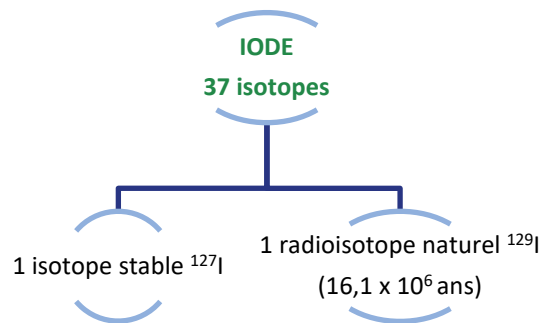


# UNE NOUVELLE ETAPE DE FRANCHIE DANS LA QUANTIFICATION DE L'IODE $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ A BAS NIVEAU PAR ICP-MS/MS

Coralie CARRIER, Azza HABIBI, Céline AUGERAY,  
Delphine HALOCHE, Anh-Thi TRAN

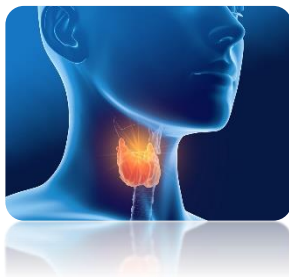
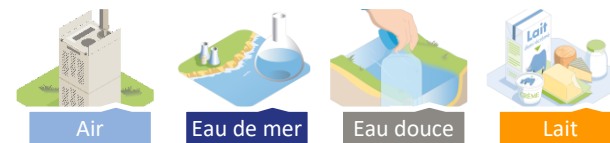
# L'iode



Rejetés par les usines de retraitement du combustible dans l'**atmosphère** et dans le **milieu marin** ou en cas d'accident nucléaire



$^{129}\text{I}$  peut donc se retrouver dans l'**eau de mer**, l'**air**, puis être transféré dans les **eaux douces** ou les **végétaux**, puis au **lait** après ingestion par les mammifères



L'iode est un constituant essentiel de la glande thyroïde

$^{129}\text{I}$  pourrait donc se lier à celle-ci

Un suivi régulier de la concentration en  $^{129}\text{I}$  dans les matrices environnementales est donc nécessaire pour garantir au mieux la protection des populations

## Propriétés physico-chimiques de l'iode

### Halogène volatil :

Se sublime à température ambiante

### Existe sous de **nombreuses formes** ( $\neq$ degrés d'oxydation) :

-1, 0, +1, +3, +5 et +7

$\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{HIO}_4$ ,  $\text{HIO}_3$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{IO}_5\text{H}^{2-}$ ,  $\text{IO}_5^{3-}$  .....

### Emissions principales de désintégration :

$\beta^- \rightarrow E_{\text{max}} = 154 \text{ keV (100 \%)}$

$\gamma \rightarrow 39,6 \text{ keV (7,42 \%)}$

$X \rightarrow 29,8 \text{ keV (37,8 \%)}$

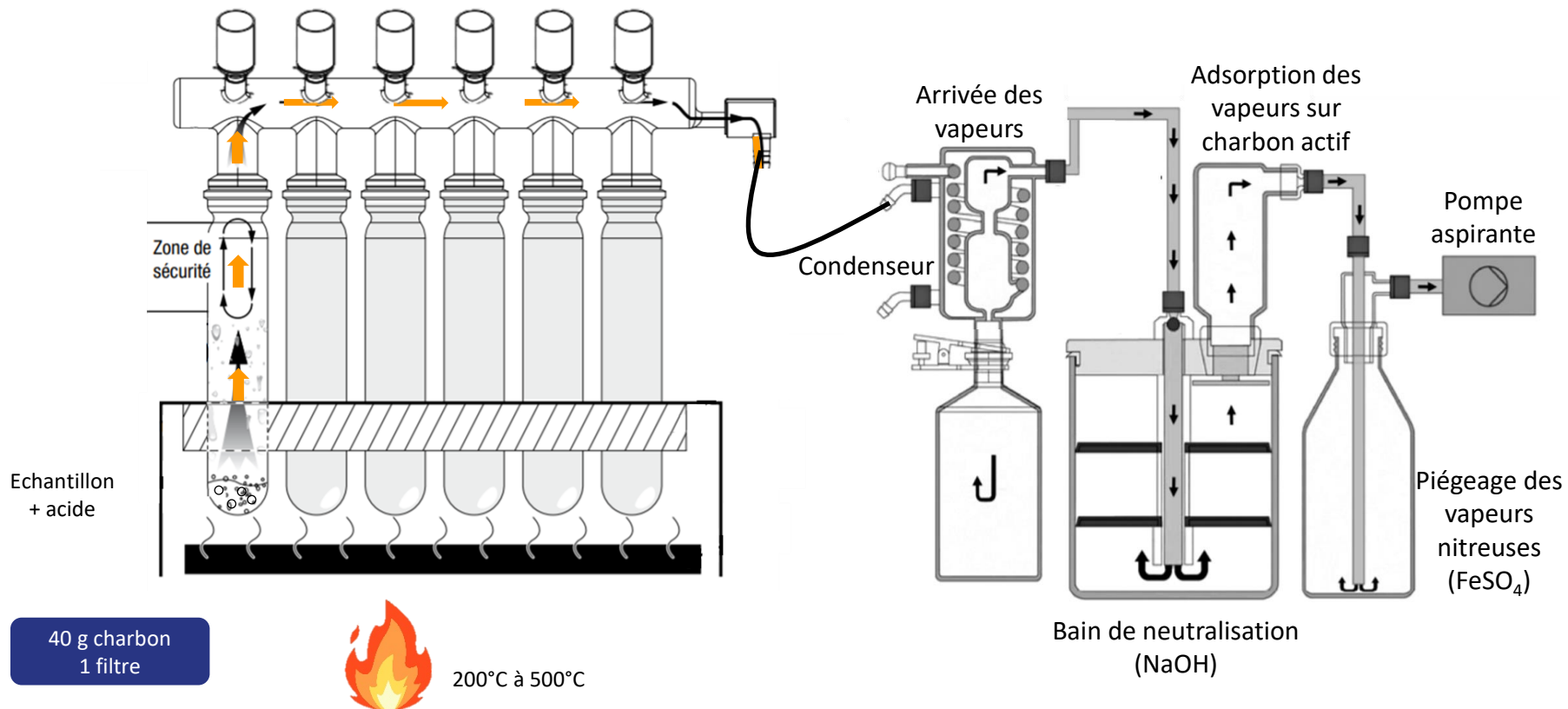
Anticiper les changements de forme

Evaporation impossible pour ajuster les milieux d'extraction, de purification et de mesure

### 3 étapes majeures

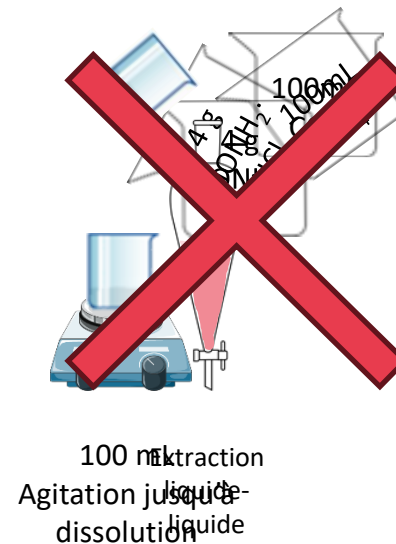
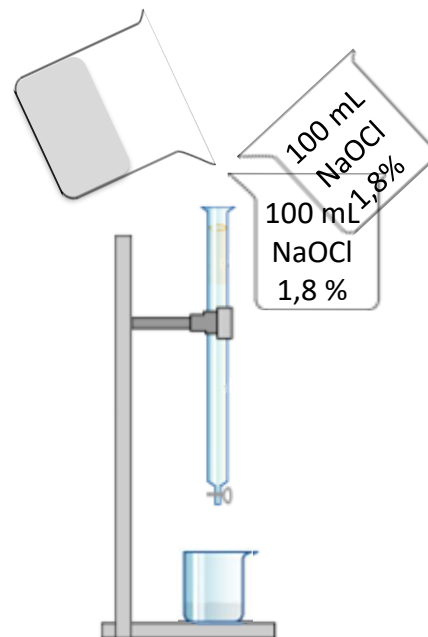
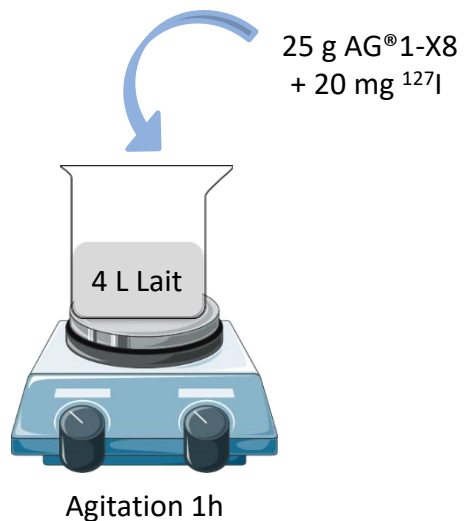


## Système de minéralisation fermé (BUCHI) : filtres et charbons [1]



[1] C. Carrier *et al.*, 'Determination of environmental gaseous  $^{229}\text{Pu}$  trapped in charcoal cartridges by ICP-MS/MS', *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 332, no. 6, pp. 2003–2015, Jun. 2023, doi: 10.1007/s10967-023-08845-0.

## Extraction en phase solide : lait



## 3 étapes majeures

### Extraction

- Air : Filtres et charbons actifs
- Lait

### Purification

- Solutions d'extraction
- Eau de mer



### Mesure

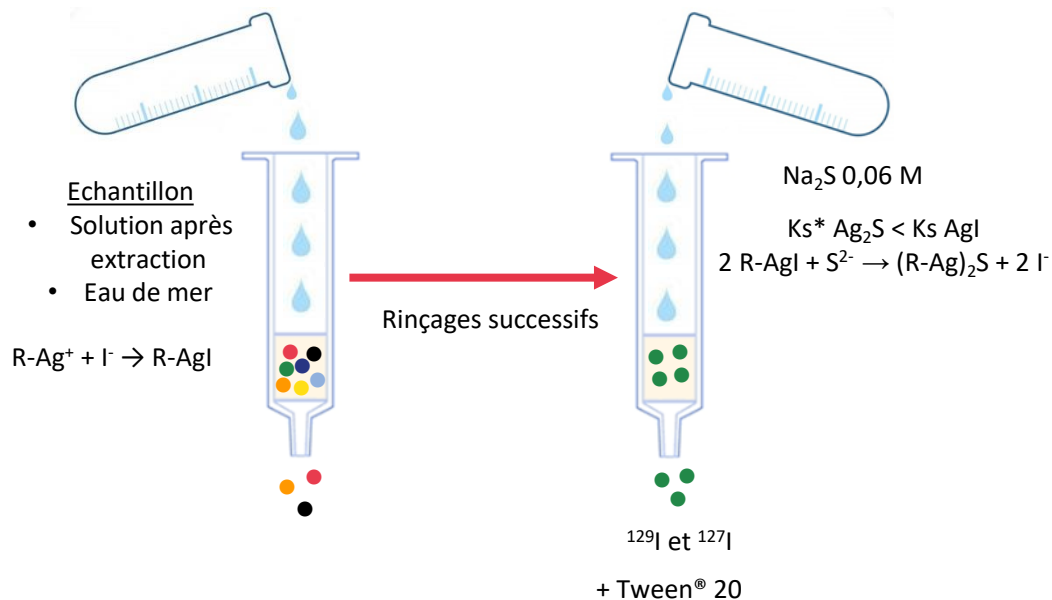
Milieu compatible avec la purification



Milieu compatible avec la mesure

## Purification de l'échantillon et traitement des eaux de mer

[ Extraction en phase solide (SPE) : colonnes préparées avec la résine CL de Triskem et chargée en  $\text{Ag}^+$



### Avantages

- ✓ Rapide (1h30 pour 15 échantillons)
- ✓ Couplage possible avec des certaines techniques de mesure
- ✓ Concentration de l'iode x 200
- ✓ Possibilité de séparation simultanée de Cl et I
- ✓ Non nocive
- ✓ Elimination des interférents polyatomiques



## 3 étapes majeures

### Extraction

- Air : Filtres et charbons actifs
- Lait

### Purification

- Solutions d'extraction
- Eau de mer

### Mesure

- Solutions purifiées
- Eau douce



Milieu compatible avec la mesure



## Mesure de l'iode par ICP-MS/MS (Agilent 8900)



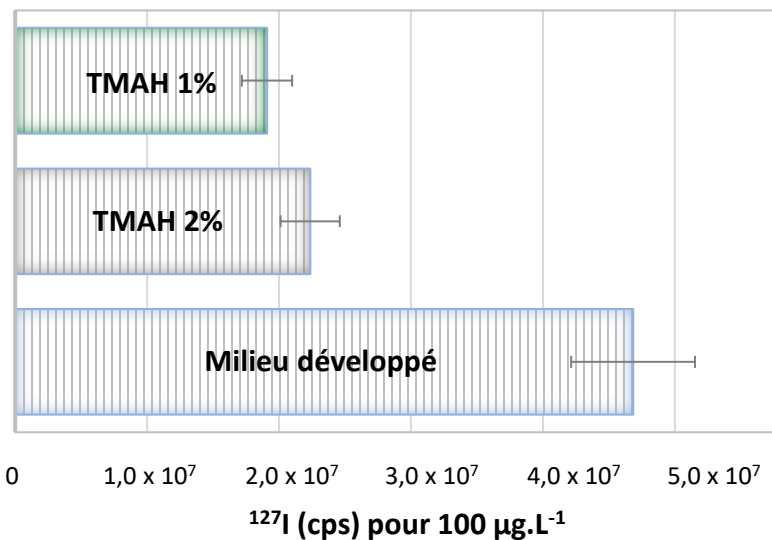
- Technique indépendante de l'énergie d'émission
  - Mesure en fonction du rapport masse/charge (m/z)
- Excellente sensibilité et sélectivité

Mais...

- Interférents non spectraux : Effets matrice et effet mémoire  
→ Milieu de mesure à définir
- Interférents spectraux :
  - Utilisation du triple quadripôle + corrections
  - Purification + utilisation du triple quadripôle

Interférent	Élément	Interférent	Type d'interférence	Origine
<b><sup>129</sup>I (m/z 129)</b>	Xe	<sup>129</sup> Xe <sup>+</sup>	Isobarique	Impureté dans Ar
	I	<sup>127</sup> IH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>127</sup> ID <sup>+</sup>		
	Mo	<sup>97</sup> Mo <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Polyatomique	Echantillon
	Cd	<sup>113</sup> Cd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>		
	In	<sup>113</sup> InO <sup>+</sup> , <sup>115</sup> In <sup>14</sup> N <sup>+</sup>		
Y	<sup>89</sup> Y <sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>			

## Mesure directe de l'iode par ICP-MS/MS



Milieu développé :

0,1 %  $\text{NH}_4\text{OH}$

3 % Tween® 20

1 % Acide ascorbique

TMAH présente la meilleure sensibilité pour la mesure de  $^{129}\text{I}$  dans la littérature

- Meilleure sensibilité avec milieu optimal développé qu'avec TMAH (jusqu'à 2 %)
- Concentration élevée en ICP-MS

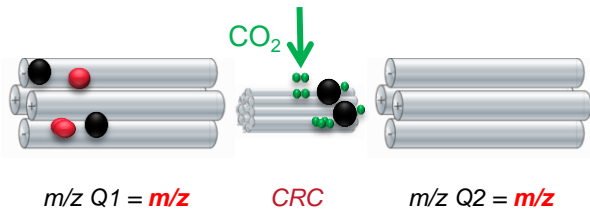
Gain d'un facteur > 2 en sensibilité

Milieu développé utilisé pour la suite des travaux

# Interférence isobarique $^{129}\text{Xe}^+$

## [ Suppression grâce au triple quadripôle : 2 modes

**1/ On-mass :** les interférents sont éliminés avant la détection (collision et/ou réaction)



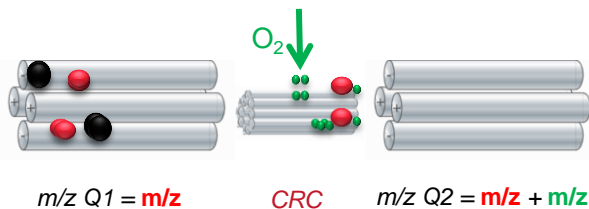
$$m/z \bullet = m/z \bullet$$

$$m/z \bullet \neq m/z \bullet + m/z \bullet$$



Détection de l'analyte à  $m/z \bullet$

**2/ Mass-shift :** l'analyte réagit avec le gaz et son  $m/z$  est modifié



$$m/z \bullet = m/z \bullet$$

$$m/z \bullet \neq m/z \bullet + m/z \bullet$$



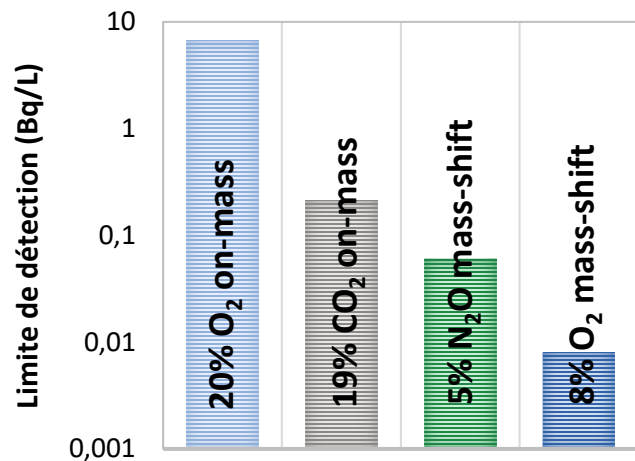
Détection de l'analyte à  $m/z \bullet + m/z \bullet$

**Objectif :** - Minimiser le nombre de coups dus au  $^{129}\text{Xe}^+$   
- Maximiser la sensibilité lors de la mesure de l'iode

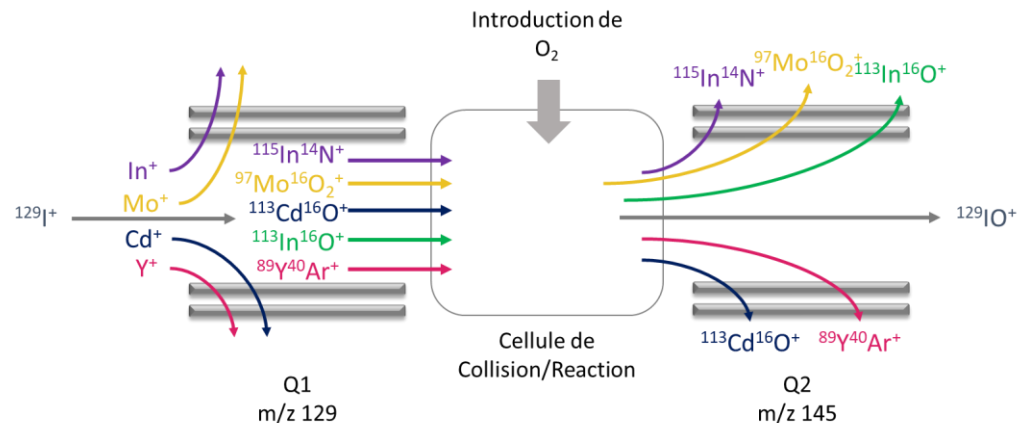
} Maximiser le rapport signal/bruit afin de minimiser la LD\* en  $^{129}\text{I}$   
et le rapport  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$

Quel mode utiliser ? Avec quel gaz ?

## Choix du mode de mesure et du gaz et étude des interférents [2]



O<sub>2</sub> sélectionné en mass-shift  
 ➤ Meilleur signal/bruit



Interférents polyatomiques supprimés

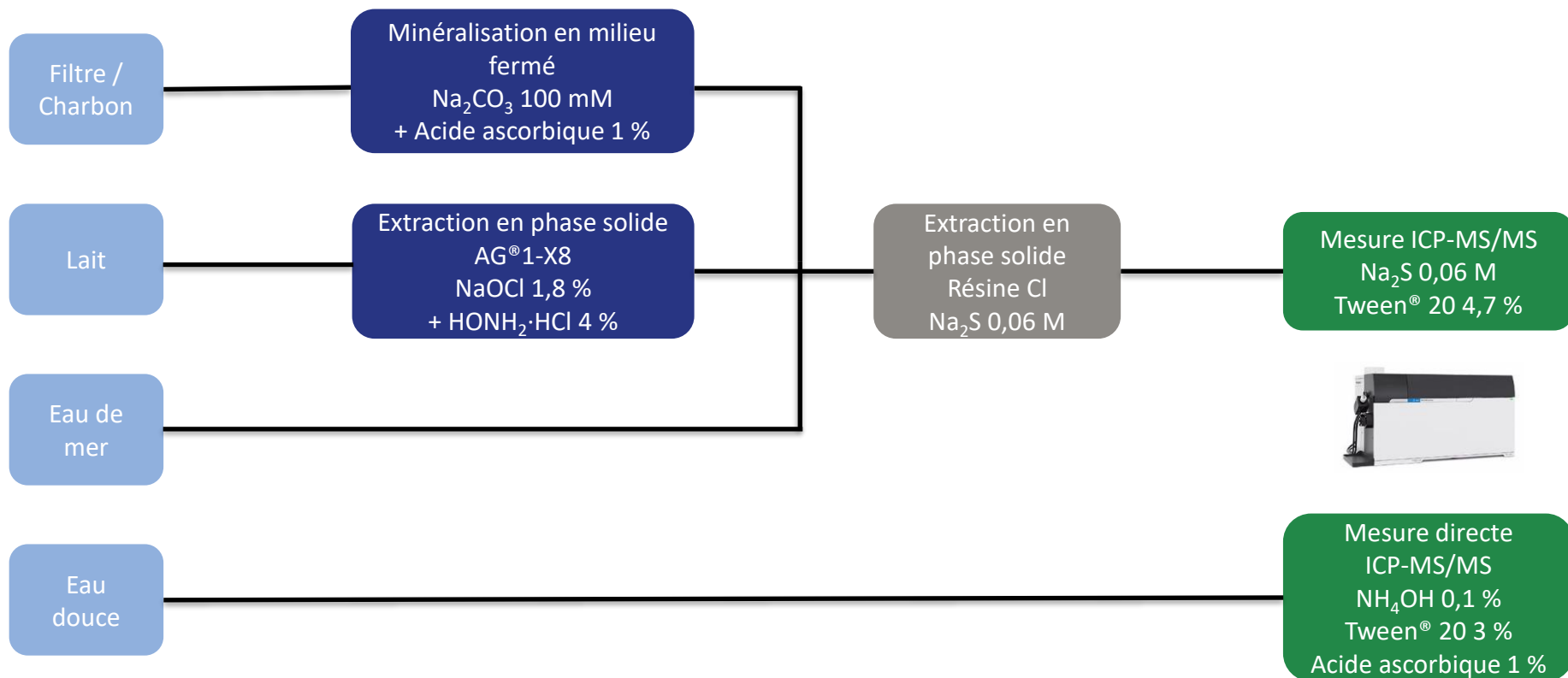
Taux de double hydrure et sensibilité en abondance

➔ soustraction avec rapport  $^{127}\text{IOH}_2^+ / ^{127}\text{IO}^+$  d'une solution de référence

➔ Optimisation des paramètres de l'ICP-MS/MS (accélération axiale, discrimination énergétique, etc...)

LD minimale théorique ~ 11 mBq/L en mesure directe

## Stratégie de quantification



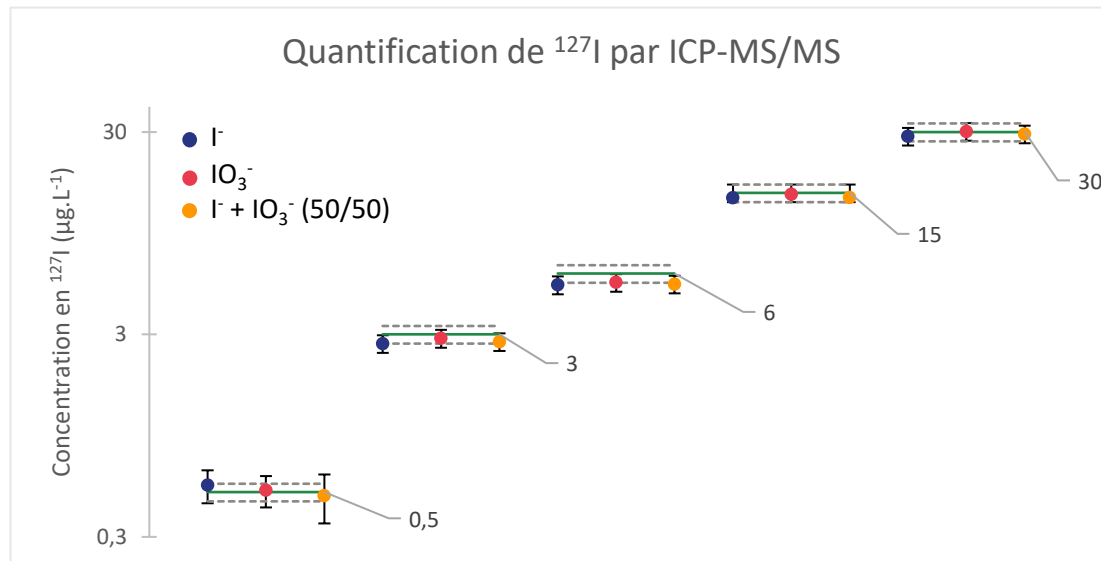
## Quantification de $^{127}\text{I}$

[ Echantillons synthétiques (eau Milli-Q + NaI)

Choix de l'étalon interne

Élément	Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation
Tellure 126	9,01 eV
Iode 127	10,45 eV

Gamme d'étalonnage de 0,2 à 50  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$



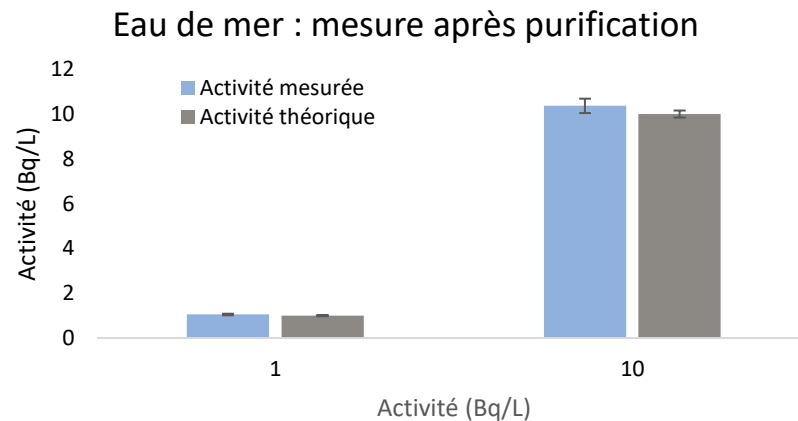
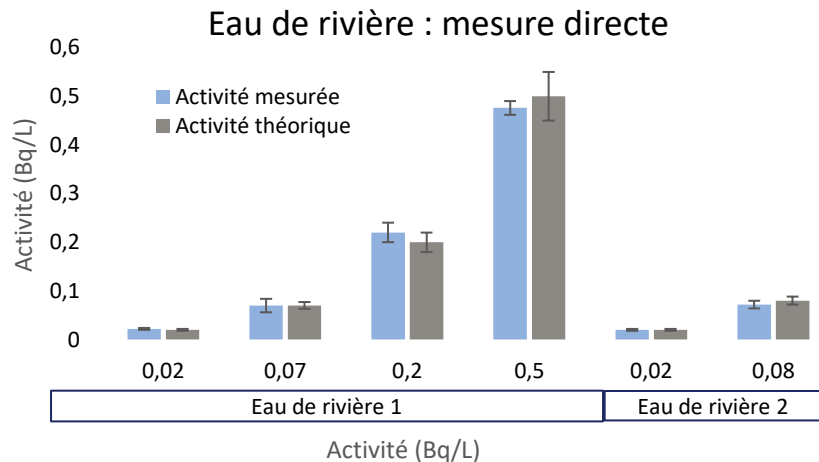
Et la mesure de  $^{129}\text{I}$  ?



Très bons résultats pour les iodures et les iodates

## Détermination de $^{129}\text{I}$ dans les eaux

Activité théorique : échantillons dopés en  $^{129}\text{I}$  avec une source certifiée fournie par le LEI\*



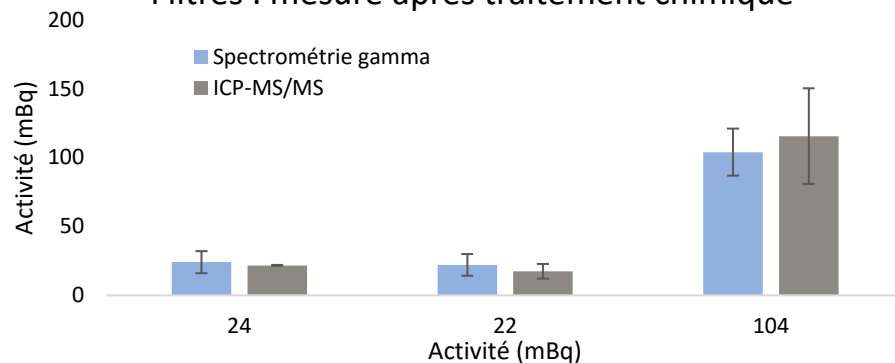
➤ Résultats concordants



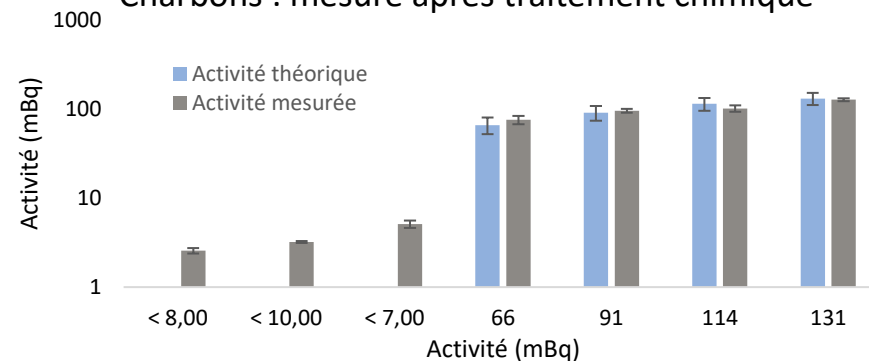
## Détermination de $^{129}\text{I}$ dans les filtres et charbons

Activité théorique : échantillons mesurés en spectrométrie gamma

Filtres : mesure après traitement chimique



Charbons : mesure après traitement chimique

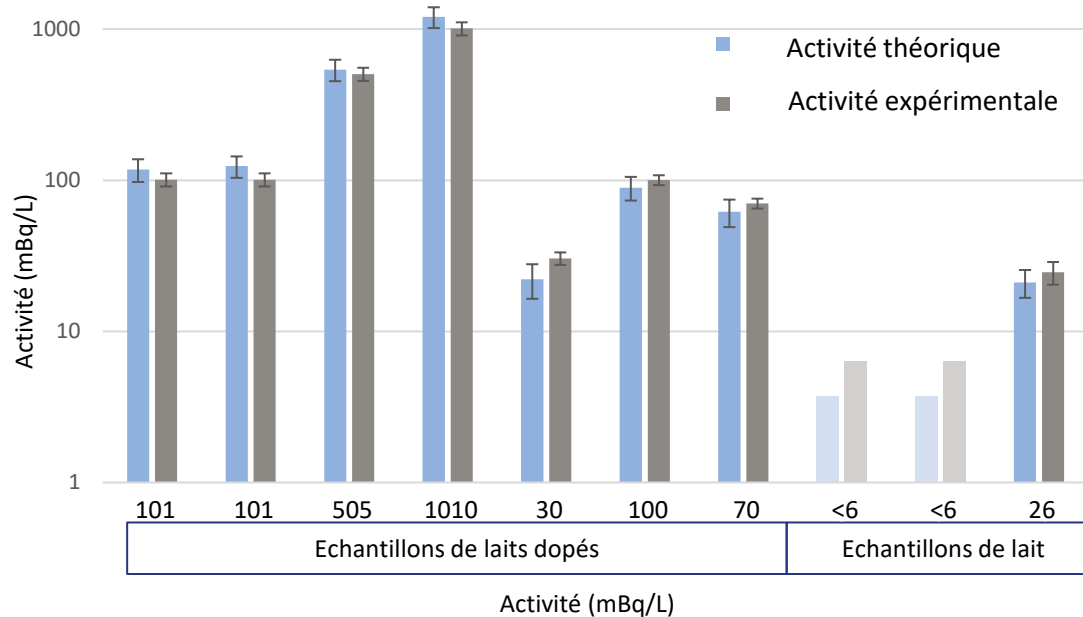


➤ Résultats concordants

➤ Incertitudes 4 x meilleures pour l'ICP-MS/MS

➤ Limite de détection en  $^{129}\text{I}$  permet d'étendre les études environnementales

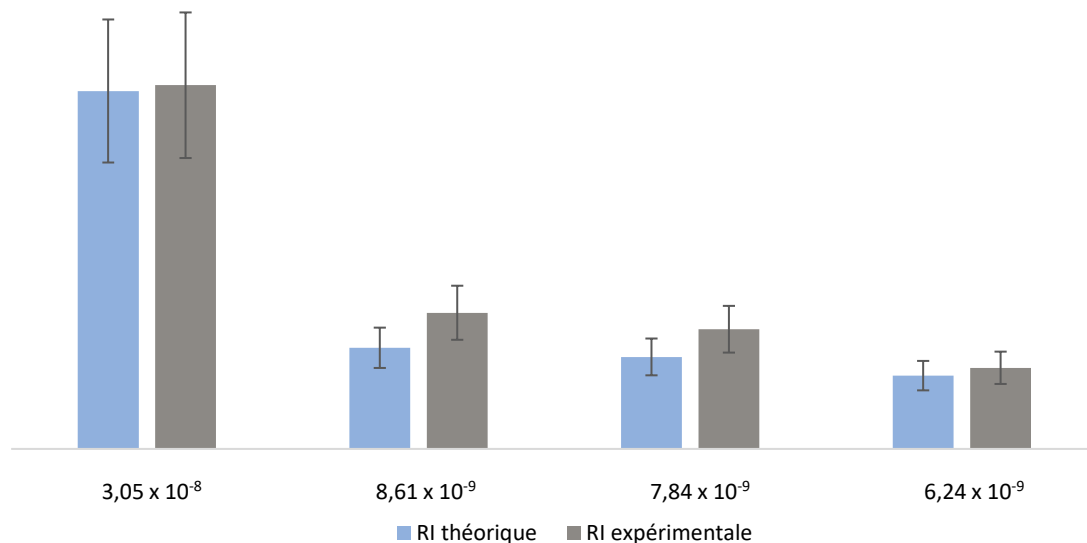
## Détermination de $^{129}\text{I}$ dans le lait



➤ Résultats concordants



## $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ dans les eaux



Rapport isotopique minimal atteint dans la littérature par ICP-MS/MS [3], [4] :

$$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1,5 \times 10^{-8}$$

Echantillons préparés avec source en  $^{129}\text{I}$  certifiée

Rapport isotopique minimal obtenu par ICP-MS/MS :

$$^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 6,24 \times 10^{-9}$$

[3] S. Diez-Fernández, H. Isnard, A. Nonell, C. Bresson, and F. Chartier, 'Radionuclide analysis using collision–reaction cell ICP-MS technology: a review', *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 35, no. 12, pp. 2793–2819, 2020, doi: 10.1039/D0JA00211A.

[4] H. Fujiwara, K. Kawabata, J. Suzuki, and O. Shikino, 'Determination of  $^{129}\text{I}$  in soil samples by DRC-ICP-MS', *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 12, pp. 2528–2533, 2011, doi: 10.1039/C1JA10191A.

## Conclusion

- ✓ Analyse de l'iode dans plusieurs matrices :  
Charbons, filtres, lait, eau de mer et eau douce
- ✓ Elimination de l'extraction liquide-liquide avec  $\text{CCl}_4$ , usuelle pour l'analyse de l'iode :  
Pas de solvant CMR\*
- ✓ Basses limites de détection : adaptées pour des études environnementales et la surveillance de l'environnement

Matrice	LD
Filtres/charbons	2 mBq
Lait	6 mBq/L
Eau de mer	8 mBq/L
Eau douce	11 mBq/L

## Perspectives

- Etendre la méthode à d'autres matrices (sédiments, végétaux, etc...)
- Mettre en place l'extraction avec le four à combustion (pyrolyser)
- Simplifier l'analyse dans le lait en utilisant la lyophilisation
  - Iode dans quelle fraction?
  - Organiquement lié?



# Merci pour votre attention !



Coralie Carrier  
PSE-ENV/SAME/LERCA  
[coralie.carrier@irsn.fr](mailto:coralie.carrier@irsn.fr)  
01.30.15.50.13