**

- ① **Objectif principal** : validation de la procédure analytique pour la mesure du TOL et au final du TOL-NE

## Exercice 2007-2008 : Echantillon herbe/environnement

### ① Participants

- ▶ 6 laboratoires pour l'aliquote fraîche
- ▶ 8 laboratoires (1 étranger) pour l'aliquote sèche (4 lors exercice 2004)

- ① Echantillon d'activité suffisante pour minimiser les fluctuations statistiques associées à la mesure de faibles activités.

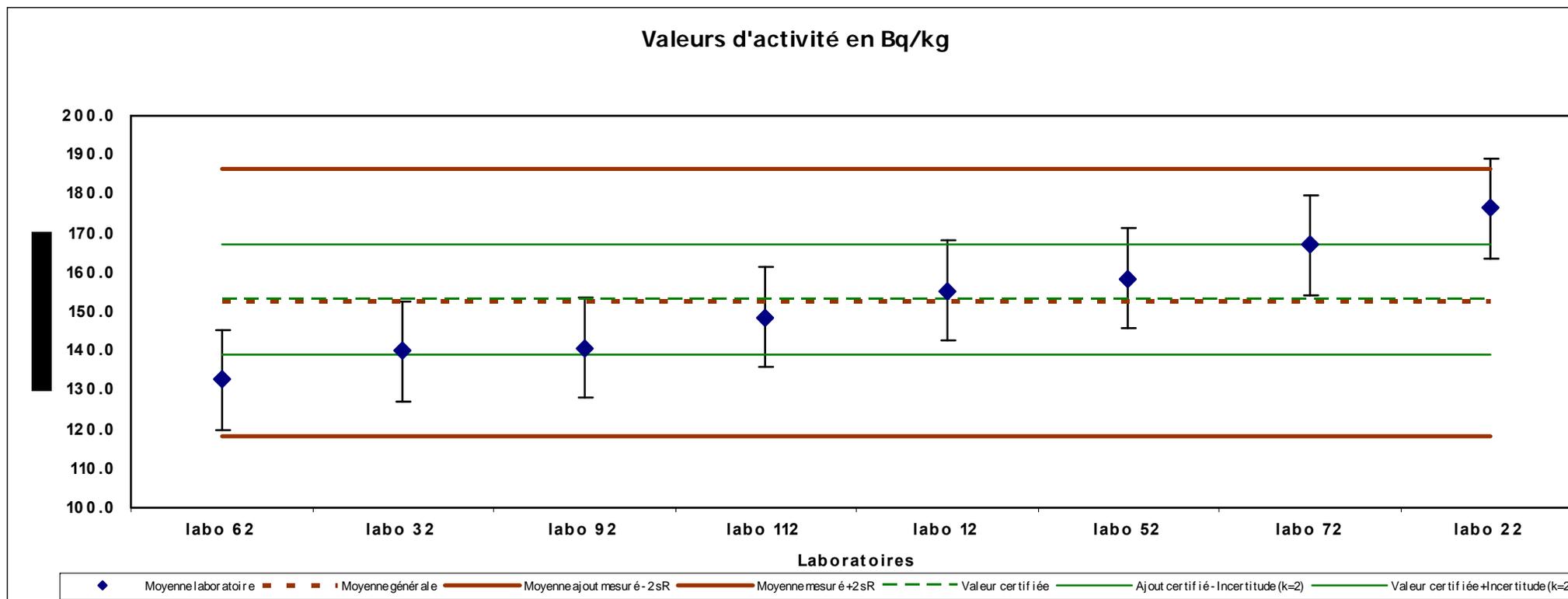
### ① Traitement des résultats.

- ▶ calcul des moyennes par essai et des moyennes générales,
- ▶ vérification de la normalité de la distribution et recherches des valeurs aberrantes,
- ▶ détermination des écarts types et limites de répétabilité et de reproductibilité.

## Influence de l'étape de lyophilisation sur la mesure du TOL

	Aliquote Fraîche	Aliquote sèche
<b>Moyenne</b>	<b>47.7</b>	<b>43.8</b>
<b>Nombre de laboratoires</b>	<b>6</b>	<b>8</b>
<b>Ecart type de répétabilité <math>s_r</math></b>	<b>1.6</b>	<b>2.0</b>
<b>Ecart type inter laboratoires <math>s_L</math></b>	<b>4.2</b>	<b>3.6</b>
<b>Ecart type de reproductibilité <math>s_R</math></b>	<b>4.5</b>	<b>4.1</b>
<b>Limite de répétabilité <math>r = k \sqrt{2} s_r (k=2)</math></b>	<b>4.4</b>	<b>5.5</b>
<b>Limite de reproductibilité <math>R = k \sqrt{2} s_R (k=2)</math></b>	<b>12.7</b>	<b>11.7</b>

Aliquote fraiche et sèche en Bq.kg<sup>-1</sup> de matière fraiche



Synthèse graphique des résultats sur aliquote sèche en Bq.kg<sup>-1</sup> de matière sèche

- ① **Bonne cohérence des valeurs d'activités** déterminées pour chaque aliquote.
- ① **Si la dispersion est > au critère de répétabilité :**
  - ▶ faible prise d'essai (< 1 g) pour chaque mesure d'où la possibilité d'observer une faible statistique de comptage source de variabilité non négligeable.
  - ▶ 1 laboratoire a fait varier certains paramètres entre les répétitions !!
- ① **Dispersion satisfaisant au critère de reproductibilité.**  
L'intervalle de confiance de reproductibilité reste encore trop élevée (20 à 25 %).

**Nouvel exercice en 2009-2010 pour validation analyse TOL**

① **Activités environnementales** souvent beaucoup **plus faibles** que celles utilisées lors de ces exercices.

- ▶ Temps de comptage plus long que celui utilisé classiquement pour la surveillance pouvant nécessiter des investissements matériel (50 à 100 k€ en fonction du type de compteur).
- ▶ Importance de la maîtrise des contaminations
- ▶ Représentativité des cycles (e.g. hiver période de repos herbe)

**Si les mesure d'HTO réalisées à ce jour sont peu adaptées à la surveillance, celle du TOL-NE sur une base mensuelle n'a guère plus d'intérêt d'autant** plus que la connaissance des activités tritium (HTO) atmosphérique, de l'eau de pluie et de l'eau du sol est suffisante pour déterminer l'activité TOL-NE dans les végétaux (même ordre de grandeur).

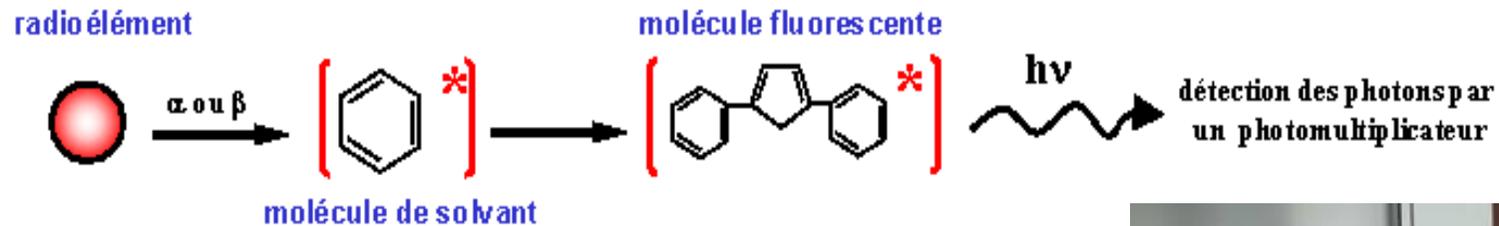
① **Validation analyse TOL échéance 2009 -2010. Toutefois pas de standard TOL référencé**

① **Validation analyse TOL-NE**, marqueur environnemental, au mieux dans **5 ans**.



① **Analyse TOL-NE n'est pas une analyse de surveillance mensuelle mais elle demeure indispensable pour:**

- ▶ améliorer la connaissance des facteurs de transfert : atmo – matière organique , sol – matière organique...
- ▶ un suivi de l'environnement en cas de rejet incidentel de tritium.
- ▶ obtenir un indice plus fiable de l'impact du tritium émis sur les organismes vivants.
- ▶ Besoin d'expositions chroniques



## ① Limites de détection usuelles :

- ▶ Surveillance : 10 Bq.L<sup>-1</sup> ( 2 h / échantillon)
- ▶ Environnement : 1 Bq.L<sup>-1</sup> (1,5 j / échantillon).



① **Eau de Référence** : eau dont l'activité tritium est négligeable devant celles de tous les échantillons susceptibles d'être mesurés par le laboratoire. Pour cela, son activité tritium ne devrait idéalement pas dépasser le 1/10 de la valeur de la Limite de Détection.

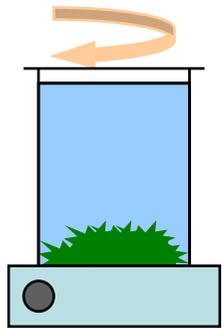
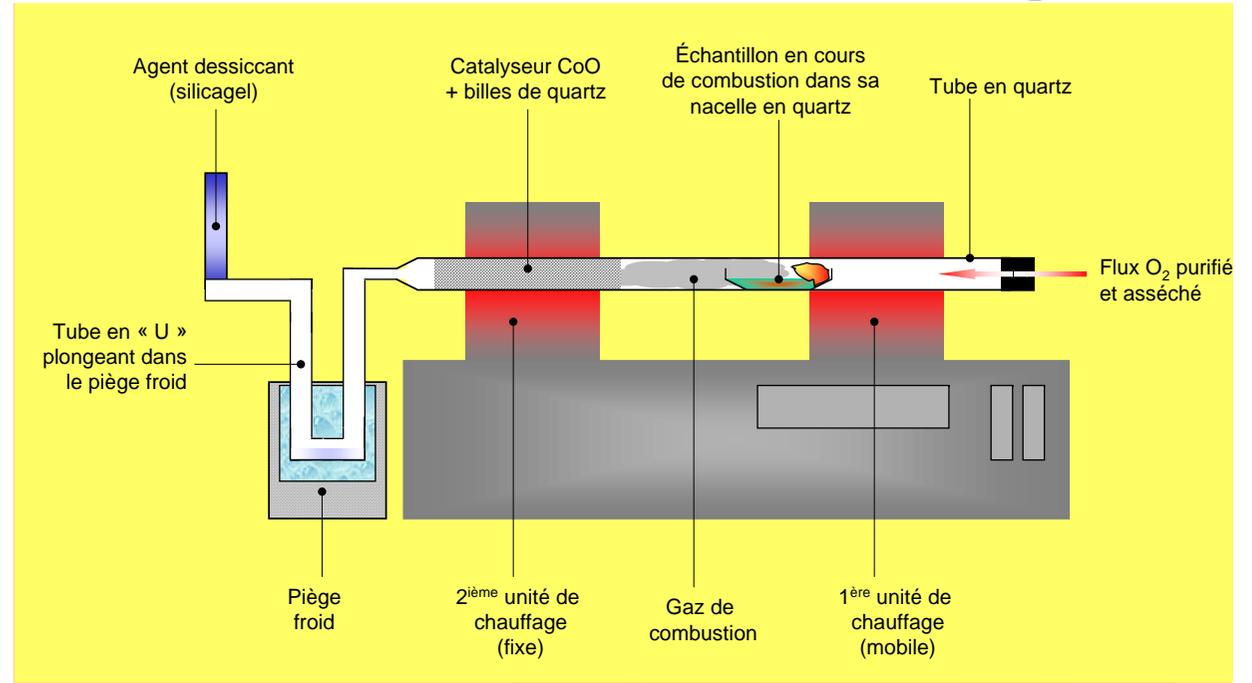
- ▶ **eaux des Abatilles** (CETAMA)  $A < 0,04 \text{ Bq.L}^{-1}$ 
  - ◆ mesure par spectrométrie de masse
- ▶ **eau de forage profond** de Bruyères-le-Châtel  $A < 0,2 \text{ Bq.L}^{-1}$ 
  - ◆ mesure par scintillation liquide après enrichissement électrolytique



Wallac Quantulus



Séchage



Echange labile

Combustion



« X% = valeur indicative du ratio des concentrations dans l'eau »

