

IRSN

INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

Métrologie du plomb 210: une clef de la mesure de la radioactivité dans les eaux destinées à la consommation humaine

17/06/2009 Congrès SFRP Angers

Présenté par J. Loyen, IRSN



Système de management
de la qualité IRSN certifié

Sommaire

- Enjeux de la mesure du 210Pb
- Métrologie du 210Pb
 - Indice d'activité bêta globale
 - Mesure du 210Pb par spectrométrie gamma
 - mesure directe après évaporation
 - concentration par co-précipitation
 - Mesure du 210Pb par scintillation liquide
- Conclusions

Parution le 09/06/2009 sur les sites internet ASN, DGS et IRSN du premier bilan de la qualité radiologique de l'eau mise en distribution en France 2005-2007



Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Stratégie d'analyse:

Circulaire N° DGS/EA/2007/232 du 13 juin 2007 relative à la gestion et au contrôle du risque sanitaire liés à la présence de radionucléides dans les eaux destinées à la consommation humaine

Etablissement d'un profil radiologique, détection d'une anomalie

Indicateurs de qualité	Référence de qualité / valeurs guides
Activité en tritium	100 Bq/L
Activité alpha globale	0,1 Bq/L
<u>Activité bêta globale résiduelle</u>	1 Bq/L
<u>Dose Totale Indicative (DTI)</u>	0,1 mSv/an

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Résultats de mesures / indicateurs calculés:

$$\underline{\text{Bêta global résiduel}} = \text{bêta global} - 27,9^{(1)} \times [\text{K}],$$

avec [K] concentration totale en potassium exprimée en g/l

$$\underline{\text{DTI}} = 730 * (\sum_i (\text{Ci} * \text{h(g)i}))$$

avec Ci : activité volumique exprimée en Bq/l pour le radionucléide i

h(g)i : dose efficace engagée par unité d'incorporation du radionucléide i ingéré par un adulte de plus de 17 ans ⁽²⁾

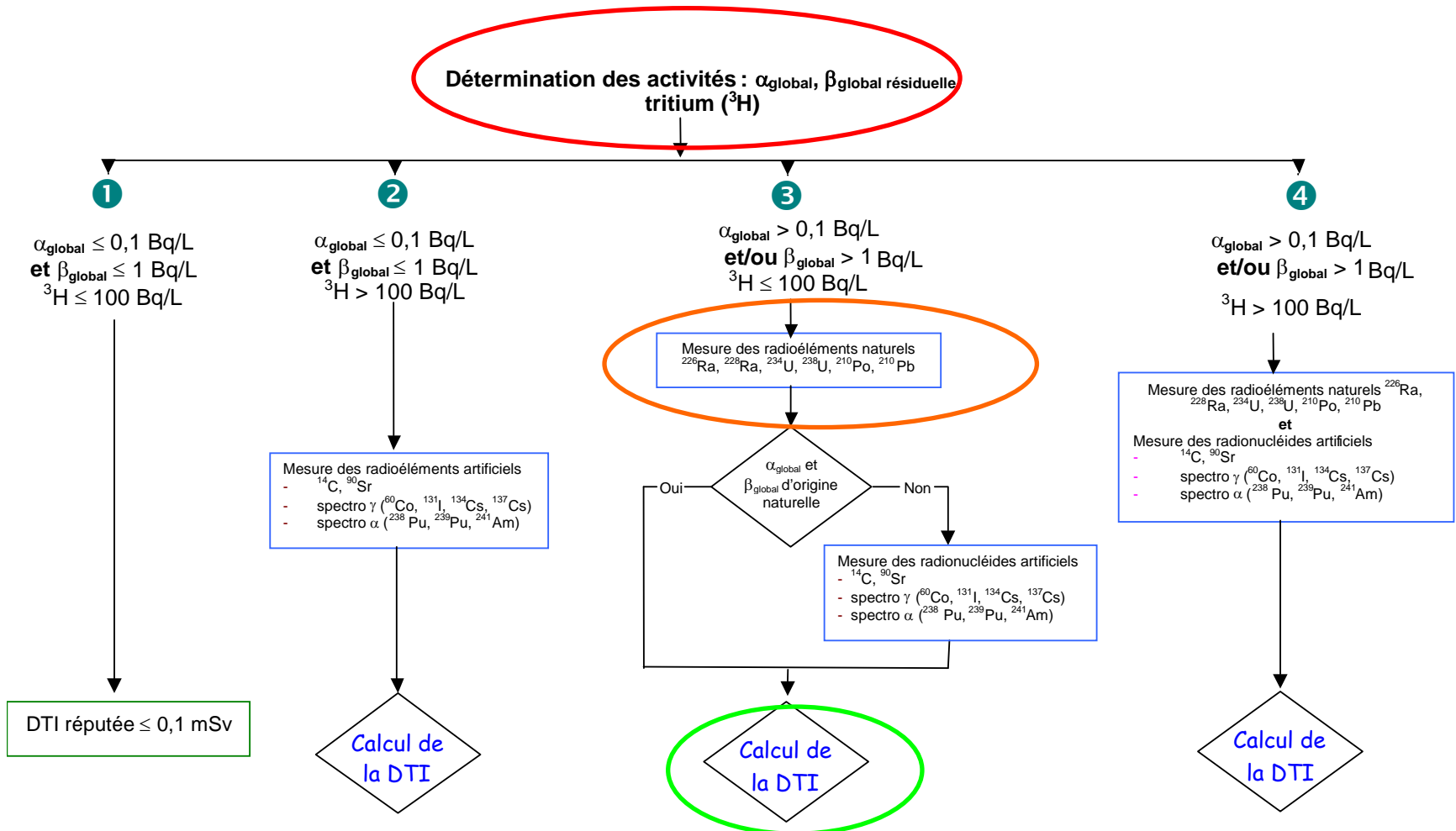
(1) IRSN/DEI/STEME 2008-04 Calcul de la contribution du 40K à l'activité bêta globale

(2) Arrêté du 1er septembre 2003 définissant les modalités de calcul des doses Tableau 1.1

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Analyses complémentaires

Identification et quantification des radionucléides présents

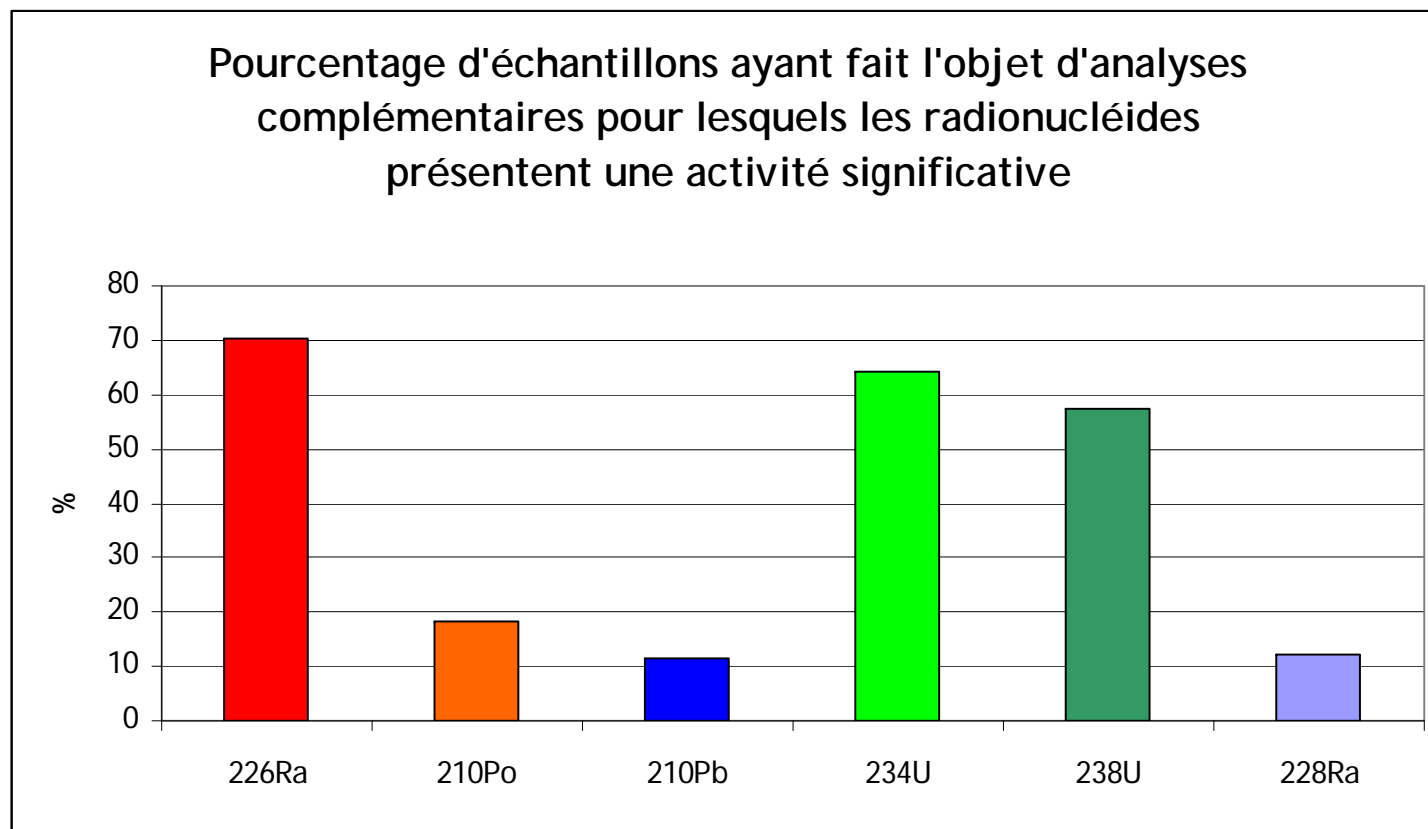


Délibération de l'ASN n° 2007-DL-003 du 7 mars 2007

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Radionucléides naturels présents dans les eaux de consommation humaine

Principalement Radium 226 et isotopes de l'uranium 234 et 238,
Bilan réalisé sur 3400 échantillons dont 765 analyses détaillées ⁽³⁾



(3) IRSN/DEI + DRPH 2009 Eaux de boisson à teneur élevée en radionucléides naturels Analyse de la radioactivité, Doses par ingestion

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ 210Pb et calcul de la DTI

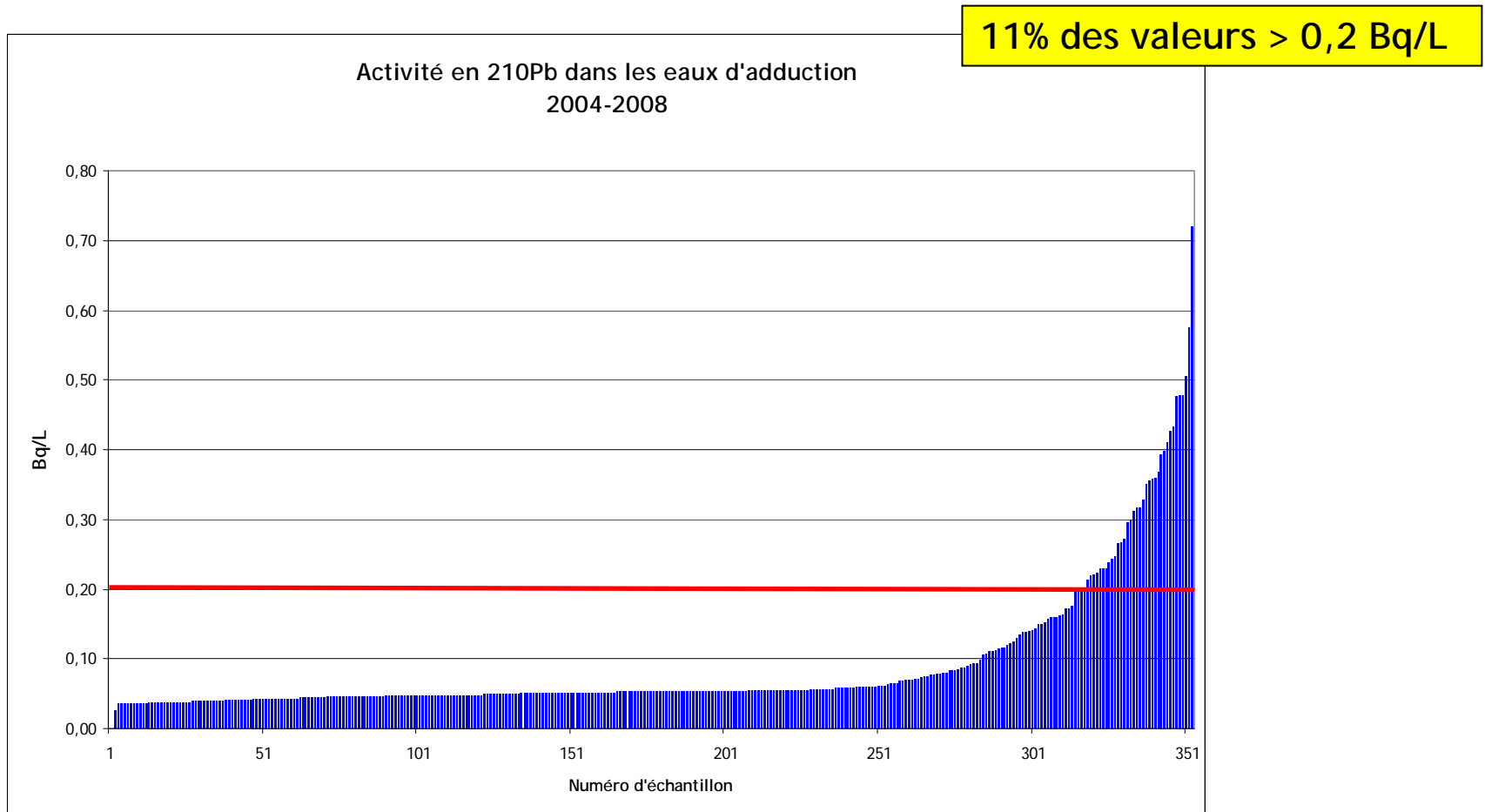
Concentration dérivée de référence: activité qui serait à l'origine d'une dose de 0,1mSv par an pour un adulte consommant 730 litres dans le cas de la présence exclusive du radionucléide considéré ⁽⁴⁾

Paramètres	Doses efficaces engagées par unité d'incorporation (Sv/Bq)	Concentrations dérivées de référence (Bq/L)
Plomb (Pb) 210	$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,20
Polonium (Po) 210	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,11
Radium (Ra) 226	$2,8 \cdot 10^{-7}$	0,50
Radium (Ra) 228	$6,9 \cdot 10^{-7}$	0,20
Uranium (U) 234	$4,9 \cdot 10^{-8}$	2,80
Uranium (U) 238	$4,5 \cdot 10^{-8}$	3,00

(4) IRSN/DEI/STEME 2009-11 Analyse de la radioactivité dans les eaux destinées à la consommation humaine, bilan 2008

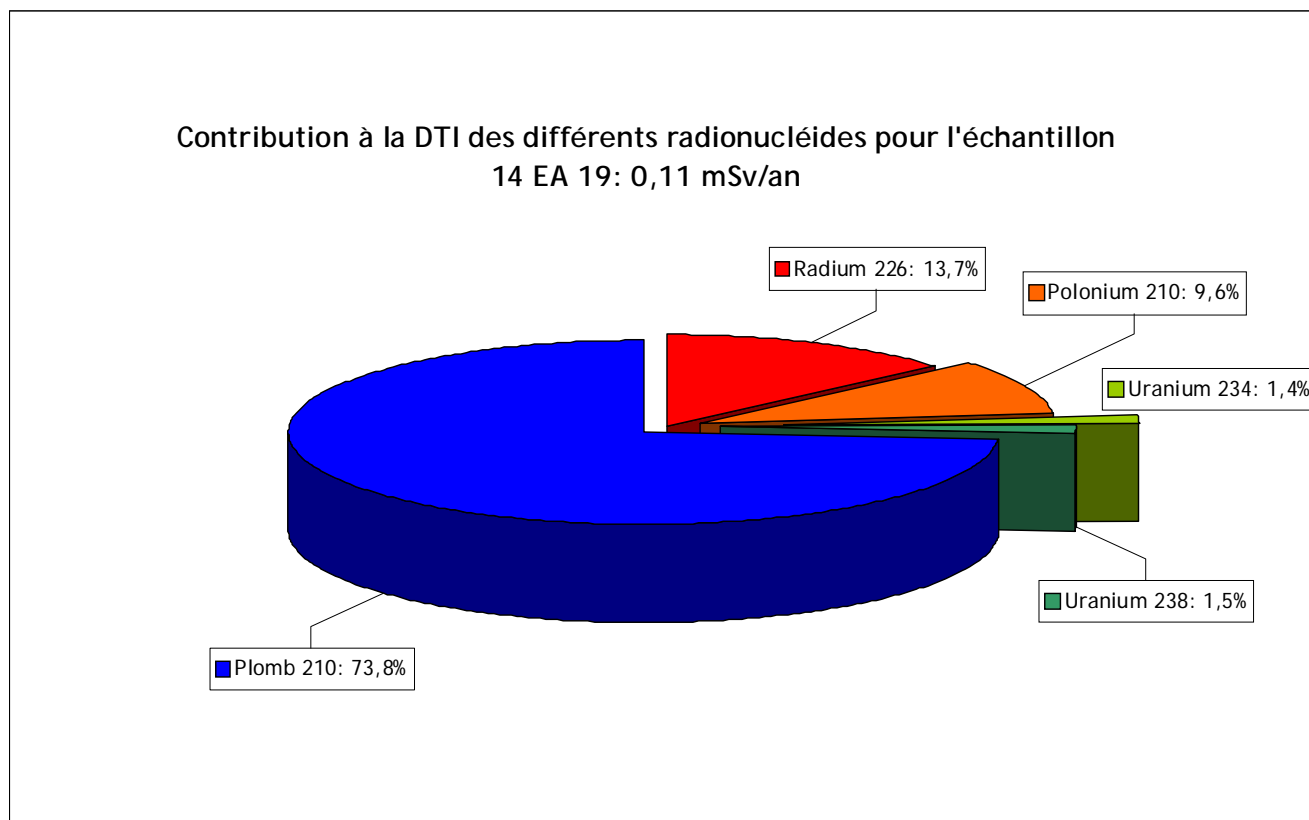
Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Ordre de grandeur des valeurs mesurées (3)



Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

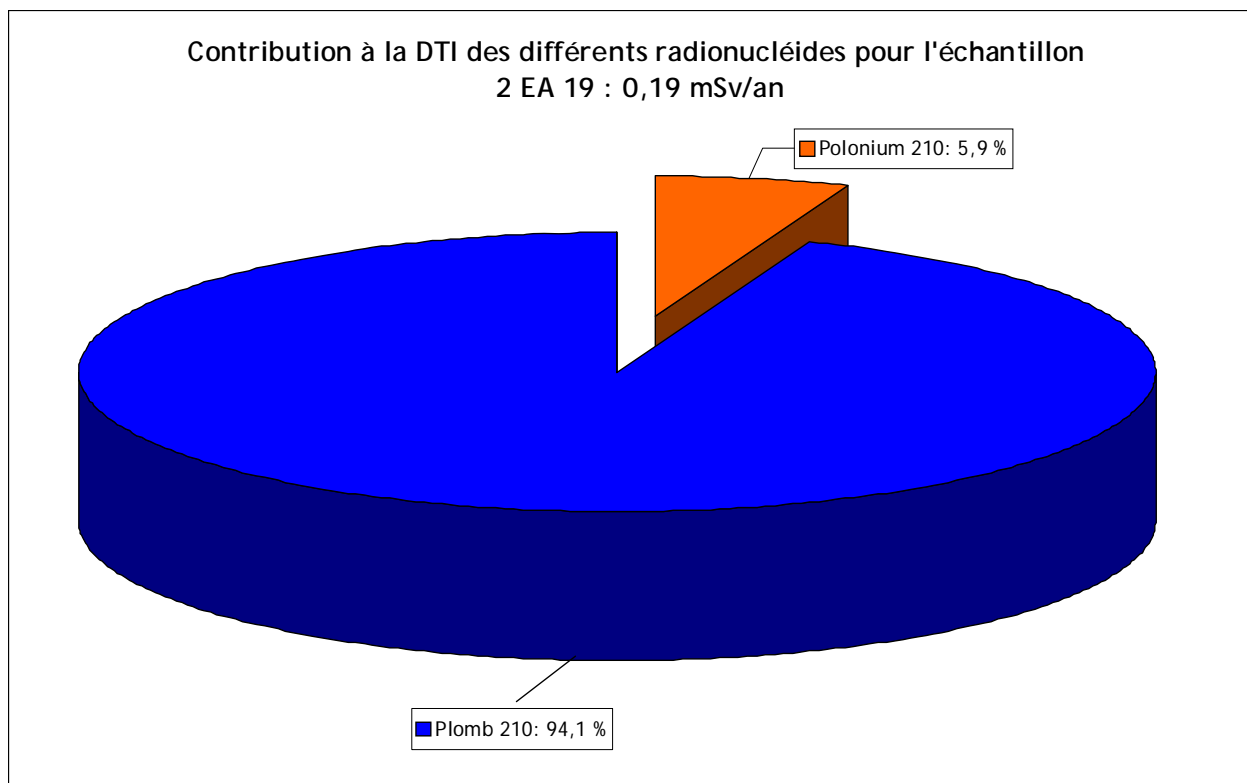
■ Exemples de calcul DTI dans des eaux du département de la Corrèze (4)



Alpha global Bq/l	Bêta global résiduel Bq/l	Radium 226 Bq/l	Polonium 210 Bq/l	Uranium 234 Bq/l	Uranium 238 Bq/l	Plomb 210 Bq/l
0,29+/- 0,03	0,39+/-0,05	0,073 +/- 0,009	0,012 +/- 0,004	0,043 +/- 0,006	0,050 +/- 0,007	0,160 +/- 0,040

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

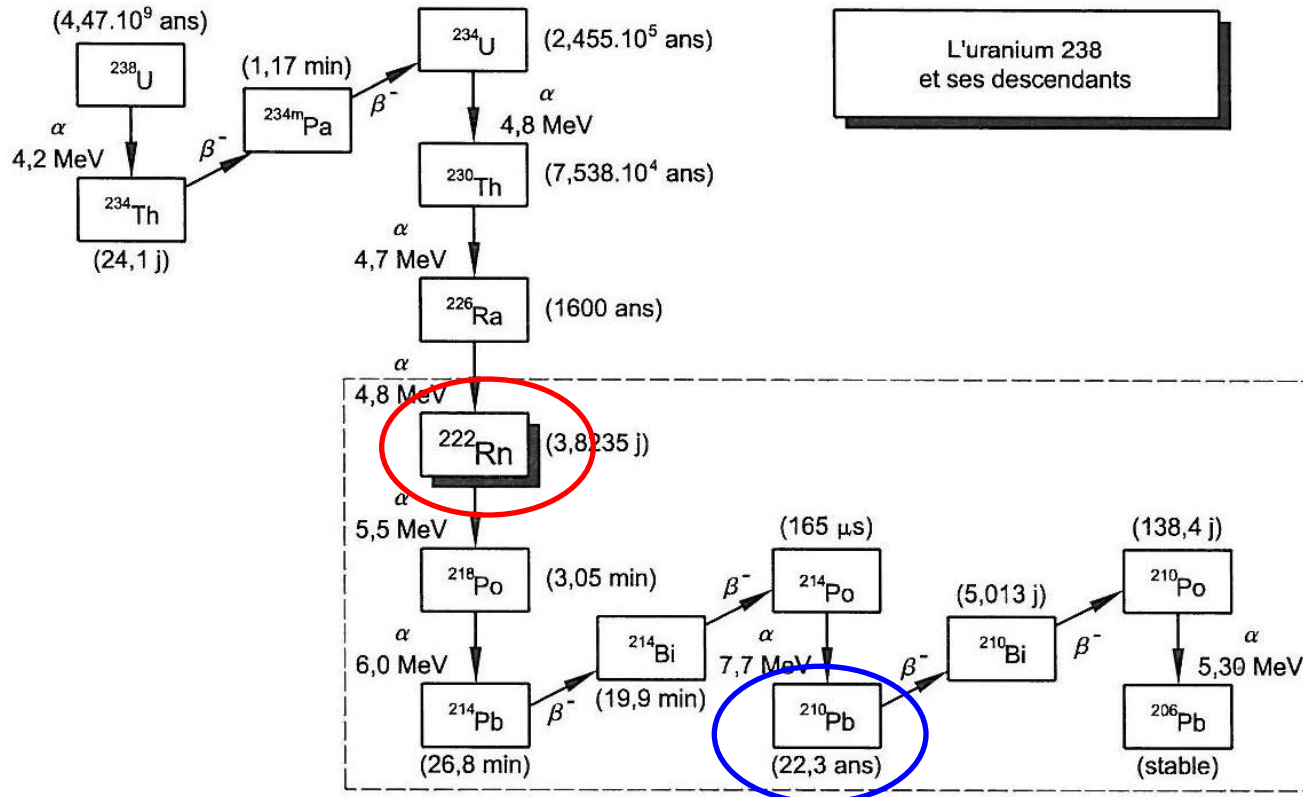
■ Exemples de calcul DTI dans des eaux du département de la Corrèze (4)



Alpha global Bq/l	Bêta global résiduel Bq/l	Polonium 210 Bq/l	Plomb 210 Bq/l
0,088+/- 0,013	0,35+/-0,04	0,013 +/- 0,005	0,360 +/- 0,060

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Origine du 210Pb dans les eaux de consommation humaine



L'uranium 238 et ses descendants

Les enjeux de la mesure du plomb 210 dans les eaux destinées à la consommation humaine

■ Origine du ^{210}Pb dans les eaux de consommation humaine ⁽⁵⁾

Uranium, radium et radon solubles / Thorium, polonium et plomb moins solubles

Plomb très réactif et issu du radon 222

Principale source dans l'atmosphère:

- fixé sur les aérosols
- lessivé lors des précipitations.

⇒ Flux atmosphérique

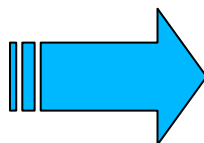
⇒ Flux continental issu de l'érosion (fraction colloïdale)

⇒ Excès de radon 222 dissous dans l'eau

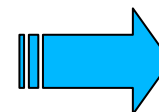
(5) Thèse de doctorat de l'université Paris 6, CNRS-CEA/LSCE C Cazala, 2003

Métrieologie du plomb 210 : généralités

²¹⁰Pb 82		T_{1/2} : 22,3 (2) a	
Plomb / Lead			
Descendant(s) : (β ⁻) Bi-210 (5,013 d), (α) Hg-206 (8,15 min)			
Alpha (1 émission)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
3 720	0,000021	α	Pb-210
Électrons (5 émissions) - Σ(I _α) omis : 0,8 %			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
8,0	38,1	Auger L	Bi-210
31,6	61	ec L	Bi-210
43,3	14,49	ec M	Bi-210
45,99	3,76	ec N	Bi-210
Bêta - (2 émissions)			
E max. (keV)	E moy. (keV)	Intensité (%)	
17	4,1	85,0	
63,5	16,1	15,0	
X (1 émission)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
12,9	33,2	X _K	Bi-210
Gamma (1 émission)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
46,54	4,25	γ	Bi-210
Mode de production : impuretés possibles Ra-226 decay chain -			
Référence : CEA/LNE-LNHB - 2003			



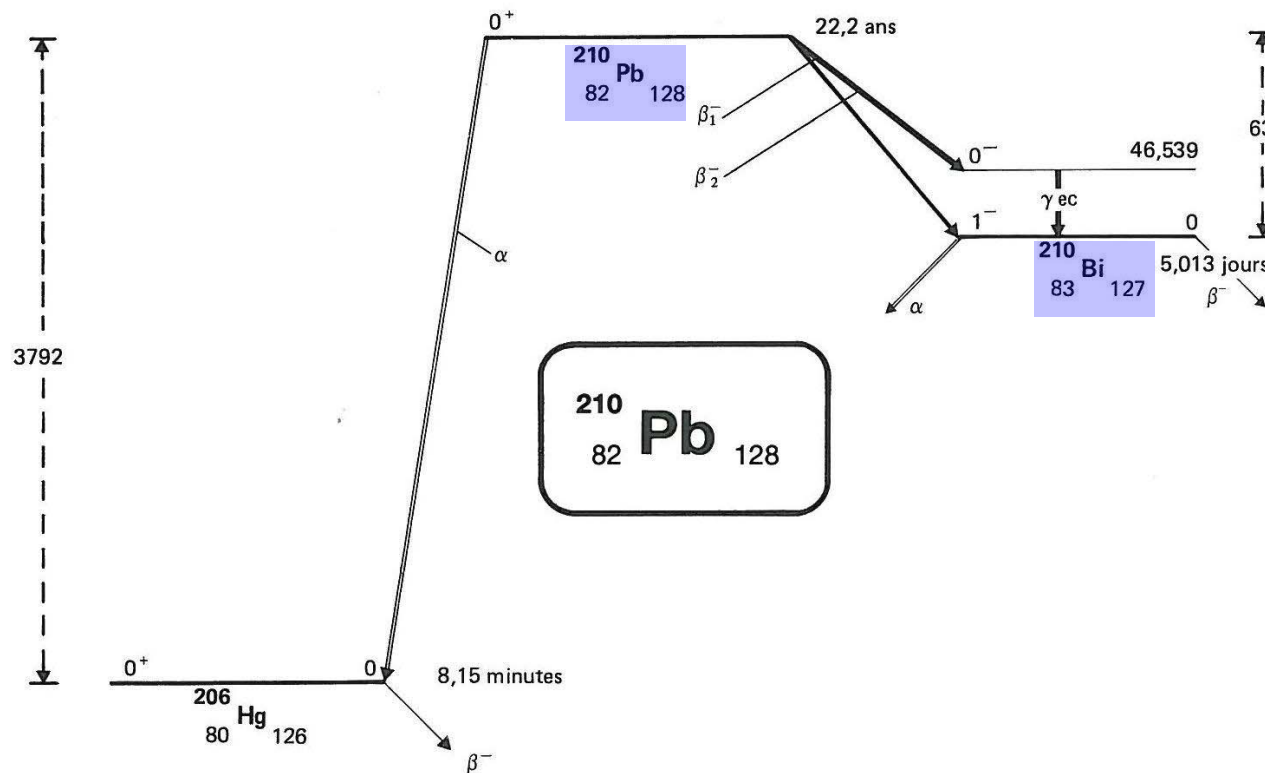
²¹⁰Bi 83		T_{1/2} : 5,013 (5) d	
Bismuth			
Descendant(s) : (β ⁻) Po-210 (138,4 d), (α) Tl-206 (4,202 min)			
Alpha (2 émissions)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
4 649	0,000075	α	Bi-210
4 686	0,000050	α	Bi-210
Bêta - (1 émission)			
E max. (keV)	E moy. (keV)	Intensité (%)	
1 162,1	389,0	99,99987	
Gamma (2 émissions)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
265,7	0,000050	γ	Tl-206
304,8	0,000075	γ	Tl-206
Mode de production		Impuretés possibles	
Bi-209 (n, γ) Bi-210		none	
Ra-226 decay chain		Bi-214	
Référence : CEA/LNE-LNHB - 2003			



²¹⁰Po 84		T_{1/2} : 138,4 (2) d	
Polonium			
Descendant(s) : (α) Pb-206			
Alpha (2 émissions) - Σ(I _α) omis < 0,01 %			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
5 304,38	99,99893	α	Po-210
Gamma (1 émission)			
Énergie (keV)	Intensité (%)	Type	Origine
803,10	0,00107	γ	Pb-206
Mode de production		Impuretés possibles	
Bi-210 (β ⁻) Tl-206		-	
Référence : CEA/LNE-LNHB - 1998			

Métrieologie du plomb 210 : généralités

■ Schéma de désintégration (6) :



(6) Tables du LMRI de 1983

Métrologie du plomb 210 : screening

■ Screening basé sur les mesures d'activités alpha globale et bêta globale

Normes NF M60-800 et 801, pour le bêta équivalent ^{90}Sr - ^{90}Y (émissions bêta moyennes respectivement 196 keV et 927 keV) ⁽⁶⁾

Compte tenu de l'énergie de l'émission moyenne bêta du ^{210}Pb (16,1 keV), peu détecté (environ 14%) :

Echantillon	Activité en ^{210}Pb de la solution de référence à l'équilibre (Bq/L)	Activité bêta globale mesurée (Bq/L)
Eau dopée	$1,03 \pm 0,03$	$1,08 \pm 0,08$
Eau dopée après séparation chimique Pb/Bi		$0,14 \pm 0,01$

■ Valeur guide β_T résiduel: 1 Bq/L et CDR du ^{210}Pb : 0,2 Bq/L

Or, il se peut qu'il soit seul en solution sans les précurseurs et sans son descendant émetteur alpha ^{210}Po à l'équilibre (exemple 2 EA 19 précédent)



Un échantillon présentant une DTI supérieure à la référence de qualité de 0,1 mSv/an du fait de la présence de plomb 210 "seul" en solution peut passer au travers du screening

Métrologie du plomb 210 : mesure par spectrométrie gamma

■ Une mesure délicate

Le plomb 210 est émetteurs gamma à une énergie de 46,54 keV avec une intensité de 4,6%

- Le laboratoire devra s'équiper d'un détecteur basses énergies (type N)
- La mesure ne sera pas très performante en terme de limite de détection
- L'étalonnage doit se faire idéalement avec du plomb 210 ou au moins des émetteurs gamma de basses énergies (^{241}Am)
- Les phénomènes d'auto-atténuation doivent être pris en compte

■ Mesure après concentration

Suivant la norme NF M60-807, il est possible de concentrer par évaporation lente un volume d'eau important à sec pour faire une mesure de spectrométrie gamma sur le résidu.

Principale difficulté: maîtrise de la géométrie finale de mesure et l'étalonnage

Métrologie du plomb 210 : mesure par spectrométrie gamma

Phase d'évaporation	Fabrication de la géométrie	Spectrométrie gamma
		

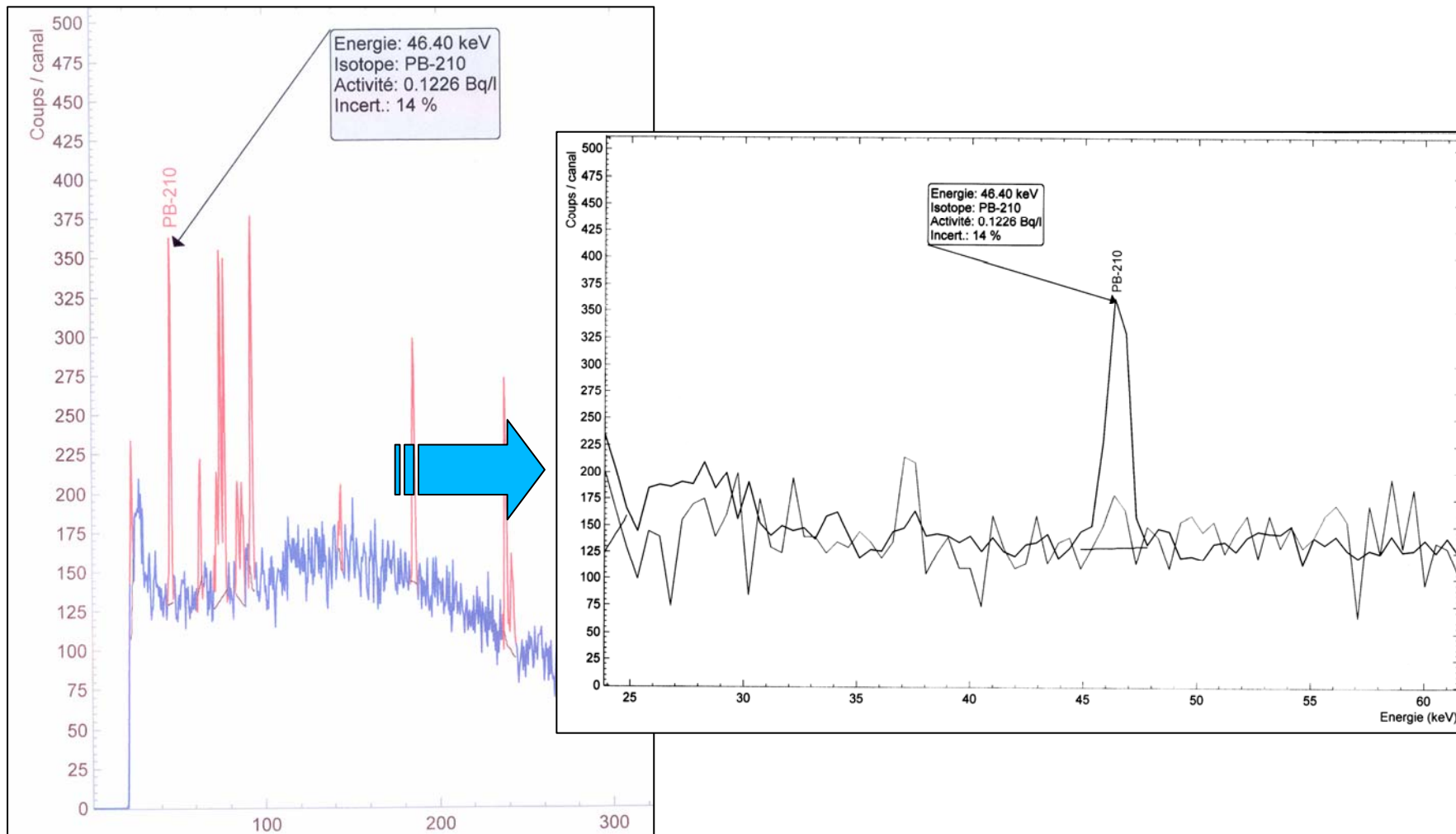
norme NF M60-807, LD: 0,050 Bq/L pour 5 litres évaporés

Atout: laboratoire d'étalonnage possédant des sources raccordées de ^{210}Pb

Biais de non reproductibilité / étalon modélisé à environ 10%



Métrologie du plomb 210 : mesure par spectrométrie gamma



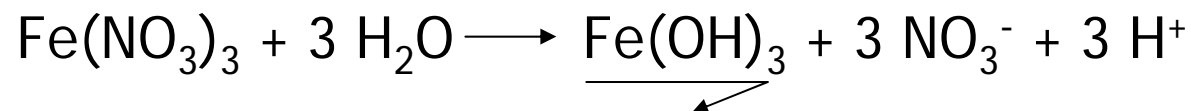
Métrologie du plomb 210 : mesure par spectrométrie gamma

■ Comment obtenir une géométrie de comptage reproductible ?

S'éloigner de la norme NF M60 807 et changer de protocole: la co-précipitation ⁽⁷⁾

Idée: concentrer l'échantillon en entraînant la totalité des radionucléides d'intérêt par une co-précipitation non sélective et fabriquer une géométrie de comptage par spectrométrie gamma reproductible

L'hydroxyde de fer entraîne les actinides et le plomb



(7) Coleccion informes tecnicos 11.2005, Serie vigilancia radiological ambiental, Procedimiento 1.9 CSN

Métrologie du plomb 210 : mesure par spectrométrie gamma

■ Caractéristiques de la géométrie de comptage obtenue:

- Reproductible,
- Homogène,
- Facile à mettre en œuvre,
- Peu de gain au niveau de la LD= 0,055Bq/L, pe =5 L.



■ Validation:

Participation à un essai inter-laboratoire CETAMA GT 18

Echantillon	210Pb Bq/L	Valeur de référence Bq/L	Test de compatibilité
A	5,5 ± 1,6	7,2 ± 1,0	< 1
B	3,0 ± 0,5	3,6 ± 0,5	< 1

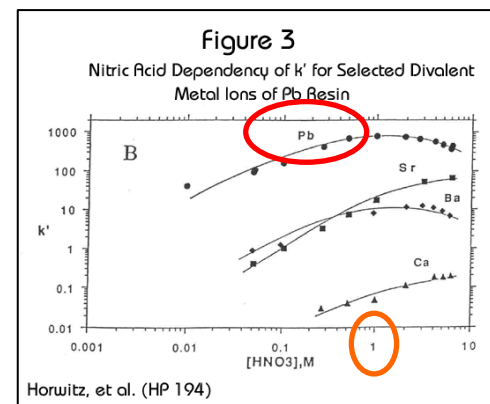
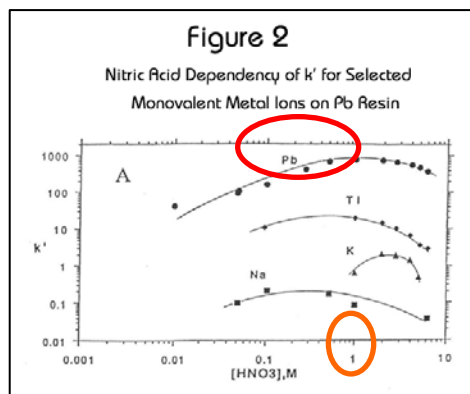
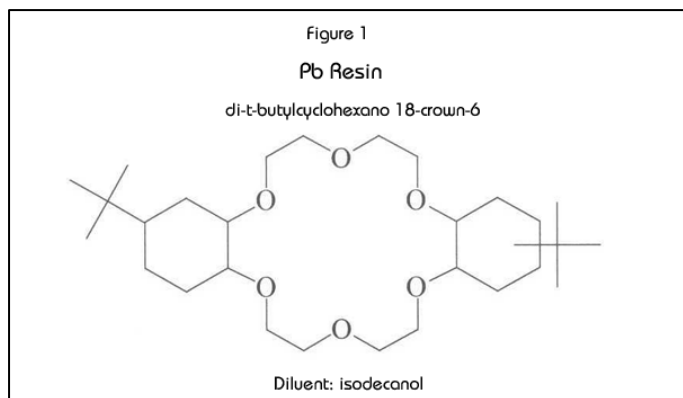
■ Poursuite du développement:

Eaux riches en Ca, autres précipitations, autres essais inter-laboratoires...

Métrieologie du plomb 210 : mesure par scintillation liquide

■ Principe ⁽⁸⁾





- Concentration de l'échantillon par précipitation des hydroxydes de fer
- Séparation chimique sélective du plomb des autres éléments de la matrice et en particulier du Bi sur une résine contenant un éther couronne dilué dans l'isodécaneol
- Etablissement du rendement de manipulation sur la base d'un entraîneur de Pb stable mesuré par ICP-AES
- Mesure par scintillation liquide immédiate (et après recroissance du ²¹⁰Bi)
- LD = 0,030Bq/L, pe = 1L



(8) Dosage du ²¹⁰Pb par scintillation liquide, M. Mokili Subatech, 2005

Métrologie du plomb 210 : mesure par scintillation liquide

■ Protocole

Concentration	Séparation	Rendement chimique	Scintillation liquide
			

■ Exploitation des mesures

- Blancs de méthode
- Courbe de quenching (évaluation du rendement de détection)
- Budget incertitudes

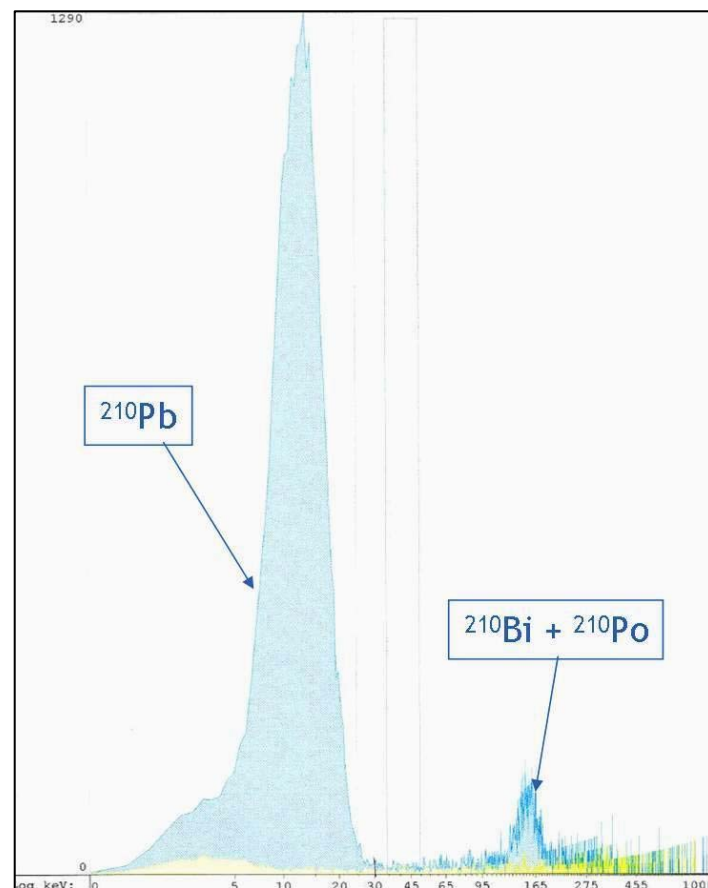
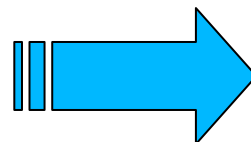
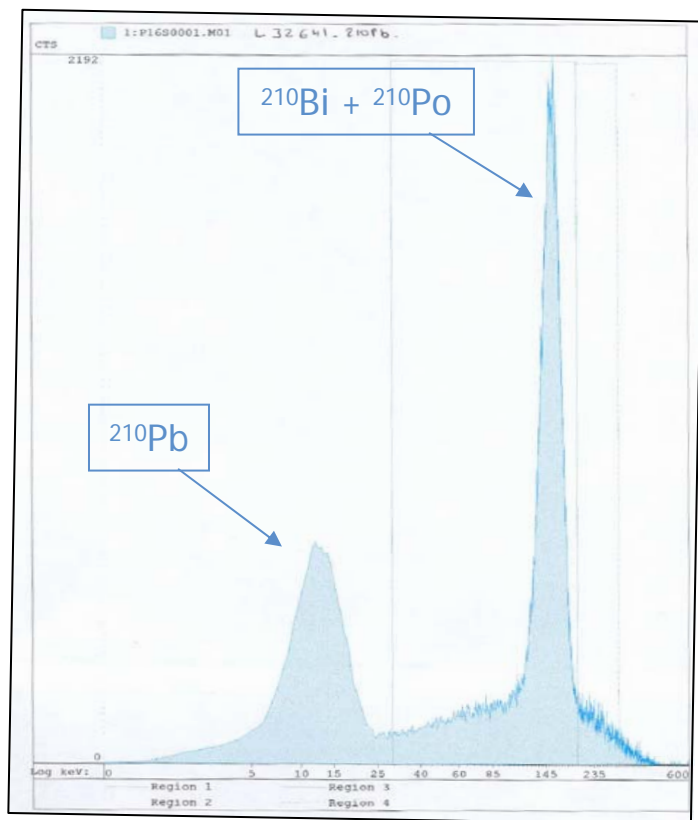
$$A = \frac{[N_{brut}(cpm) - bdf(cpm)]}{60 * Effc * V_{tot} * Rdt}$$

$$Rdt = \frac{Pb_{\text{après radiochimie}}}{Pb_{\text{entraîneur traceur}}}$$

Métrieologie du plomb 210 : mesure par scintillation liquide

■ Mesure par scintillation liquide

Difficultés: étalonnage et recroissance du ^{210}Bi



Métrologie du plomb 210 : comparaison des 3 méthodes

■ Eaux du Limousin Bq/L

Echantillon	Gamma évaporation	Gamma précipitation	Scintillation liquide
1	0,12 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,17 ± 0,03
2	0,12 ± 0,04	0,17 ± 0,07	0,17 ± 0,03

■ Comparatif

	Gamma évaporation	Gamma précipitation	Scintillation liquide
+	Normalisé Simple	Rapide Géométrie maîtrisée	Assez rapide Norme en projet Pe diminuée
-	Long, Pe importante Géométrie / étalonnage	Plus complexe Pe importante	Etalonnage Recroissance du ²¹⁰ Bi

Conclusions

- Mesurer le plomb 210 dans l'eau est un réel défi métrologique,
- Compte tenu des enjeux d'impacts sanitaires, le laboratoire a mis en œuvre des développements et dispose désormais de 3 protocoles présentant chacun des avantages et des inconvénients: ils sont complémentaires,
- L'indicateur de qualité activité bêta globale résiduelle peut dans certains cas particuliers ne pas permettre de détecter la présence de ^{210}Pb pourtant à l'origine d'une DTI supérieure à 0,1 mSv/an,
- Il conviendrait de faire évoluer la réglementation sur la base de ce retour d'expérience pour imposer une mesure de plomb 210 dans le cas d'une première adduction dans certaines zones géographiques et dans le cas de ressources superficielles alimentées directement par les précipitations. La connaissance des données de terrain (origine hydrologique des ressources, nature du sous sol...) sera cruciale pour aboutir à un dispositif efficace.

Le travail de toute une équipe de chimistes et de physiciens:



Merci de votre attention !