

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

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

IRSN

31 rue de l'Ecluse, 78116 Le Vésinet

coralie.carrier@irsn.fr

L'iode est un élément extrêmement volatil qui existe dans l'environnement sous différents états d'oxydation : -1, 0, +1, +5 et +7. Ces propriétés physico-chimiques compliquent son extraction et sa quantification. Parmi les isotopes de l'iode, l'iode 127 est le seul stable et l'iode 129 est le radio-isotope dont la demi-vie est la plus longue ( $16,1 \times 10^6$  ans) [1]. Ce dernier est rejeté de façon chronique et réglementaire par les usines de retraitement du combustible, par exemple Orano La Hague (France), ou en cas d'accident. L'iode 129 peut donc être rejeté dans la mer, sous forme liquide, ou dans l'atmosphère, sous forme gazeuse. Une contamination du littoral français est donc probable et l'iode environnemental des terres agricoles adjacentes à ces zones de rejet pourrait ainsi être enrichi en iode 129.

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. Chez l'Homme, il est indispensable à la synthèse des hormones thyroïdiennes qui jouent un rôle fondamental, entre autres, dans les processus de croissance des cellules.

L'iode se fixant facilement sur la thyroïde, un suivi régulier de la concentration en iode 129 dans les matrices environnementales est donc nécessaire pour garantir au mieux la protection des populations. Le SAME, Service d'analyses et de métrologie de l'environnement, effectue donc ces analyses dans différentes matrices, notamment dans le cadre de la surveillance de l'environnement.

Aux vues de la variabilité des niveaux d'iode 129 dans l'environnement, les techniques de mesure usuelles comme la spectrométrie gamma peuvent ne pas être assez performantes. En effet, la limite de détection pour ce radionucléide peut être parfois supérieure aux activités potentiellement mesurables dans l'environnement. Pour améliorer les performances analytiques, et pour composer avec la complexité de ces matrices, un traitement spécifique de l'échantillon est nécessaire, en accord avec les propriétés physico-chimiques de l'iode [2]. L'objectif est donc de concentrer l'échantillon ou de l'adapter pour pouvoir utiliser d'autres techniques de mesure.

Ainsi, de nombreuses difficultés peuvent être rencontrées lors de l'analyse des matrices d'intérêts variés. Par exemple :

- Dans les zones proches des rejets, l'iode 129 peut se retrouver dans les cours d'eau. Les eaux douces, étant potentiellement utilisée pour irriguer les cultures, la connaissance de la teneur en iode 129, qui peut être présent à l'état de trace, est primordiale. Une concentration de l'échantillon ne peut pas être réalisée en chauffant,

en raison des pertes liées à sa volatilité, et les performances actuelles ne permettent pas une mesure directe.

- Pour les eaux de mer, la connaissance de la concentration en iode 129 est également primordiale pour non seulement contrôler les rejets liquides d'installations, mais également parce qu'il pourrait être réémis vers le compartiment terrestre via les embruns par exemple. Cependant, l'iode 129 étant également présent à bas niveau, un traitement chimique est nécessaire. La principale contrainte d'analyse pour ce type de matrice est la charge saline qui pourrait en être un obstacle.
- Pour le lait, étant directement consommé par l'Homme, une grande quantité est nécessaire pour atteindre les niveaux potentiellement mesurables dans l'environnement, rendant la manipulation de l'échantillon contraignante. De plus, plusieurs réactifs CMR (Cancérigène, Mutagène, Toxique pour la reproduction) sont usuellement utilisés pour sa conservation et pour son analyse et sont donc à éviter.
- Pour les filtres ou les charbons actifs, intégrés dans certains dispositifs pour connaître la teneur en iode 129 dans l'air, l'analyse de ces matrices est primordiale. En effet, l'iode particulaire et gazeux y est piégé, il s'agit d'une information nécessaire pour contrôler l'ingestion et l'inhalation de ce radionucléide par la population. Cependant, la forte volatilité de l'iode et ses changements de forme induisent une complexité de traitement chimique notable.

Différentes stratégies d'analyse ont donc été mises en place au SAME afin de traiter toutes les matrices avec un délai réduit et les meilleures performances possibles. Ce traitement est composé d'une étape d'extraction de l'iode de sa matrice, puis d'une purification de la solution de fin d'extraction.

Après le traitement chimique des échantillons, la spectrométrie de masse est particulièrement utilisée pour la mesure de l'iode 129, afin d'atteindre les niveaux environnementaux et de déterminer le rapport isotopique  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Cette technique, indépendante de l'énergie d'émission, est basée sur la séparation des ions en fonction du rapport masse/charge ( $m/z$ ).

La spectrométrie de masse par accélérateur (AMS) présente une excellente sensibilité et sélectivité mais cette technique n'est pas accessible à tous les laboratoires. L'ICP-MS (Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) est une excellente alternative à cette technique et a donc été sélectionnée pour réaliser les analyses en iode 129 à bas niveau au SAME.

Cependant, des difficultés peuvent être rencontrées lors de la mesure en raison des interférences non spectrales et spectrales. La première contrainte est liée aux effets mémoires, accentués par l'extrême volatilité de l'iode et ses nombreuses formes. Pour y remédier, différents milieux de mesure et de rinçage du système d'introduction ont été comparés et un milieu optimal a été retenu.

La seconde contrainte est liée à la présence d'interférents, espèces ayant le même  $m/z$  que  $^{129}\text{I}^+$ . Ces interférents peuvent être polyatomiques ( $^{127}\text{IH}_2^+$ ,  $^{127}\text{ID}^+$ ,  $^{97}\text{MoO}_2^+$ ,  $^{113}\text{CdO}^+$ ,  $^{113}\text{InO}^+$ ,  $^{115}\text{In}^{14}\text{N}^+$  et  $^{89}\text{Y}^{40}\text{Ar}^+$ ) ou isobariques, essentiellement  $^{129}\text{Xe}^+$  qui est présent comme impureté dans l'argon. Afin de s'en affranchir, des gaz avec des potentiels d'oxydation différents ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ ) ont été insérés dans la cellule de collision/réaction d'un ICP-MS/MS. La configuration permettant d'obtenir les meilleures performances a été sélectionnée après une optimisation des paramètres de mesure, aux modes on-mass et mass-shift (détection de  $^{129}\text{I}^+$  à  $m/z$  145 ( $^{129}\text{I}^{16}\text{O}^+$ ) suite à des réactions dans la cellule de collision/réaction).

La nouvelle méthode mise en place permet donc la mesure de l'iode 129 en direct ou après un traitement chimique pour les eaux douces, eaux de mer, le lait et les charbons actifs et filtres. La durée de l'ensemble des étapes est d'une journée et une large prise d'essai peut être traitée. Un gain en sensibilité jusqu'à un facteur 200 par rapport à la spectrométrie gamma a été observé et a permis d'estimer la limite de détection de  $^{129}\text{I}$  à  $1,26 \text{ ng.L}^{-1}$  ( $11 \text{ mBq.L}^{-1}$ ) en direct pour les liquides et  $2 \text{ mBq}$  pour les échantillons solides [3], [4].

- [1] E. García-Toraño et al., 'The half-life of  $^{129}\text{I}$ ', *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 140, pp. 157–162, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apradiso.2018.06.007.
- [2] C. Carrier, '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', Thèse de doctorat, Aix-Marseille, 2023. Accessed: Oct. 17, 2023. [Online]. Available: <https://theses.fr/2023AIXM0019>
- [3] C. Carrier et al., 'Determination of environmental gaseous  $^{129}\text{I}$  trapped in charcoal cartridges by ICP-MS/MS', *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10967-023-08845-0.
- [4] C. Carrier et al., 'Correction: Mass-shift mode to quantify low level  $^{129}\text{I}$  in environmental samples by ICP-MS/MS', *J. Anal. At. Spectrom.*, Oct. 2022, doi: 10.1039/D2JA90054H.