

ISSN - 0250 - 5010

**ANNALEN
VAN
DE BELGISCHE VERENIGING
VOOR
STRALINGSBESCHERMING**

VOL. 20, N° 4

4e trim. 1995

**MESURE DE LA CONTAMINATION INTERNE PAR LES ACTINIDES
INTERNE BESMETTING DOOR ACTINIDEN**

Driemaandelijkse periodiek
2400 MOL I

Périodique trimestriel
2400 MOL I

**ANNALES
DE
L'ASSOCIATION BELGE
DE
RADIOPROTECTION**

SOMMAIRE

Ce numéro contient les textes des exposés présentés le 9 juin 1995 lors d'une réunion organisée à Bruxelles par l'Association belge de Radioprotection consacrée à:

INHOUD

Dit nummer bevat de teksten van de uiteenzettingen gedaan in Brussel op 9 juni 1995 ter gelegenheid van van een vergadering van de Belgische Vereniging voor Stralingsbescherming gewijd aan:

**Mesure de la contamination interne par les actinides
Interne besmetting door actiniden**

- J.L. GENICOT	261
Les mesures de contamination pulmonaire en actinides par la méthode directe - Nouvelles techniques	
- C. HURTGEN	289
Réduire les limites de détection ou déterminer les actinides dans les échantillons biologiques	
- J.C. HARDUIN	307
Surveillance biologique de l'exposition du personnel aux actinides	

**LES MESURES DE CONTAMINATION PULMONAIRE
EN ACTINIDES
PAR LA METHODE DIRECTE
NOUVELLES TECHNIQUES**

JL Genicot

Spectrométrie Nucléaire et Gestion de Soutien
Unité de Recherche: RADIOPROTECTION
CEN-SCK
Boeretang 200
2400 MOL

Texte présenté à la réunion scientifique de l'ABR/BVS du 9 juin 1995.

Résumé

Après une description générale du laboratoire d'anthroporadiamétrie et des techniques de mesure utilisées, l'accent est porté sur la détection des actinides pulmonaires et en particulier du plutonium et de l'américium. La plupart de ces métaux lourds sont en effet difficiles à quantifier dans les mesures in-vivo de telle sorte que des techniques spéciales ont dû être développées pour établir leur charge pulmonaire avec des limites de détection suffisamment basses.

La technique la plus récente, utilisant une paire de cristaux de germanium hyper-pur est utilisée au CEN-SCK depuis plus d'un an. Grâce à sa résolution de 600 eV à 60 keV, elle permet une meilleure identification des radionuclides et une forte réduction du bruit Compton. Il en résulte une limite de détection suffisamment basse que pour répondre aux nouvelles recommandations internationales et aux réglementations fédérales qui en découlent. Les caractéristiques de ces mesures sont également décrites ainsi que les travaux de recherche en cours.

TABLE DES MATIERES

- 1. Introduction**
- 2. Description du laboratoire de WBC du CEN•SCK**
- 3. Problèmes posés par le plutonium**
- 4. Anciennes techniques utilisées pour les mesures Pu-Am**
- 5. Nécessité de nouvelles techniques**
- 6. Nouvelles techniques basées sur la mesure de ^{241}Am**
- 7. Caractéristiques du système développé au CEN-SCK pour le comptage du Pu-Am in-vivo.**
- 8. Calibration du système à l'aide du fantôme de Livermore**
- 9. Mesure de la charge pulmonaire en plutonium pur**
- 10. Effets des paramètres morphologiques sur la précision de la mesure**
- 11. Techniques en R&D**
- 12. Conclusions**
- 13. Bibliographie**
- 14. Annexes**

1. Introduction

Le contrôle des travailleurs pour les risques de contamination interne s'effectue de trois façons complémentaires:

La mesure de la concentration des nuclides dans l'air en cas d'inhalation.

La mesure des rejets, c'est-à-dire l'analyse des excréta: urines, fèces et rejets nasaux ou nose blows. Ce sont les **mesures indirectes**.

La mesure de la charge corporelle en nuclides émetteurs de particules bêta ou de photons gamma (**mesures directes**). celle-ci se fait par la détection des photons X et gamma sortant du corps.

L'article présenté ici concerne uniquement les mesures directes.

2. Description du laboratoire de WBC du CEN-SCK

Depuis plus de trente-cinq ans, le CEN-SCK a développé et appliqué la plupart des techniques visant à établir les charges corporelles de contamination interne par la méthode directe. Pour cela, cinq chambres de mesure ont été construites, ce qui en fait un des laboratoires les mieux outillés au monde en matière de chambres blindées pour les mesures internes.

Les chambres de mesure:

Parmi les cinq chambres de mesure, quatre sont équipées de blindages spéciaux: Vingt cm d'acier propre - produit à partir de minerais purs sans addition de riblons et dans un haut fourneau n'utilisant pas de ^{60}Co comme indicateur d'usure des briques réfractaires - constitue la structure principale de l'écran de protection des chambres contre le rayonnement extérieur. Sur la face interne de la chambre, chaque paroi est recouverte de 3.2 mm de vieux plomb, d'une couche d'étain de 1. mm et d'une couche de fer de 0.5 mm. Ces deux dernières couches servent à absorber les raies de fluorescence produites par rétrodiffusion lors de l'absorption par le Pb des photons issus de la personne à mesurer (^{40}K , ^{137}Cs).

Les chambres blindées réduisent d'un facteur 100 à 150 le bruit de fond en terme de coups mesurés dans la zone spectrale située entre 100 keV et 2 MeV.

Les détecteurs:

Deux cristaux scintillateurs NaI(Tl) (l'un de 20 cm de diamètre x 10 cm de hauteur et l'autre de 30 cm x 10 cm) servent au comptage des isotopes émetteurs de photons gamma (la plupart des produits de fission et d'activation, de nombreux radionuclides primordiaux et certains isotopes à usage médical) et au comptage du bremsstrahlung des émetteurs bêta pur. Le grand scintillateur est surtout réservé aux mesures spéciales (thorium, uranium et radium pulmonaires). Il sert aussi aux mesures par balayage (scanning) pour les études de métabolisme des radionuclides (Co85).

La résolution des gros scintillateurs est de 7 % à 661 keV (raie du ^{137}Cs), valeur suffisante pour l'analyse des spectres par la méthode des standards.

Deux cristaux planaires de germanium hyperpurs (GeHP), totalisant une surface de comptage de 5775 mm² sont utilisées actuellement pour la mesure du plutonium et de l'américium pulmonaires. Ce type de mesure est décrit en détails ci-dessous.

Enfin, un détecteur GeHP coaxial portable de 11 % d'efficacité relative est utilisé pour les mesures spéciales (isotopes exotiques, mesures hors chambre, mesures de blessures contaminées ou mesures d'organe).

L'analyse des spectres:

L'analyse des spectres d'anthroporadiométrie est adaptée au type de détecteur utilisé.

Pour les scintillateurs NaI(Tl), la technique des standards est souvent la plus adéquate (Co80). En examinant la totalité du spectre plutôt que les raies photo-électriques, cette méthode d'analyse par moindres carrés permet de réduire les limites de détection de façon appréciable. En outre elle permet de détecter des isotopes non clairement visibles sur le spectre en cas de recouvrement des photo-pics. Elle nécessite toutefois la possession du spectre de référence (le standard) de chaque isotope mesurés séparément dans les fantômes réalistes (de type BOMAB par exemple). L'ajustement de gaussiennes sur les pics est utilisé lorsque le spectre est inexistant dans la librairie des standards. Elle ne permet pas une limite de détection aussi basse que la méthode des standards.

Pour les détecteurs à semiconducteur, la technique d'analyse de pics est la plus adéquate puisque leur excellente résolution permet une identification précise des composantes spectrales.

Les types de mesures effectuées au CEN-SCK:

Mesures par scintillateurs NaI(Tl):

Les scintillateurs NaI(Tl) permettent de mesurer la charge corporelle de la plupart des isotopes émetteurs de photons d'énergie supérieure à 80 keV (Ge92).

Ces mesures se font en 2000 secondes et permettent des limites de détection très basses variables suivant les isotopes. Par exemple, la L_D du ^{137}Cs est de 10 Bq dans un corps d'adulte, ce qui a permis de suivre l'évolution de cet isotope chez les travailleurs et de déterminer la demi-vie écologique du ^{137}Cs en Belgique (Ge94-2).

Ces détecteurs servent aussi à la mesure d'organes. L'iode-131, par exemple est un produit de fission très volatile et facilement inhalé. La thyroïde fixe 30 % de cet isotope avec un demi-vie de 120 jours. La mesure de cet organe est donc préférable à celle du corps entier qui conserve l'iode avec une demi-vie biologique de quelques jours seulement.

Les blessures contaminées en actinides peuvent être également mesurées par un scintillateur NaI mince, bien que l'on préfère actuellement utiliser dans ce but le détecteur à semiconducteur (GeHP) qui permet une identification des contaminants et surtout une détermination de la profondeur de ceux-ci (Ge95-1).

Les charges pulmonaires en thorium, élément très toxique au point de vue radiologique, se fait à l'aide du scintillateur de 30 cm de diamètre et permet d'atteindre des L_D de 20 à 50 Bq lors de mesures de 50 minutes. La mesure se fait alors avec un collimateur de plomb afin de réduire le bruit de fond dû à l'environnement toujours chargé de thorium. La quantification, qui se fait par mesure de la charge en ^{208}Tl , descendant du ^{228}Th , suppose un équilibre et un séjour dans les poumons du ^{220}Rn intermédiaire (sans exhalation). Le ^{208}Tl se mesure aisément par son photo-pic à 2.6 MeV (Ge91-1).

L'uranium ne présente pas de difficulté à être mesuré par scintillateur malgré la faible émission des raies X et gammas due aux longues périodes de décroissance de ses isotopes. Le ^{238}U se détecte par ses raies à 63.3 keV et 92.6 keV (émises par son descendant direct, le ^{234}Th , $T=23.1$ j) et le ^{235}U se mesure par sa raie intense à 185.7 keV (voir le tableau à l'annexe 1) (Co80, Ge91-2).

Le détecteur de 30 cm de diamètre permet en 33 minutes d'atteindre une L_D de 4 mg d'uranium naturel ou 100 Bq (Co87) alors que son ALI est de 58 mg ou 1500 Bq

(limites d'incorporation annuelle recommandée par la publication 30 de la C.I.P.R.)
(Co80, Ge91-2).

La mesure de l'uranium pulmonaire par scintillateur est toutefois perturbée par l'effet du mouvement propre du détecteur qui est augmenté dans cette zone du spectre d'un facteur 2 par la présence du corps et par la diffusion Compton produite par les autres isotopes (^{40}K , ^{137}Cs ,...).

L'usage du détecteur de 30 cm en balayage sur le corps entier (scanning) permet enfin l'étude du métabolisme de certains isotopes en cas d'inhalation ou d'ingestion accidentelle (Co85).

Mesures par GeHP:

Avec ce type de détecteur, dont l'usage demande des précautions particulières en raison de l'emploi d'azote liquide, il est possible de mesurer les charges corporelles d'isotopes difficilement détectables par scintillateur. Il s'agit avant tout de la mesure des charge pulmonaires en Pu-Am dont il est question ici, mais aussi des mesures de blessures contaminées en actinides et dont la localisation précise est déterminante pour limiter le traumatisme au minimum lors de l'excision des zones contaminées. L'usage d'une paire de cristaux GeHP permet de réduire les limites de détection de l'uranium pulmonaire en discriminant les pics photo-électriques et en évitant ainsi l'influence des autres radionuclides (Be83).

Enfin, certains isotopes sont difficilement mesurables par scintillateur en raison du nombre élevé de pics photo-électriques présents et lorsqu'ils sont mélangés à d'autres isotopes. Dans ce cas, l'usage du semiconducteur est d'une grande utilité même si la limite de détection est en général supérieure.

Les calibrations:

A l'exception des études de métabolismes où les calibrations in-vivo sont indispensables et effectuées à l'aide de sources inhalées ou ingérées, les mesures de rendement sont toujours faites avec des fantômes anthropomorphes.

Pour les mesures classiques, le fantôme BOMAB, développé par BUSH est constitué de 10 flacons cylindriques différents en polyéthylène de section circulaire ou elliptique simulant ensemble une personne de 1.80 m et de 68.3 kg. Ces flacons sont remplis d'une solution aqueuse de divers isotopes pour simuler une contamination uniforme ou locale.

Le fantôme de SHMIER constitué de bouteilles en polyéthylène de 2 litres et de 1

litre peut être utilisé en remplacement du fantôme BUSH (Co80, Ge88).

Le fantôme de Livermore, représentant un torse jusqu'au pelvis et sans les bras ni la tête, est utilisé pour les mesures de la charge pulmonaire en américium, plutonium ou uranium (voir § 8).

Enfin, les fantômes organiques sont des pièces simulant un organe ou une partie du corps en vue d'une mesure particulière (thyroïde, tête, blessure,...).

3. Problèmes posés par le plutonium

Certains radio-isotopes posent quelques difficultés quant à leur mesure en raison de la faible énergie des photons qu'ils émettent et de leur haute radiotoxicité. Parmi ceux-ci, le plutonium est le plus difficile à quantifier in-vivo.

Cet élément très toxique au niveau radiologique est produit en grandes quantités dans les réacteurs nucléaires de puissance. Depuis peu, il est recyclé dans le combustible pour être éliminé et pour augmenter la valeur énergétique des assemblages. C'est surtout sous forme d'oxydes qu'il est traité.

En cas d'ingestion, une faible fraction passe du système gastro-intestinal (10 ppm) dans le sang et est transféré dans les os.

L'inhalation du plutonium peut par contre présenter des risques plus sérieux. Il se localise dans les poumons avec une demi-vie biologique de 500 jours et dans les os avec une demi-vie biologique de 100 ans. Les ganglions lymphatiques comprennent deux compartiments dont les demi-vies biologiques sont estimées à 1000 jours et à l'infini.

Lors d'une inhalation accidentelle de plutonium, le poumon est l'organe qui reçoit la dose la plus forte dans l'année en cours.

Il est donc apparu très tôt que la détermination in-vivo de la charge corporelle en plutonium requière des techniques spéciales de mesure. La difficulté s'est accrue avec la réduction des limites annuelles d'incorporation des radionuclides de cet élément suite aux nouvelles recommandations de la C.I.P.R.

4. Anciennes techniques utilisées pour les mesures Pu-Am

! Compteur proportionnel (chaise inclinée):

Ce compteur a été utilisé au CEN-SCK pendant 20 ans et a permis d'effectuer plus de 2200 contrôles de charges pulmonaires en plutonium.

Il s'agit d'un double compteur à gaz destiné à mesurer les photons de 17 et 20 keV.

Il comporte un compteur central de 4.4 cm d'épaisseur contenant un mélange de Xe et de CH₄ (90% -10%) apte à collecter 63% des photons de 17 keV qui le traversent. Celui-ci est entouré de compteurs à anti-coïncidence (dont le gaz est un mélange d' Ar et de CH₄) qui fait passer le mouvement propre de 77 cpm (pour le compteur double) à 4.5 cpm. Un analyseur du temps de montée des impulsions permet de distinguer les signaux parasites produits par le rayonnement cosmique et par les béta et de réduire le mouvement propre à 2 cpm.

Il présente une efficacité de $6.24 \cdot 10^{-3}$ cpm/Bq pour l'homme standard de 1.70 m et de 70 kg:

$$R = 6.24 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-0.0984 (EMTT-1.59)} \quad (\text{cpm/Bq})$$

ce qui conduit à une limite de détection de 300 Bq en ²³⁹Pu pur ou à 100 Bq en Pu pour un mélange isotopique rencontré dans les usines de retraitement.

Pour un homme corpulent (1.76 m, 100 kg), ces limites remontent à 2100 Bq et 700 Bq respectivement.

La présence dans le contaminant des isotopes 238 et 240 du plutonium ainsi que celle de l'américium-241 améliore la L_D d'un facteur 2 à 3.

- NaI mince:

Des essais ont été effectués à Mol pour mesurer la charge pulmonaire en plutonium en comptant les photons de 59.5 keV émis par ²⁴¹Am (Co75). Cet isotope, descendant du ²⁴¹Pu (T_{1/2}=14.4 ans), peut avantageusement servir de traceur pour les isotopes du plutonium. Sa décroissance est en effet accompagnée de l'émission d'un photon gamma de 59.5 keV plus pénétrant que le 17 keV et donc beaucoup plus facile à mesurer in-vivo.

Avec un rendement de 1.14 cpm/Bq, un cristal de NaI de 20 cm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur a permis d'atteindre une L_D de 13 Bq en 2000 secondes de

comptage en décubitus dorsal. Il est à remarquer que la présence d'une personne devant le compteur augmente le mouvement propre du système. La résolution de 31 % d'un tel cristal conduit à des difficultés d'interprétation en cas de mélanges isotopiques.

- Le compteur Phoswich:

Il s'agit d'un ensemble NaI(Tl) - CsI(Tl) accolés et optiquement couplés au même photomultiplicateur. Le temps de montée des impulsions provenant des deux scintillateurs étant différentes (0.25 microsec et 1.2 microsec respectivement) il est possible de les distinguer et de réduire ainsi fortement le mouvement propre du premier scintillateur grâce à des circuits d'anti-coïncidence. La résolution ne permet pas de distinguer les composantes des raies X_L .

Il s'agit d'un système aux performances analogues à celles du compteur proportionnel mais de réalisation et d'utilisation plus simples. Son avantage réside dans sa capacité à mesurer les gamma de ^{241}Am ou de l'uranium et de pouvoir effectuer simultanément la spectrométrie des photons de hautes énergies grâce au cristal de CsI(Tl). La L_D d'un phoswich pour la mesure de ^{241}Am est environ 4 fois meilleure que celle du NaI mince seul. Le phoswich qui n'a jamais été testé au CEN-SCK est encore utilisé dans de nombreux laboratoires.

5. Nécessité de nouvelles techniques

Les nouvelles recommandations de la C.I.P.R. et les lois fédérales Belges qui en découlent ont conduit à une réduction des limites acceptables en terme de charges corporelles pour de nombreux radionuclides. Les publications 60 de la C.I.P.R. et les suivantes ont même modifié les concepts de base visant à définir les charges tolérées.

Il s'en est suivi évidemment une exigence supérieure quant aux techniques à utiliser dans la détection de ces charges corporelles et plus particulièrement pour les charges pulmonaires en transuraniens.

Le plutonium se trouve dans le combustible en fin de cycle d'irradiation et dans le combustible recyclé (type mixte à U et Pu). Les risques d'inhalation sont donc présents dans presque toutes les étapes du cycle du combustible et le contrôle des travailleurs est ainsi nécessaire à tous les maillons de ce cycle.

Le plutonium industriel ne fait jamais l'objet de séparation isotopique. Il comprend les isotopes de masse 238, 239, 240, 241 et 242. A l'exception du 241, ce sont des émetteurs alpha dont une très faible proportion (0.01 à 0.1 %) aboutit à des niveaux supérieurs conduisant à l'émission de gamma de hautes énergies. La mesure in-vivo de ces photons gamma est inconcevable en raison du temps limité du comptage d'une personne. Mais les transitions mènent aussi à des noyaux d'uranium excités à des niveaux de faible énergie (40 à 50 keV) qui se désexcitent par des conversions internes en couches L. (Co86).

Les demi-vies physiques ainsi que les intensités des principales raies X sont données aux tableaux des annexes 1 et 2. C'est généralement sur la mesure de ces photons X qu'est basée la détection et la quantification des charges pulmonaires ou hépatiques du plutonium.

Il est donc utile de détecter le plutonium le plus vite possible lors d'une inhalation car seules les charges pulmonaires sont mesurables en raison de l'importante atténuation des photons de faible énergie dans les tissus adipeux, musculaires et surtout osseux. L'intensité des photons X émis est néanmoins faible (3.6 % total pour le ^{239}Pu , 13% pour le ^{238}Pu , 12 % total pour ^{240}Pu , 36% pour le ^{241}Am et 11% pour le ^{242}Cm).

L'isotope 241 du plutonium est un émetteur β^- de 14.4 années de demi-vie. Son activité est 30 fois supérieure à celle des autres isotopes.

Il forme par désintégration l'américium-241 de 432.2 ans de demi-vie. Celui-ci décroît par émission alpha en neptunium-237 qui sera donc toujours associé au plutonium et qui émet par conversion interne les photons X cités à l'annexe 1 avec des intensités supérieures à celles de l'uranium.

Il est donc important, même si la mesure des photons X de 13 à 20 keV est possible, de pouvoir vérifier si la génération de ceux-ci est due uniquement au plutonium ou également à la décroissance de ^{241}Am .

Cette vérification se fait grâce à la détection de la raie à 59.5 keV (36%) produite par ^{241}Am uniquement. Non seulement ce contrôle est indispensable pour une quantification correcte de la charge pulmonaire mais la mesure à cette énergie est de loin plus aisée en raison de la meilleure transparence des tissus traversés.

6. Nouvelles techniques basées sur la mesure de ^{241}Am

Afin de répondre à ces exigences, les nouvelles techniques d'estimation de la charge pulmonaire en plutonium font appel aux détecteurs à GeHP et à une nouvelle approche de mesure.

Si les détecteurs semi-conducteurs au GeHP sont utilisés sous forme expérimentale depuis plusieurs années, ce n'est que depuis quelques temps qu'ils sont employés de façon routinière en WBC sous leur forme coaxiale. Pour la mesure des basses énergies, les diodes planaires sont nettement plus avantageuses en raison du bruit Compton beaucoup plus faible qu'ils présentent dans la zone entre 10 et 200 keV.

Ils sont donc les outils de prédilection pour la mesure des photons X et gamma émis par les isotopes du plutonium et leurs descendants.

En outre, et c'est là le point fondamental, le plutonium n'est jamais isotopiquement pur en ^{239}Pu comme cela était supposé auparavant pour des raisons de conservatisme.

Le plutonium rencontré dans les assemblages contient approximativement les proportions isotopiques suivantes:

^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	^{241}Am
1.19 w/o	61.4 w/o	24.5 w/o	8.24 w/o	4.6 w/o	1.1 w/o

Lorsqu'il sort d'un réacteur, un assemblage combustible contient environ 5 kg de plutonium (sous forme de PuO_2). Après retraitement, un assemblage MOX contient environ 35 kg de plutonium.

La quantification du plutonium in-vivo se fait dès lors avantageusement par la détection de la charge en ^{241}Am qui peut être mesuré dans les poumons comme dans le foie et même dans les os minces (rotule ou crâne) et la charge en plutonium se déduira par calcul en fonction de la composition isotopique du mélange inhalé. En effet, cette composition est en général connue ou peut être déterminée (par analyse isotopique du batch contaminant). ^{241}Am n'est plus seulement un traceur mais une grandeur quantifiable qui permet de déduire les autres concentrations.

Les avantages de cette technique sont donc les suivants:

La transparence tissulaire est meilleure pour les photons de 59.5 keV que pour ceux de 13 à 20 keV.

Par désintégration alpha, le nombre de photons émis est nettement supérieur au nombre de X correspondant du ^{239}Pu (36 % au lieu de 4 %).

Le pouvoir d'arrêt du germanium pour cette énergie est la même que pour le 20 keV. Ceci n'était pas le cas pour le compteur proportionnel à gaz.

Tous ces paramètres font que le ^{241}Am est environ 300 fois plus facile à mesurer que le ^{239}Pu .

7. Caractéristiques du système développé au CEN-SCK pour le comptage du Pu-Am in-vivo.

Deux détecteurs planaires au GeHP, totalisant une surface active de 5775 mm^2 (2900 et 2875 mm^2) sont utilisés au laboratoire de WBC pour les mesures de contamination pulmonaire en Pu-Am. Ils sont montés sur des cryostats indépendants de façon à pouvoir être utilisés séparément ou en compteur double (figure 1).

Les boîtiers des cristaux, en cuivre électrolytique, sont pourvus d'une fenêtre en époxyde de carbone et ont une longueur importante (50 cm) de façon à éloigner le plus possible les structures métalliques des cryostats et à disposer les cristaux de façon optimale. La résolution de chaque détecteur est de 550 eV à 60 keV. Montés sur un support translatabile horizontalement, leur tête est inclinée l'une par rapport à l'autre avec une parallaxe de 20° . La mesure se fait en décubitus dorsal et les cristaux sont positionnés au dessus du poumon droit. Ceci permet une meilleure limite de détection que sur le poumon gauche car le coeur obstrue partiellement la progression des photons. Le temps de collecte est de 50 minutes. Le mouvement propre de l'appareillage s'évalue par corrélation à partir d'une zone proche du pic de 59.5 keV où la probabilité de trouver le photo-pic d'un autre isotope est très faible et prévisible. La figure 2 présente la corrélation entre les nombres de coups mesurés dans la zone du photo-pic de ^{241}Am (entre 59.2 et 60.0 keV) et dans celle du bruit de fond (entre 61.4 et 64.2 keV).

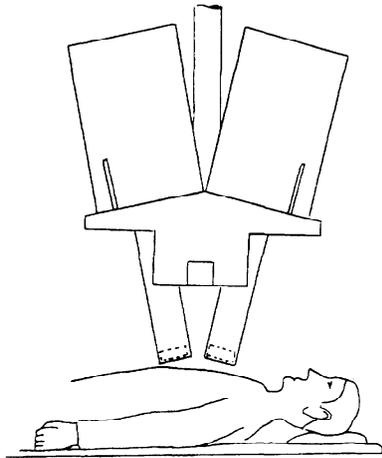


Figure 1: Disposition des détecteurs en situation de mesure

L'analyse du spectre se fait par surfacage de la zone autour du pic à 59.5 keV de laquelle est extraite la surface pondérée de la zone servant à la mesure du mouvement propre.

En cas de difficulté d'analyse, une méthode de lissage de spectre qui ne fait pas appel aux méthodes complexes de déconvolution est utilisée pour l'examen du spectre. Développée par H. B. Spitz (Sp85), cette méthode présente l'avantage de donner une représentation visuelle claire du pic et du continuum.

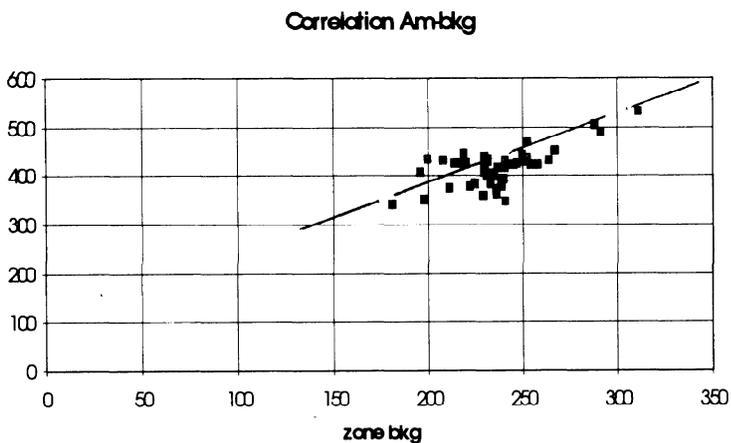


Figure 2: Relation entre la zone du photo-pic ^{241}Am (abscisses) et celle du bruit de fond (ordonnées).

8. Calibration du système à l'aide du fantôme de Livermore

La calibration en efficacité a été effectuée à l'aide d'un fantôme torse de Livermore prêté par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique à Vienne.

Il s'agit d'un montage en plastique représentant de façon assez réaliste le torse (entre le cou et le pelvis) d'un adulte nord américain mâle de 1.77 m de taille, d'un poids de 76 kg et de 100 cm de contour thoracique.

Les tissus musculaires, le squelette, les cartilages, les poumons et les autres organes sont fabriqués à l'aide de produits à base de polyuréthane. La densité des mélanges est adaptée de façon à respecter les effets d'atténuation sur les photons de toute la gamme d'énergie considérée (13 keV à 200 keV). Les poumons, par exemple, sont en mousse de polyuréthane.

Afin de simuler tous les types de morphologie, il existe des sur-couches de torse (overlays) permettant de représenter différents gabarits de personnes avec trois types de constitution tissulaire: 100 % musculaire, 50 % musculaire + 50 % adipeux ou 13 % musculaire + 87 % adipeux.

Le fantôme est démontable: on peut substituer un à un les divers organes (poumons, foie, ganglions médiastins). Ceux-ci peuvent être sélectionnés en fonction du radionuclide étudié: ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{235}U ou uranium naturel.

La radiographie de la cage thoracique du fantôme de même que l'examen visuel en transparence montrent clairement les positions des côtes et les portions osseuses ou cartilagineuses de celles-ci.

Le rendement du système à deux détecteurs pour la position en décubitus dorsal est donné par:

$$S(t) = 0.196 \cdot e^{-0.0345 \cdot t} \quad (\text{cpm/Bq})$$

où $S(t)$ est le rendement de comptage (en cpm/Bq) et t est l'épaisseur (en mm) de la cage thoracique. Pour une épaisseur standard de 25 mm de tissus, le rendement est de 0.0827 cpm/Bq.

Pour une position inclinée de la personne, ce rendement est donné par:

$$S(t) = 0.266 \cdot e^{-0.0363 \cdot t} \quad (\text{cpm.Bq})$$

avec la valeur de 0.107 cpm/Bq pour l'épaisseur standard de 25 mm.

Ce meilleur rendement est dû aux différences de localisation des détecteurs par rapport au torse: la position inclinée permet une orientation des cristaux qui épouse mieux le torse que la position en décubitus dorsal. Il existe une seconde raison à l'amélioration du rendement: le mouvement naturel du torse produit un affaissement des tissus en position inclinée et verticale. Ce phénomène n'est évidemment pas mesurable lors de la calibration à l'aide du fantôme où les plastiques simulant les tissus sont rigides. Le rendement du système de mesure en fonction de la couche de tissus est représentée à la figure 3 pour une cage thoracique à 50 % de muscles et pour une activité présente dans le poumon droit seulement. Quatre courbes sont représentatives de l'effet de l'atténuation sur chaque raie: 17.6, 21.0, 26.3 et 59.5 keV.

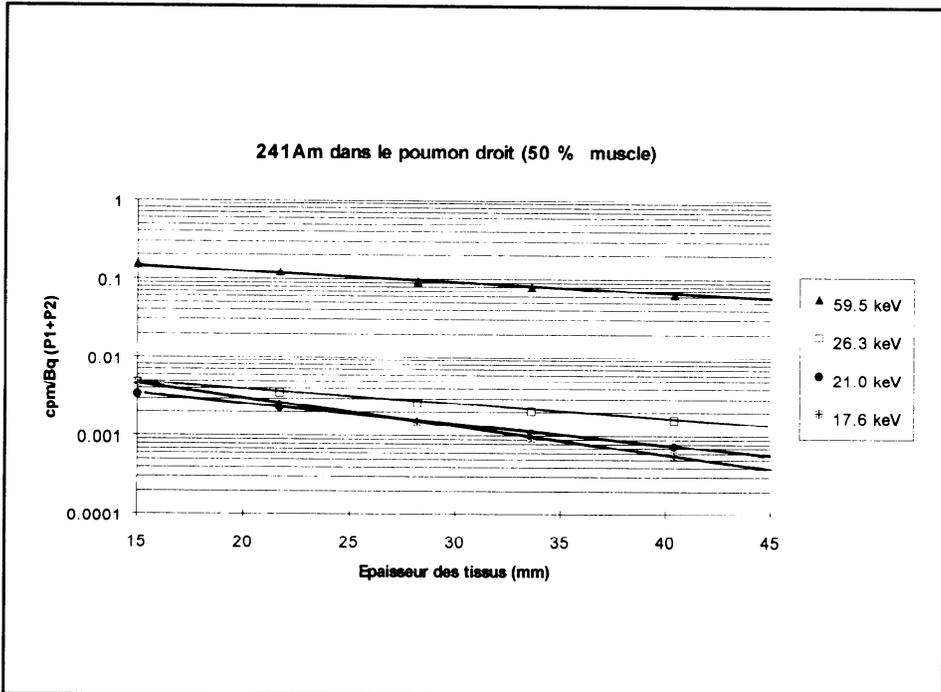


Figure 3: Variation du rendement de comptage en fonction de l'épaisseur des tissus.

On y voit que le rendement descend de 0.11 cpm/Bq à 0.065 cpm/Bq d'américium (réduction de 40 %) lorsque l'épaisseur passe de 1.5 à 4 cm alors que pour la raie de 17.6 keV, ce rendement passe de $2.2 \cdot 10^{-3}$ cpm/Bq à $4.0 \cdot 10^{-4}$ cpm/Bq (réduction d'un facteur 5.5).

L'effet de la distance détecteur-torse sur le rendement est également important: la figure 4 indique la variation relative du rendement de détection lorsque la distance du détecteur à la surface thoracique varie. Cet effet reflète la mauvaise fidélité de ce type de mesure quand on sait que l'examen d'une personne dure une cinquantaine de minutes, durée pendant laquelle il est difficile de rester immobile même dans une position de repos.

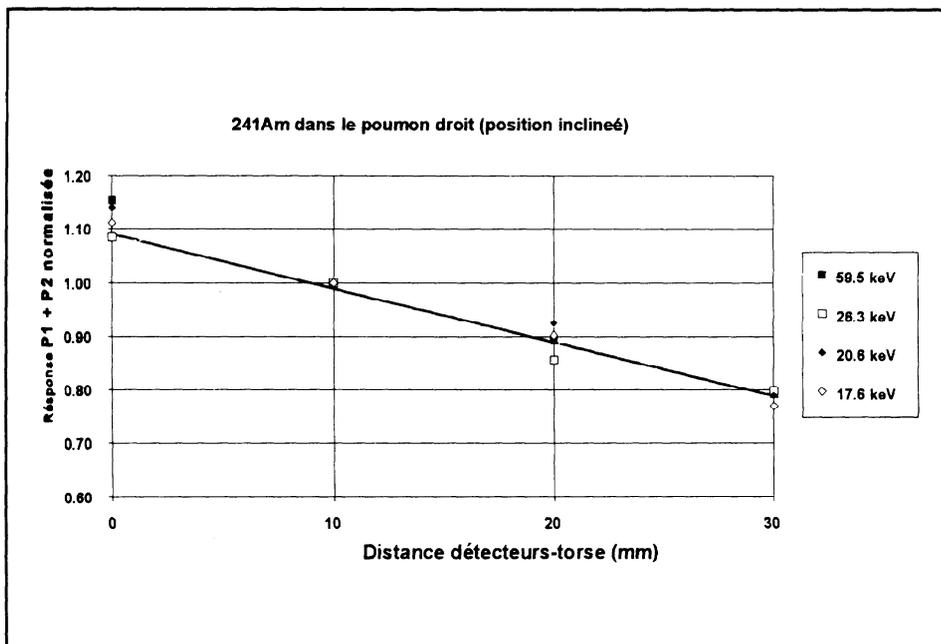


Figure 4: Effet de la distance détecteur - torse sur le rendement de mesure

9. Mesure de la charge pulmonaire en plutonium pur

Comme on l'a indiqué, l'effet d'atténuation sur les photons X de 13 à 20 keV est très important dans les mesures in-vivo, ce qui invite à mesurer les charges en américium-241 par la mesure de la raie à 59.5 keV et d'en déduire les charges en plutonium à partir de la composition isotopique du mélange contaminant.

Le contaminant peut toutefois être du ^{239}Pu pur. Il existe également des cas où la composition des batches ne peut être déterminée. La mesure des photons de 17.2 et 20.2 keV est alors indispensable (Va83).

Outre un rendement de comptage beaucoup plus faible, l'effet de l'épaisseur de la couche tissulaire sur le rendement de comptage est très important.

Le rendement de comptage pour le photo-pic de 17.2 keV est de $9.7 \cdot 10^{-5}$ cpm/Bq de ^{239}Pu pur pour une épaisseur thoracique de 25 mm de tissus 50% musculaire et 50% adipeuse.

Il en résulte une limite de détection de 1700 Bq en ^{239}Pu pour une mesure de 50 minutes pour une personne de corpulence moyenne (2.5 cm) et de fraction adipeuse 0.5. Cette limite monte à 3000 Bq pour une fraction adipeuse nulle (100 % musculaire).

La limite de détection pour ^{241}Am est de 6 à 10 Bq lors de la mesure du pic de 59.5 keV.

La mesure des photons de 17.2 et 20.2 keV est fortement influencée par les paramètres morphologiques (voir §10). Au CEN-SCK, elle a été effectuée pendant près de vingt ans à l'aide de compteurs proportionnels. Ceux-ci étant peu sensibles aux photons de 60 keV de ^{241}Am , l'estimation des charges pulmonaires se faisait sur base de la mesure des photons X de 17.2 et 20.2 keV et de la composition isotopique du contaminant. La résolution du compteur proportionnel est d'environ 10 %, ce qui a parfois posé un problème lorsque la personne mesurée avait été auparavant soumise à un examen scintigraphique avec ^{125}I . Celui-ci émet en effet un spectre gamma dans la zone de 25 keV et perturbe ainsi la mesure du ^{239}Pu à 20 keV.

10. Effets des paramètres morphologiques sur la précision de la mesure.

L'effet des paramètres morphologiques est très important sur les résultats dans le cas des mesures de plutonium pur où les raies de 13.6, 17.2, 20.2 keV sont examinées.

La faible énergie de ces photons conduit à une forte absorption dans les tissus: Les demi-parcours des photons de 17 keV sont de 0.2 mm dans les os, 6. mm dans les muscles, 12.2 mm dans la graisse et de 21. mm dans les poumons.

Il s'ensuit que cette mesure n'est possible que dans les régions à faible absorption, c'est-à-dire les régions pulmonaires et hépatiques. La mesure du crâne et de la rotule permet une estimation de la charge transférée dans les os.

Pour les mesures pulmonaires, la détermination de l'épaisseur et de la composition des tissus est importante pour une estimation correcte des quantités inhalées. Chaque millimètre d'erreur sur l'épaisseur de la cage thoracique conduit à 10 à 20 % d'erreur sur la charge pulmonaire si on mesure le photon de 17 keV et une erreur de 300% peut apparaître si la fraction de tissus adipeux n'est pas précisée.

En général, l'estimation de l'épaisseur s'effectue sur base de données anthropomorphiques. La relation la plus reconnue actuellement est celle de Summerling qui fournit l'épaisseur moyenne intercostale (en cm) en fonction de la taille H (en m), du poids W (en kg) et de l'âge du patient Y (en années):

$$Cwt = 0.1(1.33 W/H^2 - 0.04 Y - 1.0)$$

Cette méthode conduit encore à des erreurs systématiques de 3 à 6 mm sur l'épaisseur. L'erreur globale est encore élevée étant donné que la fraction adipeuse n'est pas précisée dans cette formule. Des techniques par ultra-sons (échographie) permettent de reconnaître la fraction adipeuse et de réduire l'erreur sur l'épaisseur à 1.5 mm. Ainsi l'usage d'une échographie, qui ne se justifie pas dans un examen de routine avec résultat négatif, pourrait être envisagé en cas d'accident avec détection de charge pulmonaire en actinides.

Enfin, l'usage d'un CT scanner permet encore plus de précision que l'échographie dans ce type de mesure avec la netteté de l'image produite et la possibilité d'établir avec précision le rapport tissus adipeux/tissus musculaire dans la région observée.

Ces effets d'écran sont fortement réduits lors de l'examen de la raie de 59.5 keV de

l'américium-241. Ceci montre que les incertitudes jouent sur les limites de détection du système et montre ainsi le net avantage que l'on trouve à mesurer le ^{241}Am pulmonaire plutôt que le plutonium lorsque cela est possible.

11. Techniques en cours de recherche et développement

De nombreuses études ont été entreprises en vue d'utiliser d'autres types de détecteurs pour la mesure des actinides in-vivo.

Si les cristaux de germanium se sont imposés actuellement, c'est en raison de la possibilité de fabriquer avec ce matériau des détecteurs de grand volume et caractérisés par une excellente résolution. En outre, depuis l'existence des cristaux hyper purs, ces détecteurs peuvent subir des réchauffements en dehors de leur période de polarisation.

Mais comme l'usage d'azote liquide est toujours imposé avec le germanium en raison de la faible bande interdite de ce semiconducteur, d'autres produits sont à l'étude dans les applications de détection de contaminants in-vivo.

Si l'usage des semiconducteurs en détection de particules ionisantes est apparue un an après l'invention du transistor (K.G. McKay détectait en 1949 des particules alpha avec une diode au germanium), leur usage dans les mesures in-vivo de la contamination interne a toujours été limité.

A l'exception du GeHP dont l'usage se généralise, seuls les Ge(II) et les Si(II) ont été employés, souvent d'ailleurs à titre expérimental et principalement dans les mesures de blessures contaminées (Ge95-1).

Depuis quelques années, de nouveaux semiconducteurs ont permis la fabrication de diodes détectrices de photons X et gamma dont la bande interdite permet le fonctionnement à la température ambiante sans bruit de fond électronique exagéré.

L'usage de ces détecteurs en comptage in-vivo pourrait faciliter grandement les mesures. Parmi ceux-ci, le silicium est le plus étudié en raison de son emploi intensif en micro-électronique. A l'exception du silicium, toutes les diodes détectrices gamma fonctionnant à la température ambiante sont des semiconducteurs binaires ou ternaires: HgI_2 , GaAs , CdTe , CdZnTe , CdHgTe , CdTl(Al) , InP , InI , PbI_2 ,...

Malgré des premiers résultats intéressants, la plupart des diodes binaires n'ont pas fourni les résultats escomptés: HgI_2 et CdTe sont instables dans le temps, GaAs ne peut être fabriqué qu'en petit volume. CdZnTe et CdHgTe semblent les seuls à présenter des caractéristiques de stabilité intéressantes. Il semble que des progrès récents soient enregistrés pour la stabilité de HgI_2 . En raison du Z élevé de ses éléments constitutifs, ces semiconducteurs sont surtout orientés vers la détection des photons de haute énergie. Par contre, pour la mesure des photons de basse énergie (inférieure à 50 keV), le silicium, sous forme de diode PIN, est le composé idéal si une résolution de 7 à 10 % est suffisante. La figure 5 présente l'efficacité d'une diode de 3 mm de silicium comparée à celle d'une diode au germanium de même épaisseur.

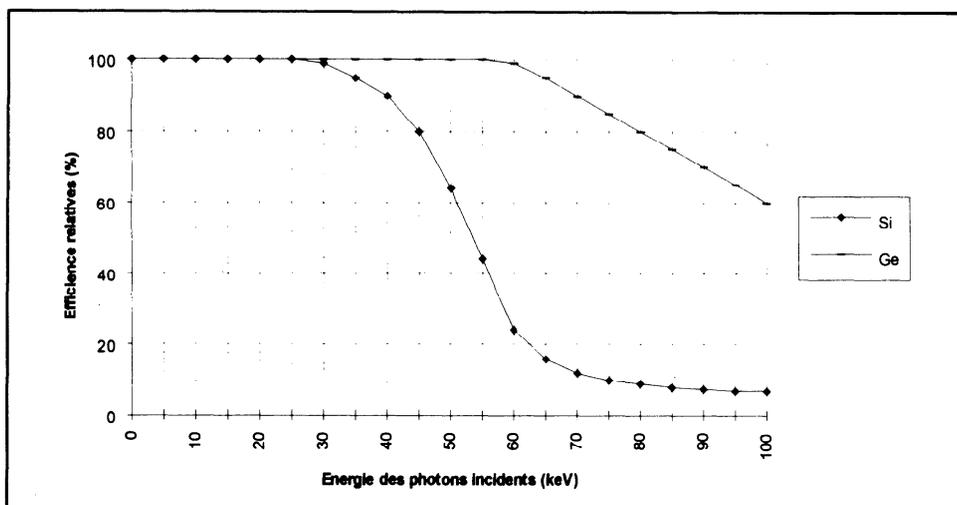


Figure 5: Comparaison des efficacités de Si et Ge aux photons de basses énergies. (épaisseur de 3 mm).

Leur usage est donc tout indiqué pour la mesure des photons X des actinides et même avec une épaisseur intrinsèque de 200 à 300 μm , mais pose encore un problème de rendement pour les γ de 60 keV. Ces diodes demandent donc des configurations particulières pour pouvoir être utilisées dans la mesure in-vivo de ^{241}Am . Ces configurations font l'objet des études actuelles.

12. Conclusions

Les techniques de mesure de la contamination interne par les méthodes directes jouent toujours un rôle fondamental dans le contrôle des travailleurs soumis aux risques liés aux manipulations de substances radioactives.

La mesure des actinides pulmonaires a jusqu'ici posé un problème quant aux limites de détection qu'elles permet d'atteindre.

La présence dans les combustibles nucléaires de ^{241}Am a, d'une part, réclamé une meilleure résolution spectrale dans les techniques de spectrométrie gamma pour pouvoir distinguer l'origine des photons détectés, mais a surtout permis une détection plus aisée d'une contamination grâce aux semiconducteurs surtout sensibles aux photons de basse énergie (par exemple les diodes planaires au GeHP) qui permettent de réduire d'un facteur 30 au moins la limite de détection d'un mélange plutonium-américium.

Malgré l'ancienneté de ce type de mesure, des progrès importants ont été réalisés ces dernières années en matière de détection et d'autres sont encore prévisibles grâce aux nouveaux types de détecteurs et à d'autres techniques de mesure.

Associées aux mesures indirectes, ces mesures permettent de réaliser plus aisément le contrôle et le suivi des travailleurs soumis aux risques d'incorporation de substances radio-actives.

Bibliographie

Be83: Berger CD, Lane BH, Dunsmore MR. Chest-wall thickness and percent thoracic fat estimation by B-mode ultrasound: System and procedure review. ORNL/TM-8578. 1983.

Br86: Browne E., Firestone R.B. Table of Radioactive isotopes - Virginia S. Shirley, Editor (1986).

Co73: Nuttinck D., Colard JF, Leduc R. Compteurs proportionnels pour la détection du ^{239}Pu et des autres radioéléments émetteurs alpha-X fixés dans les poumons. S/N73-153. 1973.

Co75: Colard JF, Nuttinck D., Leduc R. Mesures "in-vivo" de la contamination par l'américium-241. O.A.-CEN-SCK S/N75-89.

Co80: Colard JF, Leduc R.. Assessment of Radioactive Burdens in Human Body, by Direct Methods. CEN-SCK, April 1980.

Co84: Colard JF. Contamination Radioactive Pulmonaire: Normes et Pratiques. Annales de l'Association Belge de Radioprotection. Vol. 9, N°2, 1984.

Co85: Colard JF, Culot JP, Di Ferrante E. Observation de quelques cas de contamination interne par du ^{75}Se , du ^{175}Th et du thorium naturel. Proceedings of an International Symposium on the Assessment of Radioactive Contamination in Man. IAEA 1985.

Co86: Colard JF. Mesure de la charge pulmonaire en Pu au CEN par la méthode directe. B/N-86.208. Métrologie Nucléaire. CEN/SCK. 1986.

Co87: Colard JF. Instruments de mesure de la contamination interne par la méthode directe. Annales de l'Association Belge de Radioprotection. Vol. 12, N°1, 1987.

Ge-88: Genicot J.L. Utilisation des détecteurs à semiconducteur dans les mesures de la contamination interne par anthropogammamétrie. Mémoire. I.S.N.A.P. U.C.L. (1988).

Ge91-1: Genicot J.L. The direct measurement of lung contamination with $^{232}\text{Th}/^{228}\text{Th}$. Rapport interne CEN-SCK (1991).

Ge91-2: Genicot JL, Yagoubi B. La mesure in-vivo de l'uranium pulmonaire. Rapport interne CEN-SCK 1991.

Ge92: Genicot JL, Alzetta JP, Vnmarcke H. Automatic Acquisition and Management System for NaI(Tl) Spectra. BLG-636 CEN-SCK (1992).

Ge94-1: Genicot J.L. The Measurement of incorporated radioactive actinides in the body by direct methods. Journal of Alloys and Compounds, 213/214 (1994) pp484-485

Ge94-2: Genicot J.L. Hardeman F. A measurement of the Ecological Half Life of ¹³⁷Cs in Belgium. Health Physics. Dec 1994, pp 669-670.

Ge95-1: Genicot J.L., Hardeman F., Oberstedt S. The Assessment of Plutonium and Americium in Contaminated Wounds with High Energy Resolution Semiconductor Detectors. Appl. Radiat. Isot. Vol 46, N°3, pp.199-203. 1995.

Mo92: Direct Method for Measuring Radionuclides in Man. IAEA Safety Practices. Final draft. Work group IAEA, 1992.

Sp87: Spitz HB, Bushbom RL, Rieksts GAA, Palmer HE. A New Method for Analysing High-Resolution Spectra from Whole Body Counter in-Vivo Measurements. Health Physics Vol. 49, N°6. 1985.

Va83: Vasilik D. G., Alkin I.C. InVivo Assessment of Whole Body Radioisotope Burdens at the Los Alamos Natinal Laboratory. LA-9858-MS. Los Alamos National Laboratory, New Mexico 87545. 1983.

Annexe 1: Taux d'émission en photons de faible énergie émis par les isotopes principaux (Co80, Br86):

^{238}U		^{235}U		^{239}Pu		^{241}Am	
keV	%	keV	%	keV	%	keV	%
633	45	257	15	1e+11	40	1e+11	36
926	52	815	13	264	24	595	357
		842	66	516	3		
		900943	68				
		1e+06	22				
		1438	109				
		1633	50				
		1857	575				
		2053	50				

Annexe 2: Taux d'émission en photons de faible énergie émis par les isotopes principaux du Pu et par le ²⁴¹Am (Co80, Br86):

Isotope	Demi-vie (ans)	Nombre de photons X / nombre d'alpha émis.
²³⁸ Pu	877	115
²³⁹ Pu	24110	36
²⁴⁰ Pu	6537	108
²⁴¹ Pu	144	- (émetteur bêta)
²⁴² Pu	376300	1
²⁴¹ Am	432	357

Samenvatting

Na een algemene beschrijving van het laboratorium voor anthroporadiometrie en van de verschillende meettechnieken, wordt het meten van actiniden in de longen meer in detail beschreven.

Deze zware metalen zijn moeilijker te meten in-vivo, speciaal technieken werden ontwikkeld om het gehalte in de longen te bepalen met een zo laag mogelijke detectielimiet.

De nieuwe technieken, die gebruik maken van twee germanium detectoren worden al meer dan een jaar toegepast op het SCK-CEN.

Dank zij een resolutie van 600 eV op de piek van 60 keV, laat deze techniek toe een betere identifikatie van de isotopen te bereiken met een zeer laag Compton ruis. Men bekomt een betere detectielimiet die aan nieuwe aanbevelingen van het I.C.R.P. antwoorden. De karakteristieken van de metingen zijn beschreven en de R&D projecten op dit gebied.

Summary

After a description of the laboratory of whole body counting, the measurement of the actinides in the lungs is emphasized and specially the plutonium and the americium.

Most of these heavy metals are indeed difficult to quantify during the in-vivo measurements so that new techniques were to be developed in order to establish the lung burden with low enough detection limits.

The most recent technique, using two hyper pure germanium crystals has been used at the CEN-SCK for more than one year. With a resolution of 600 eV at 60 keV, these detectors allow a better identification of the radionuclides and a strong reduction of the background. The detection limits are low enough to follow the new recommendations of the I.C.R.P. and the subsequent federal legislations. The characteristics of these measurements also are described as well as the present R&D works in this field.

**REDUIRE LES LIMITES DE DETECTION OU DETERMINER LES
ACTINIDES
DANS LES ECHANTILLONS BIOLOGIQUES**

C. Hurtgen

Laboratoire de mesures des Faibles Radioactivités

CEN-SCK

Boeretang 200, 2400 Mol

texte présenté à la réunion scientifique de l'ABR/BVS du 9 juin 1995

Résumé

Suite à une incorporation d'actinides dans le corps humain, la fraction de ces actinides excrétée dans les échantillons biologiques (matières fécales et urines) est extrêmement faible. La détection des actinides et la réduction de leurs limites de détection nécessitent des techniques de mesure très élaborées telles que les détecteurs de traces α ou des produits de fission, la spectrométrie de masse ou la spectrométrie α . Ces différentes techniques de mesure sont présentées et discutées. Depuis plusieurs années, le laboratoire de Mesures de Faibles Radioactivités du CEN-SCK s'est efforcé de réduire les limites de détection des actinides dans les échantillons biologiques au moyen de la spectrométrie α . Des résultats concernant les actinides naturels (uranium et thorium) sont présentés et commentés.

La dispersion des radionuclides provenant des installations nucléaires et des retombées des explosions nucléaires peut contaminer les travailleurs, la population et l'environnement. Les voies d'incorporation chez l'homme sont : l'inhalation, l'ingestion et la pénétration par les blessures ou à travers la peau.

L'estimation de la dose suite à l'incorporation de radionuclides ne peut être réalisée sans une évaluation précise de la contamination interne de l'individu. Cette évaluation sera réalisée par les techniques de mesures directes et indirectes. Cependant les émetteurs alpha de longue période sont mesurés avec difficulté par les anthropogammamètres ou les compteurs pulmonaires malgré la constante amélioration de la sensibilité de ces techniques.

Bien que la fraction des actinides excrétée soit très faible, la technique la plus sûre

pour l'évaluation de la contamination interne est encore la mesure des excréta. Cet exposé présente de façon critique, les différentes techniques de mesures des actinides dans les échantillons biologiques (urines et fèces). Lors de la présentation de ces techniques, l'accent sera principalement mis sur les limites de détection atteignables. Ces techniques sont tout aussi valables pour la mesure des actinides dans l'environnement.

1. Activité d'un échantillon

La radioactivité d'un échantillon et l'erreur qui y est associée peut être calculée après mesure au moyen de l'appareillage adéquat, par la formule ci-dessous :

$$A = \left[\left(\frac{N}{t_s} - \frac{B}{t_b} \right) \pm 2 \sqrt{\frac{N}{t_s^2} + \frac{B}{t_b^2}} \right] \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{V} \quad (1)$$

- ou
- A = l'activité de l'échantillon en Bq par unité de volume
 - N = le nombre de coups observés dans l'échantillon durant le temps de comptage t_s
 - B = le nombre de coups du bruit de fond observé durant le temps de comptage t_b
 - t_s = temps de comptage de l'échantillon en seconde
 - t_b = temps de comptage de bruit de fond en seconde
 - R = rendement de l'analyse chimique
 - E = efficacité de l'appareil de comptage
 - V = volume de l'échantillon utilisé pour l'analyse

Si les temps de comptage de l'échantillon et du bruit de fond sont les mêmes, la formule ci-dessus se réduit à

pour $t_s = t_b$

$$A = \frac{1}{t} \left[N - B \pm 2 \sqrt{N \cdot B} \right] \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{V} \quad (2)$$

L'erreur associée au résultat est ici de 2σ soit un niveau de 95 % confiance. C'est à dire, qu'il y a 95 % de chance que la valeur réelle de l'activité de l'échantillon se trouve dans le domaine d'activité compris entre A - erreur et A + erreur.

2. Seuil de mesure ou MDA (minimum detectable amount)

Dans le domaine qui nous occupe, c'est à dire la détermination des actinides dans les échantillons biologiques, plus de 99 % des échantillons analysés ne présentent pas de radioactivité significative. Il nous faut alors déterminer pour l'analyse effectuée un seuil de mesure ou minimum detectable amount (MDA). Dans nos laboratoires nous utilisons la formule suivante (CEA, 1983).

$$\text{MDA} = \frac{2}{t_s} \left[1 + \sqrt{1 + B \frac{t_s}{t_b} \left(1 + \frac{t_s}{t_b} \right)} \right] \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{V} \quad (3)$$

Les symboles sont identiques à ceux utilisés dans la formule 1.

Lorsque les temps de comptage de l'échantillon et du bruit de fond sont identiques, on obtient $t_s = t_b$ et

$$\text{MDA} = \frac{2}{t} \left[1 + \sqrt{1 + 2B} \right] \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{V} \quad (4)$$

Comme nous l'avons dit précédemment, la fraction des actinides excrétés est très faible et nous avons donc intérêt à réduire le plus possible ce seuil de détection. Plusieurs facteurs interviennent dans cette réduction.

- R : le rendement de l'analyse chimique doit être le plus élevé possible; en moyenne le rendement est d'environ 90 %.
- E : l'efficacité des systèmes de comptage des particules alphas ne peut être supérieure à 50 % puisque ces comptages sont réalisés à partir de surface plane et donc l'angle solide vu par le détecteur est au maximum de 2π . Pour la spectrométrie α , l'efficacité de comptage dépend de la distance entre la source et le détecteur et varie donc de quelques % à ± 43 %. Dans notre cas la source est placée aussi près que possible du détecteur. Il y a cependant un inconvénient à ceci, c'est que le détecteur ne se contamine avec les émetteurs α qui sont analysés.
- V : plus le volume de l'échantillon est grand plus le seuil de mesure est faible par unité de volume, mais ceci peut poser des problèmes lors des séparations chimiques et diminuer le rendement de l'analyse. Il faut donc choisir un juste

milieu.

- B : plus le bruit de fond est faible, plus le seuil de mesure sera faible. Il faut cependant noter qu'un bruit de fond égal à zéro ne donne pas un seuil de mesure égal à zéro.
- t : le seuil de mesure est inversement proportionnel au temps de comptage. La fig. 1 montre l'évolution du MDA pour une urine de 36 h en fonction du temps de comptage de l'échantillon. Dans cette figure le rendement chimique (R) est pris égal à 85 %, l'efficacité de comptage (E) = 33 %, les chiffres 0, 2, 5 et 10 sont des bruits de fond B pour un temps de comptage de 500.000 sec. Nous utilisons dans notre laboratoire les conditions ci-dessus. Les échantillons sont comptés pendant 250.000 sec. et nous obtenons une MDA inférieure à 0.1 mBq/24 h.

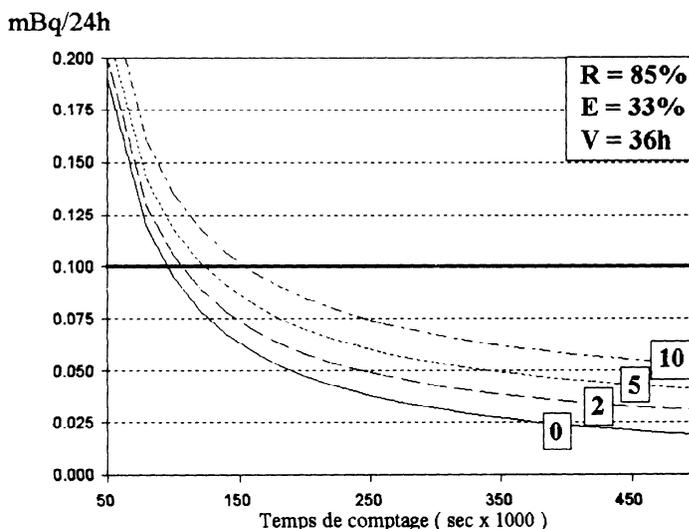


Figure 1. Variation de la limite de détection en fonction du temps de comptage pour un bruit de fond dans la région d'intérêt de 0,2,5 ou 10 impulsions par 500000 secondes

3. Procédure analytique

Quelle que soit la technique de mesure utilisée, l'actinide à analyser doit être isolé de la matrice initiale (urine ou fèces). De nombreuses procédures analytiques existent; elles sont toujours basées sur les mêmes principes généraux:

1. Préconcentration de l'échantillon

Pour les urines, cette préconcentration consiste en une coprécipitation avec les phosphates de calcium, une calcination de ce précipité suivie d'une mise en solution.

Pour les fèces, celles-ci sont d'abord calcinées jusqu'à l'obtention de cendres qui sont mises en solution. La silice insoluble est traitée à l'acide fluorhydrique et les solutions obtenues sont combinées.

2. Séparation chimique

Les actinides sont alors isolés par séparation chimique au moyen d'échangeurs d'ions, par extraction par solvant ou par combinaison de ces deux méthodes.

3. Préparation de la source

La préparation de la source est fonction de la technique de mesure utilisée. A partir de la solution purifiée d'actinide, cette source peut être préparée soit par évaporation directe, soit par coprécipitation avec du fluorure de lanthanide, soit par électrodéposition.

4. Assurance de qualité

Quelle que soit la procédure analytique utilisée pour l'analyse d'échantillon biologique, une assurance de qualité est absolument indispensable. Nos laboratoires d'analyse suivent les règles de GLP («Good Laboratory Practice»).

Pour toutes nos analyses d'actinide dans les échantillons biologiques, nous utilisons des traceurs internes. Un traceur interne est un isotope de l'élément à analyser qui n'est pas présent dans l'échantillon analysé. Au début de la procédure analytique, une concentration connue de cet isotope est ajoutée à l'échantillon. Cet ajout permet de calculer la concentration des isotopes de l'élément analysé et le rendement chimique de l'analyse.

- ^{232}U est utilisé pour les analyses d'uranium. Un des problèmes pour l' ^{232}U est que son descendant direct est le ^{228}Th qui a une période de 1.91 ans. Pour éviter l'accumulation des descendants de ce traceur dans l'ajout, la solution de ^{232}U est conservée avec un précipité de sulfate de baryum. Avant utilisation, la solution est centrifugée et tous les descendants sont adsorbés sur le sulfate de baryum laissant uniquement l' ^{232}U dans la solution (Sill 1974).
- ^{229}Th est utilisé pour les analyses de thorium. Le ^{228}Th en équilibre avec l' ^{232}U est parfois utilisé dans l'analyse d'échantillon d'environnement car il est alors supposé que le ^{228}Th est en équilibre avec son parent le ^{232}Th et une correction peut être effectuée pour retrouver l'ajout du traceur. Ceci n'est cependant pas valable pour des échantillons biologiques, car nous avons observés que dans ceux-ci le ^{228}Th est rarement en équilibre avec le ^{232}Th , le rapport $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est généralement supérieur à 1.
- ^{242}Pu alpha spectrométriquement pur est utilisé pour les analyses de plutonium. Cet isotope n'est pas aisé à obtenir car il est indispensable qu'il soit exempt de toutes traces des autres isotopes du plutonium (238, 239, 240, 241). Plus aisé à obtenir le ^{236}Pu est aussi utilisé comme traceur.
- ^{243}Am est utilisé pour les analyses d' américium et de curium.

La participation à des intercomparaisons d'analyses est aussi un atout majeur dans l'assurance de qualité. Ainsi, nous participons annuellement et avec succès à des intercomparaisons d'analyses d'échantillon biologiques qui sont organisées par le groupe CEA/COGEMA.

5. Techniques de mesures

5.1. Comptage des α au moyen d'un détecteur de traces

Cette technique a été adaptée à l'analyse du plutonium dans les urines par le CEA (Bataller and Gérard de Vasson, 1989). Les particules alphas émises par la source produisent des ionisations et des excitations tout au long de leur parcours dans le nitrate de cellulose. Les traces, formées par la scission des unités structurales des polymères, sont très aisément attaquées par l'hydroxyde de sodium et produisent des trous.

Le film de nitrate de cellulose (KODAK LR-115) est sensible aux alphas d'énergie comprise entre 2 et 4 MeV. Comme le plutonium émet des alphas de 5.15 et 5.5 MeV, un écran de Mylar est interposé entre la source et le film pour ralentir les alphas. Après une exposition de plusieurs jours le détecteur est développé dans une solution d'hydroxyde de sodium. Les traces sont ensuite comptées par étincelage (Jeanmaire et al., 1984). Ce système a une efficacité de 17 %.

Le bruit de fond du système dépend des réactifs utilisés et du détecteur lui même (il existe des variations d'un lot à l'autre de nitrate de cellulose). Pour une urine, le bruit de fond est en moyenne de 1.5 traces par jour.

Pour une exposition de 30 jours, la quantité minimale détectable est de 0.08 mBq/24h.

L'avantage principal de cette technique est son coût relativement faible. Elle présente cependant plusieurs désavantages:

- l'obtention de cette MDA nécessite un temps de comptage très long;
- le résultat obtenu n'est pas spécifique c'est-à-dire que tous les α sont mesurés: ceux du plutonium comme ceux du Rn, Th, U ... De plus, les différents isotopes du plutonium ne peuvent pas être identifiés;
- la possibilité de traceur interne n'existe pas; néanmoins dans une série d'analyse, une urine dans laquelle on a ajouté une quantité connue de Pu peut servir de témoin pour estimer le rendement de l'analyse.

5.2. Mesure du ^{239}Pu par analyse des traces de fission

La technique consiste à irradier la source avec des neutrons thermiques et à détecter la fission du ^{239}Pu (Smith and Bruenger, 1984). Cette technique a été adaptée à la mesure du plutonium dans les urines par Moorthy et al., 1988 et Wrenn et al., 1994.

Dans une chambre propre (classe 100), une deuxième purification de la solution contenant le plutonium est effectuée sur des mini colonnes d'échangeur d'ions, de telle sorte que le plutonium soit élué en 4 gouttes. Tout le matériel et les réactifs utilisés dans cette chambre sont spécialement traités pour éliminer toute trace d'uranium. Les 4 gouttes sont évaporées séparément sur du polycarbonate. Celui-

ci est ensuite introduit dans un réacteur ayant une fluence de 1.1×10^{17} neutrons thermiques par cm^2 . Après irradiation le polycarbonate est développé avec une solution d'hydroxyde de sodium et les traces de fissions sont comptées.

En tenant compte du bruit de fond et du rendement chimique, la quantité minimum détectable est de $1 \mu\text{Bq/l}$ d'urine (12 ± 3 traces) ($0.2 \mu\text{Bq}$ pour 4 l d'urine).

Cette MDA extrêmement faible est spécifique uniquement du ^{239}Pu pour autant que toute trace d' ^{235}U soit éliminée. Le facteur de décontamination vis à vis de l'uranium est supérieur à 10^8 . Cette technique nécessite une infrastructure très lourde (chambre propre et réacteur). Il n'existe pas de possibilité d'utiliser un traceur interne mais il y a un contrôle possible sur la 4^{ème} goutte éluee qui ne contient en principe plus de plutonium. (Tout le plutonium est élué dans les 3 premières gouttes).

5.3. Spectrométrie de masse

Plusieurs types de spectromètre de masse sont disponibles pour l'analyse des éléments. Bien que coûteuse, cette technique permet d'identifier et de quantifier de très petites quantités des différents nuclides présents dans l'échantillon. La spectrométrie de masse est utilisée dans de nombreux domaines et entre autre pour l'analyse des radionuclides de longue période dans des échantillons d'environnement (Koppelaar, 1992). Cette technique a été adaptée tout d'abord à l'analyse de l'uranium et du thorium dans des tissus mous (Igarashi et al. 1991) et plus récemment pour l'analyse du plutonium dans les urines (Wyse and Fisher, 1994).

La spectrométrie de masse consiste à introduire l'échantillon dans un champ magnétique qui va séparer les atomes en leur différentes masses et produire des résultats pour chacun des isotopes de l'élément analysé.

Deux systèmes existent pour introduire l'échantillon dans le spectromètre de masse.

- ICP-MS: Spectrométrie de masse à source à plasma par couplage inductif.
La solution purifiée est nébulisée dans une torche à plasma juste devant l'entrée du spectromètre de masse. L'efficacité de ce système est très faible et en général

pour avoir une MDA suffisamment faible, la mesure n'est faite que sur une seule masse (239). Pour pouvoir rapporter les résultats de tous les isotopes plutonium, la composition isotopique est supposée connue. Dans un échantillon biologique ce n'est pas évident. Les MDA sont exprimées en poids et sont de l'ordre de 50 à 100 fg pour le ^{239}Pu dans les urines, ce qui représente de 0.115 mBq à 0.23 mBq de ^{239}Pu par litre d'urine (32 à 63 mBq de ^{238}Pu , 0.42 à 0.84 mBq de ^{240}Pu) (Wyse and Fisher, 1994).

Puisque la mesure n'est réalisée que sur la masse 239 il n'est donc pas possible d'utiliser de traceur interne.

Tout le potentiel de cette relativement nouvelle technique n'a pas encore été atteint.

TIMS: Spectrométrie de masse par thermo-ionisation

Utilisée dans l'analyse d'échantillon d'environnement, cette technique pourrait aisément être adaptée à la mesure d'échantillon d'urines (Strebin and Robertson, 1977; Buessler and Halverson, 1987). La solution purifiée est évaporée sur un filament qui est placé dans le spectromètre de masse et chauffé pour produire l'ionisation des atomes qui sont ensuite analysés suivant leur masse. Les limites de détection du plutonium sont alors de 1.10^8 atomes soit

25 mBq pour le ^{238}Pu

0.091 mBq pour le ^{239}Pu

0.33 mBq pour le ^{240}Pu .

Ces limites sont valables si la mesure est réalisée sur une seule masse. Il n'y a donc pas de possibilité d'utiliser un traceur interne et il faut connaître la composition isotopique de l'échantillon.

Si l'on veut connaître la signature isotopique de l'échantillon, la limite de détection est alors de 5.10^8 atomes; les valeurs en activité sont à multiplier par 5. Dans ce cas il est possible d'utiliser le ^{242}Pu ou ^{236}Pu comme traceur interne.

Le gros avantage de la spectrométrie de masse est sa rapidité. En effet, après séparation chimique et évaporation sur le filament ou nébulisation, les résultats

sont obtenus en quelques minutes. Un désavantage en est le coût d'investissement.

5.4. La spectrométrie alpha

Les émetteurs α ont un spectre complexe, c'est-à-dire que les α sont émis avec des énergies bien définies. L'énergie des α ainsi que l'intensité de leur émission pour les principaux isotopes mesurés sont présentés Table I.

La spectrométrie α permet de mesurer l'énergie des particules α émises par la source. Les détecteurs à barrière de surface ou d'ions implantés sont les plus utilisés principalement en raison de leur excellente résolution énergétique, leur taille compacte et leur faible coût.

Table I. Energie et intensité des α émis par les principaux émetteurs α

Elément	Isotope	MeV	Intensité %	Elément	Isotope	MeV	Intensité %	Elément	Isotope	MeV	Intensité %
Rn	222	5.49	100	U	232	5.32	69	Pu	238	5.50	72
Ra	226	4.78	95			5.26	31			5.46	28
		4.60	6		233	4.82	84		239	5.16	73
Th	228	5.42	73			4.78	13			5.14	15
		5.34	27		234	4.78	72			5.10	12
	229	4.85	56			4.72	27		240	5.17	74
		4.90	10		235	4.40	55			5.12	26
		4.81	9			4.36	11		242	4.90	78
		4.97	6			4.37	6			4.86	22
		5.05	5			4.22	6	Am	241	5.49	85
		4.84	5			4.60	5			5.44	13
	230	4.69	76			4.33	5		243	5.28	88
		4.62	23		236	4.49	74			5.23	11
	232	4.01	77			4.45	26	Cm	242	6.11	74
		3.95	23		238	4.20	77			6.07	26
Pa	231	5.01	25			4.15	23		243	5.78	73
		4.95	23	Np	237	4.79	47			5.74	11
		5.03	20			4.77	25			5.99	6
		5.06	11			4.77	8			6.06	5
		4.63	10			4.64	6		244	5.81	76
		4.74	8	Pu	236	5.77	68			5.76	24

Les sources sont préparées soit par électrodéposition, soit par coprécipitation avec des fluorures de lanthanides. En fonction de la distance entre la source et le détecteur, l'efficacité varie de 20 à 40 %. Comme nous l'avons précédemment montré, pour un temps de comptage de l'échantillon de 250.000 secondes, une efficacité de comptage de 33 %, un rendement chimique de 85 % et un bruit de fond de 0 à 10 coups par région d'intérêt et par 500.000 secondes, une MDA inférieure à 0.100 mBq peut être obtenue pour une urine de 24 h et ceci pour tous les isotopes de l'élément analysé.

A part le temps de comptage relativement long (± 3 jours) qui peut être considéré comme inconvenient, la technique de mesure par spectrométrie α ne comporte que des avantages.

- L'utilisation de traceurs internes permet de calculer le résultat de l'analyse sans même connaître l'efficacité du compteur ni le temps de comptage.

$$A_x = A_{ti} \cdot \frac{ROI_x}{ROI_{ti}} \cdot K \quad (5)$$

A_x = activité de l'isotope analysé en mBq.

A_{ti} = activité du traceur interne ajouté à l'échantillon. Cette activité doit être déterminée avec précision et est exprimée en mBq.

ROI_x = nombre de coups observé dans la région de l'isotope analysé.

ROI_{ti} = nombre de coups observé dans la région du traceur interne.

K = facteur proportionnel concernant l'échantillon (Volume).

La connaissance de l'efficacité du compteur et du temps de comptage permet de calculer le rendement chimique de l'analyse.

Dans une certaine mesure le traceur interne peut aussi servir pour la calibration en énergie du spectre α .

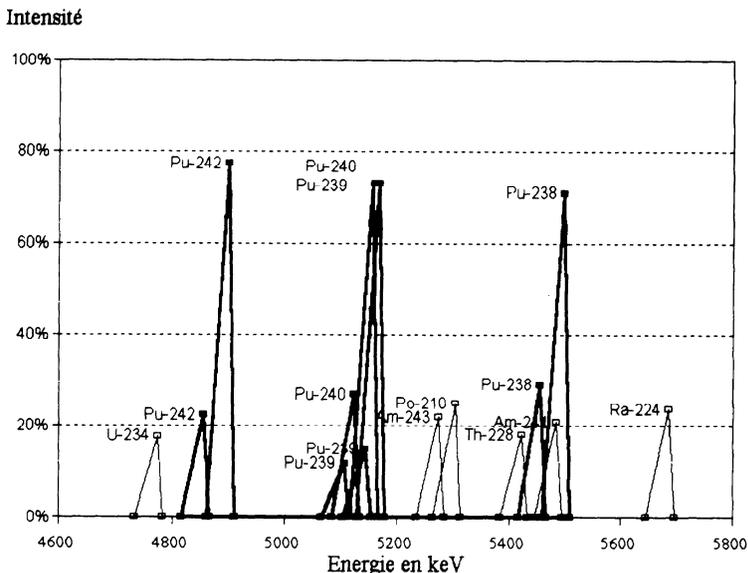


Figure 2. Spectre théorique du plutonium avec interférences possibles d'autres isotopes

- La technique est spécifique : les différents isotopes du Th, U, Pu et Am sont aisément identifiables sur le spectre α . Une visualisation de celui-ci permet des corrections si pour une raison ou une autre la séparation chimique est incomplète (fig. 2.). Sur cette figure, les particules des isotopes du plutonium sont représentées en fonction de leur intensité et pour les contaminants possibles, seul l' α principal, au quart de son intensité, est représenté. Pour le plutonium, la séparation entre les isotopes 239 et 240 n'est pas possible vu que les énergies des α de ces isotopes sont trop voisines. Dans notre domaine ceci n'est pas un inconvénient puisque les plutonium 239 et 240 ont la même toxicité.

La composition isotopique typique d'un combustible MOX est en poids:

^{238}Pu	1.2 %
^{239}Pu	61.1 %
^{240}Pu	23.5 %
^{241}Pu	8.8 %
^{242}Pu	4.2 %
^{241}Am	1.2 %

Mais en activité alpha, cette composition isotopique donne

^{238}Pu	69 %
^{239}Pu	13 %
^{240}Pu	18 %
^{242}Pu	négligeable

avec en plus l'équivalent de 14 % en ^{241}Am .

C'est l'isotope 238 de plutonium qui sera le premier isotope observé lors d'une faible contamination. Par contre il ne sera pas détecté par la technique de trace de fission et très mal détecté par spectrométrie de masse. (Considérant que c'est le résultat en activité qui nous intéresse.)

6. Actinides naturels dans les échantillons biologiques

Comme nous mesurons les actinides par spectrométrie α depuis quelques années, nous avons observé la présence d'actinides naturels aussi bien dans les matières fécales que dans les urines.

Les résultats présentés ici sont ceux concernant l'uranium et le thorium. Il existe d'autres émetteurs α observables dans les échantillons biologiques tels que ^{226}Ra et ^{210}Po .

Excepté pour deux cas qui seront détaillés ci-dessous, ces échantillons biologiques ont été prélevés chez des personnes qui, bien qu'exposées professionnellement, ont peu de chance d'être contaminées au cours de leur travail. On peut donc estimer que l'excrétion d'uranium ou de thorium observée est due à des causes naturelles. Une contamination par inhalation bien qu'étant possible est peu probable et les activités observées sont principalement dues à l'ingestion de produits alimentaires (boisson et nourriture). Certaines eaux minérales sont bien connues pour contenir des quantités non négligeable d'uranium ou de radium.

Les tables II et III présentent les résultats observés dans les fèces et les urines pour des excréctions de 24 h. Ces tables donnent les valeurs moyennes, minimales et maximales observées, le pourcentage de valeurs supérieures à la limite de détection sur le nombre total d'échantillons analysés. La table des résultats dans les matières fécales présente aussi des résultats observés à Harwell. Ces résultats sont fort semblables à ceux observé à Mol.

Table II. Activité des actinides naturels observée dans les fèces

	mBq/24h			Nombre de MF	HARWELL mBq/24h
	Moyenne	Min	Max		
U-234	26	7.3	111	100 %	24
U-235	3.2	1.00	7.3	96 %	<2
U-238	15.4	3.8	39	100 %	16
U-Tot	45	15.4	148	100 % 28	
U-234/U-238	1.71	1.08	3.5	100 %	1.5
Th-228	35	3.0	161	100 %	93
Th-230	8.3	1.2	80	100 %	
Th-232	3.8	0.59	50	91 %	2.6
Th-Tot	46	4.2	207	100 % 91	
Th-228/Th-232	12.6	1.53	42	91 %	36

Table III. Activité des actinides observée dans les urines

	mBq/24h			Nombre d'urines
	Moyenne	Min	Max	
U-234	0.22	0.038	1.88	86 %
U-235	0.145	0.045	0.48	18 %
U-238	0.141	0.044	0.94	78 %
U-Tot	0.34	0.038	2.7	94 % 509
U-234/U-238	1.71	0.47	6.2	71 %
Th-228	0.65	0.110	2.1	58 %
Th-230	0.72	0.088	3.7	89 %
Th-232	0.21	0.062	0.50	32 %
Th-Tot	1.22	0.055	4.2	98 % 149
Th-228/Th-232	2.82	1.00	6.2	23 %

Dans ces tables, une ligne de résultats concerne les rapports isotopiques $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Ces rapports isotopiques dans les échantillons biologiques sont rarement égaux à l'unité. Dans les tables, la valeur moyenne des rapports isotopiques observés est indiquée. Il est bien connu que si dans les roches et minerais d'uranium et de thorium ces rapports sont égaux à l'unité, dans les eaux et principalement dans les eaux souterraines ils peuvent varier pour l'uranium de 1 jusqu'à 30 (Osmond and Cowart, 1982).

Nous avons essayé de visualiser ces résultats sur graphiques. La fig. 3 présente l'activité des différents isotopes du thorium en fonction de l'activité totale en thorium dans les matières fécales. ^{228}Th est le contaminant majeur des fèces tandis que dans les urines ce sont, à valeur pratiquement égale, les thorium 230 et 228.

Dans le cas de l'uranium dans les urines, l'activité totale est représentée en fonction du rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{228}\text{U}$ (fig. 4). Les résultats varient en activité de 0.038 jusqu'à 3 mBq/24h d'urine avec des rapports isotopiques de 0.47 jusqu'à 6.2. Ces résultats sont ceux de personnes qui bien qu'exposées professionnellement ont peu de chance d'être contaminées. Cependant sur cette figure, deux groupes sont remarquables. Le premier groupe de résultats (région I) avec une activité totale en uranium d'environ 10 mBq/24h et un rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ de plus ou moins 1, appartient à 5 personnes exposées à des poussières de «yellow cake» (UO_2) dans de l'uranium naturel avec un rapport isotopique égal à 1. Le deuxième groupe de résultats (région II) avec une activité en uranium d'environ 10 mBq/24 h mais un rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ variant de 3.7 à 5.4 correspond aux résultats d'une seule personne durant une période de 3 ans. Cette personne est considérée comme ayant pendant plusieurs années inhalé de manière chronique de l'uranium enrichi à environ 4 %, pour lequel le rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ est égal à 4.5. Ceci correspond aux valeurs observées dans les urines.

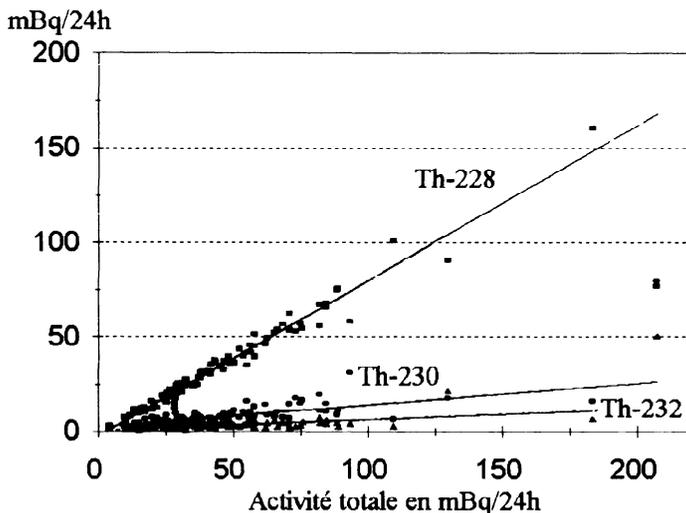


Figure 3. Activités des différents isotopes du thorium en fonction de l'activité totale du thorium dans les fèces

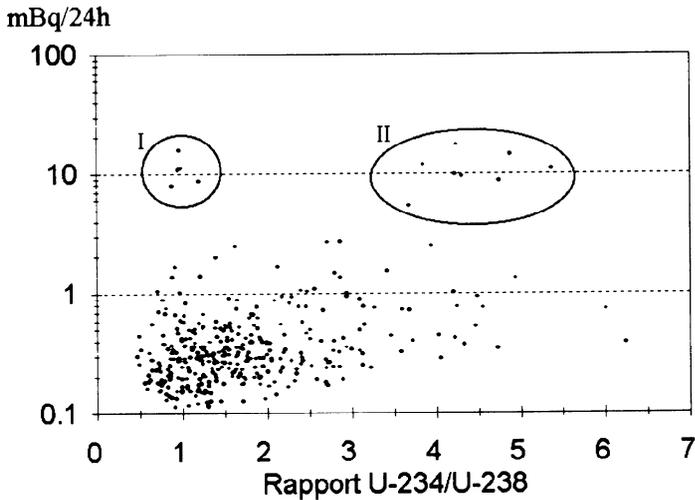


Figure 4. Activités totale de l'uranium dans les urines en fonction du rapport isotopique U-234/U-238

Conclusion

Si les différentes techniques de mesures des actinides dans les échantillons biologiques présentent des avantages et des inconvénients, la spectrométrie α , technique de mesure utilisées dans nos laboratoires, est certainement la plus homogène. En effet elle procure des seuils de détection en activité qui sont identiques pour tous les isotopes considérés. D'un point de vue radioprotection et calcul de la dose interne, c'est bien l'activité des différents isotopes qui entre en ligne de compte.

Nous avons aussi montré que, depuis que nous utilisons en routine la spectrométrie α comme technique de mesure, les actinides naturels, tels que l'uranium et le thorium, sont observés dans tous les échantillons biologiques.

References

- Battaler G. and Gisard de Vasson O. (1989) Use of nuclear track detector to measure very low alpha radioactivity in urine. *Radioprotection Dosimetry* 26, 217.
- Buesseler K.O. and Halverson J.E. (1987) The mass spectrometric determination of fallant ^{239}Pu and ^{240}Pu in marine samples. *J. Environ. Radioactivity* 5, 424.
- CEA (1983) Limite de détection d'un signal dans un bruit de fond. *Rapport CEA-R-5201*.
- Igarashi Y., Ishikawa Y., Takaku Y., Masuda K., Shiraishi K., Seki R. (1991) Concentrations of Th and U in human tissues determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Radioisotopes* 40, 226.
- Jeanmaire L., Verry M. and Petiot C. (1984) Application of cellulose nitrate in radiological toxicology for measurement of low radioactivity alpha sources. In *Assessment of Radioactive contamination in Mass 1984. STI/PUB/674* (Vienne : IAEA).
- Koppenaal D.W. (1992) Atomic mass spectrometry. *Anal. Chem. Fundam. Rev.* 64 320R-342R.
- Moorthy A.R., Schopfer C.J. and Banerjee S. (1988) Plutonium from Atmospheric weapontesting : Fission Track Analysis of urine Samples. *Analytical Chemistry*, Vol. 60, 857A14.
- Osmond J.K. and Cowart J.B. (1982) Ground Water in Uranium Series déséquilibre : Application to environmental problems. Edited by Ivanovitch M. and Harmon R.S. Claderon Press. Oxford p.202.
- Sill C.W. (1974) Purification of radioactive tracers for use in high sensitivity alpha spectrometry. *Anal. Chem.* 46, 1426.
- Smith J.M. and Bruenger F.W. (1984) Quantitative assay for plutonium and uranium in tissue using fission track detection. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 8 (1-4) 511.
- Strebin R.S.J. and Robertson D.M. (1977) Isotopic composition measurement on sub picogram amounts of plutonium. *Analytica Chimica Data* 91, 267.
- Wrenn M.E., Singh N.P. and Xue Y.H. (1994) Urinary excretions of ^{239}Pu by the general population : measurement, technique and results. *Rad. Protection Dosimetry* 53, No. 1-4, 81.
- Wyse E.T. and Fisher D.R. (1994) Radionuclide bioassay by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Rad. Protection Dosimetry* 55, No.3, 199.

Samenvatting

Als gevolg van de opname van actiniden in het menselijk lichaam is de fractie van de geexcreteerde actiniden in de biologische stalen (faeces en urine) eerder gering. Detectie van de actiniden en de verlaging van hun detectie limieten eisen zeer uitgebreide meettechnieken zoals alpha trace of fissieproducten detectie, of massa en alpha spectrometrie. Deze meettechnieken worden voorgesteld en besproken. Sinds meerdere jaren heeft het laboratorium voor meting van lage radioactiviteit van het SCK-CEN getracht de detectielimiet van actiniden in biologische stalen langs alpha spectrometrie te verlagen. Uitslagen voor wat betreft natuurlijke actiniden (Uranium en Thorium) worden voorgesteld en besproken.

Summary

Following the incorporation of actinides into the human body, the fraction of these actinides excreted in biological samples (faeces and urine) is very low. Detection of actinides and the

reduction of their detection limits need elaborated measuring techniques such as detection of alpha traces or fission products, mass spectrometry or alpha spectrometry. Different measuring techniques are shown and commented. Since years the laboratory for low level activity measurements of CEN-SCK has tried to lower the detection limits of actinides in biological samples with alpha spectroscopy. Results concerning natural actinides (Uranium and Thorium) are shown and commented.

SURVEILLANCE BIOLOGIQUE DE L'EXPOSITION DU PERSONNEL AUX ACTINIDES

J.C. Harduin

Laboratoire d'Analyses de Biologie médicale
COGEMA, La Hague
F-50444 Beaumont-Hague Cedex, France

Texte présenté à la réunion scientifique de l'ABR/BVS du 9 juin 1995

Résumé

La surveillance du personnel exposé aux actinides peut se faire par des méthodes directes ou "in vivo" et par des méthodes indirectes ou dérivées à partir des excréta biologiques.

Les méthodes directes utilisent des compteurs proportionnels de type Phoswich ou des détecteurs Germanium. Ces méthodes ont la propriété d'être rapides mais peu sensibles pour la détection des isotopes du plutonium. Cet exposé se propose de ne traiter que de la surveillance effectuée à partir des prélèvements biologiques, urines et selles.

SURVEILLANCE DE ROUTINE

Seules les urines sont utilisées pour effectuer les analyses de routine. La périodicité des prélèvements est fonction du poste de travail et est en général de 2 à 4 examens annuels. Les actinides recherchés sont l'Uranium et les éléments transuraniens : plutonium, américium et curium.

Le volume de l'échantillon est de 1 litre et la limite de détection de 2 à 3 mBq par échantillon après un temps de comptage de 16 heures. En cas de comptage alpha total significatif, la source est mesurée sur une diode pendant un temps suffisamment long pour permettre une analyse qualitative et quantitative précise.

La technique employée (voir le synoptique en annexe 1) utilise pour le dosage des actinides totaux la propriété d'un agent extracteur du couple Actinides/Lanthanides : le CMPO [Oxyde d'octyl (phenyl) -N,N-diisobutyl-carbamoyl-méthylphosphine]. Cette molécule dissoute dans du tributylphosphate et fixée sur un support inerte (résine Amberlite XAD7) extrait quantitativement les actinides aux valences 3, 4 et 6 de solutions nitriques 0,5 à 6,0 M. L'ensemble forme la colonne ABBEX (Actinide Bioassay via Bifonctional Extraction) et est commercialisé par la société américaine EICHRON sous le nom de TRU. Spec.

La figure 1 représente un spectre alpha obtenu à partir d'une analyse de routine dans l'urine. Il

s'agit du spectre caractéristique de l'uranium contenu dans une eau de boisson riche en uranium. La figure 2 montre le spectre obtenu à partir de l'eau elle-même et la similitude des deux tracés est évidente.

SURVEILLANCE DE CONTROLE

Les examens de contrôle après suspicion d'incident impliquant les actinides sont effectués sur deux matrices différentes : les urines et les selles.

Pour les urines, on recueille la totalité de la diurèse des vingt quatre premières heures. Le recueil des selles s'effectue sur trois jours et les analyses sont effectuées sur les excréta journaliers.

L'analyse des urines de contrôle peut s'effectuer suivant la méthode décrite pour les urines de routine avec cependant une minéralisation différente. Il y a lieu, en effet, d'effectuer une minéralisation totale de l'échantillon et non une minéralisation après précipitation des phosphates de façon à casser le complexe DTPA-Pu qui se forme en cas de traitement du sujet par le DTPA. L'analyse des selles pose des problèmes techniques différents. Une selle standard (figure 3) comprend de nombreux émetteurs alpha naturels ayant une activité significative. Il s'agit des isotopes de l'uranium, du thorium et de ses descendants. Si, ces émetteurs naturels, s'ajoutent les émetteurs résultant d'une contamination, on obtient par analyse globale des émetteurs alpha un spectre comportant de nombreux pics qui se trouve être tout à fait inexploitable (figure 4). Il est donc impératif d'utiliser une méthode radiochimique permettant des analyses spécifiques des radioémetteurs naturels et artificiels en s'affranchissant du thorium et de ses descendants.

Le but est ainsi d'obtenir (annexe 2) à partir d'un même échantillon trois sources différentes : La première comprenant le plutonium, la seconde l'uranium et la troisième l'américium et le curium. Le schéma analytique (annexe 3) consiste dans un premier temps à fixer le plutonium sur une résine échangeuse d'ions de type DOWEX puis à éliminer le thorium par passage sur une résine TEVA. Le passage de la solution résiduelle sur une colonne de résine TRU. Spec en présence d'ions ferriques va extraire sélectivement l'uranium sans extraire l'américium ni le curium. Ces deux derniers radionuclides sont enfin extraits par une nouvelle colonne de résine TRU. Spec après élimination des ions ferriques et en présence de nitrate d'aluminium.

Les figures 5, 6 et 7 montrent les spectres alpha obtenus par cette méthode radiochimique utilisant les propriétés de plusieurs résines ayant des capacités échangeuses d'ions ou des possibilités d'extraction de divers radionuclides en jouant sur les pH, les milieux des solutions de passage et les éluations.

On pourra remarquer sur chacun de ces derniers spectres la présence des traceurs internes ajoutés en début de manipulation (^{242}Pu , ^{232}U et ^{243}Am). Les traceurs internes permettent de calculer le rendement chimique de l'analyse.

CONCLUSION

Grâce aux nouveaux extractants utilisés sous forme de résines, les analyses spécifiques des différents actinides naturels et artificiels sont devenues possibles à partir d'un même échantillon d'une matrice quelconque. Bien que nécessitant l'utilisation de plusieurs colonnes, ces analyses sont réalisées par un seul technicien sans présenter de difficultés particulières si toutes les étapes sont scrupuleusement respectées.

Samenvatting

Het toezicht op personeel blootgesteld aan actiniden kan gebeuren langs rechtstreekse, d.i. "in vivo" methoden of langs onrechtstreekse methoden afgeleid van biologische excreta. De rechtstreekse methoden maken gebruik van proportionele tellers van het Phoswich type of van Germanium detectoren. Deze methoden hebben het voordeel snel te zijn maar weinig gevoelig voor de detectie van Plutonium isotopen. De volgende uiteenzetting handelt enkel over het toezicht langs biologische staalnamen, nl. urine en faeces.

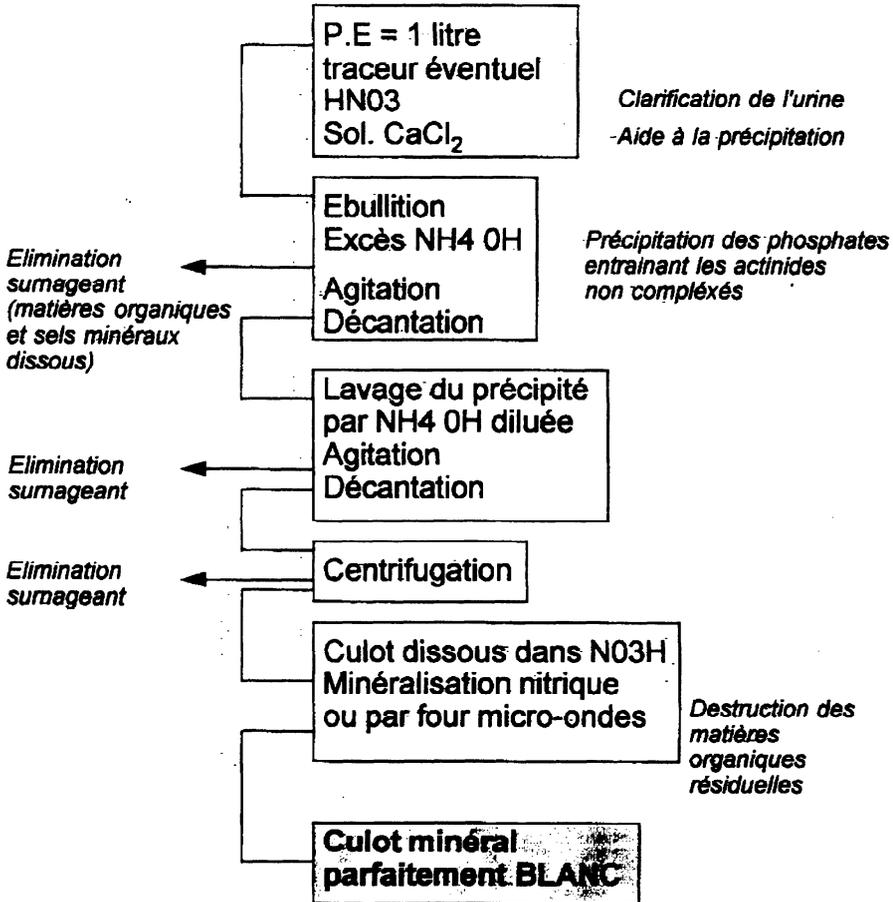
Summary

Control of personnel exposed to actinides can be made either by direct or "in vivo" methods or indirect methods from excreta. Direct methods make use of proportional counters of the Phoswich type or Germanium detectors. These methods are fast but show a low sensitivity for the detection of Plutonium isotopes. This article presents only the control exerted from biological samples: urine and faeces.

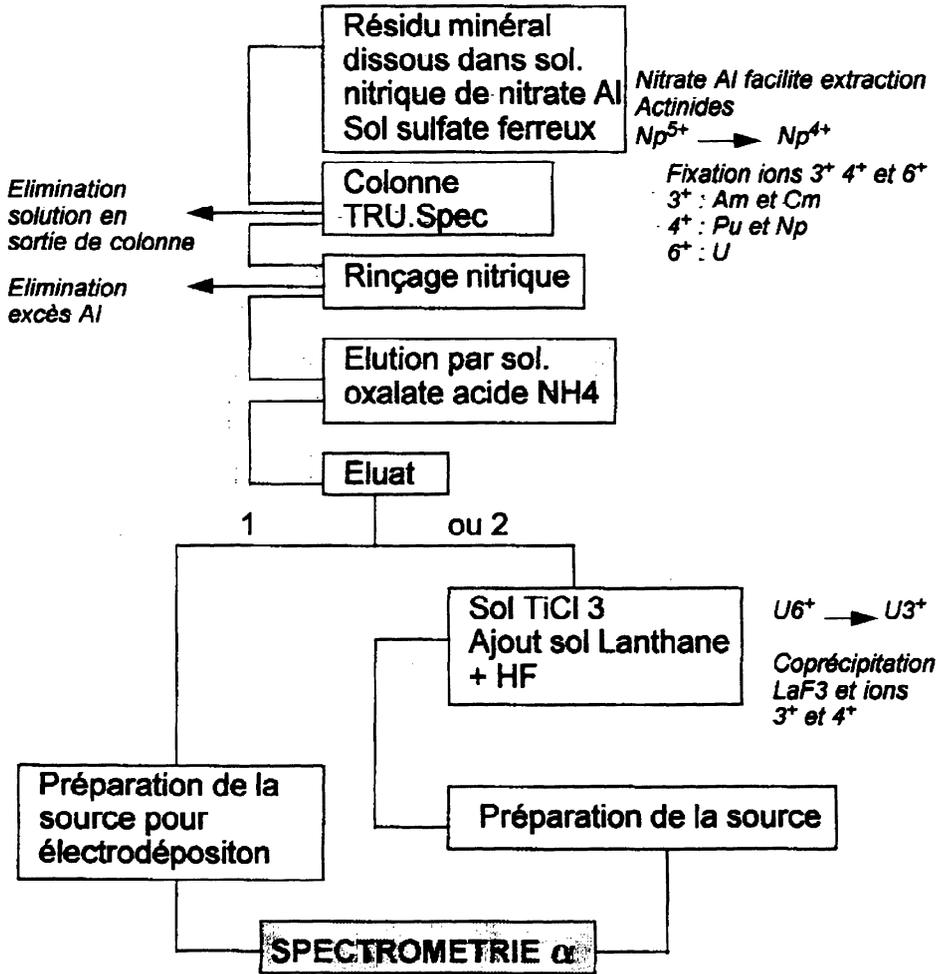
Annexe 1

ACTINIDES TOTAUX DANS LES URINES

1.1 Minéralisation (routine)



2. Extraction des Actinides



OBJECTIF

Dosage sélectif des actinides en s'affranchissant du Thorium



1. Pu :	242	, 239 + 240	, 238
2. U :	232	, 238	, 235 + 236 , 234
3. Am :	243	, 241	243 + 244 Cm, 242 Cm

Annexe 2

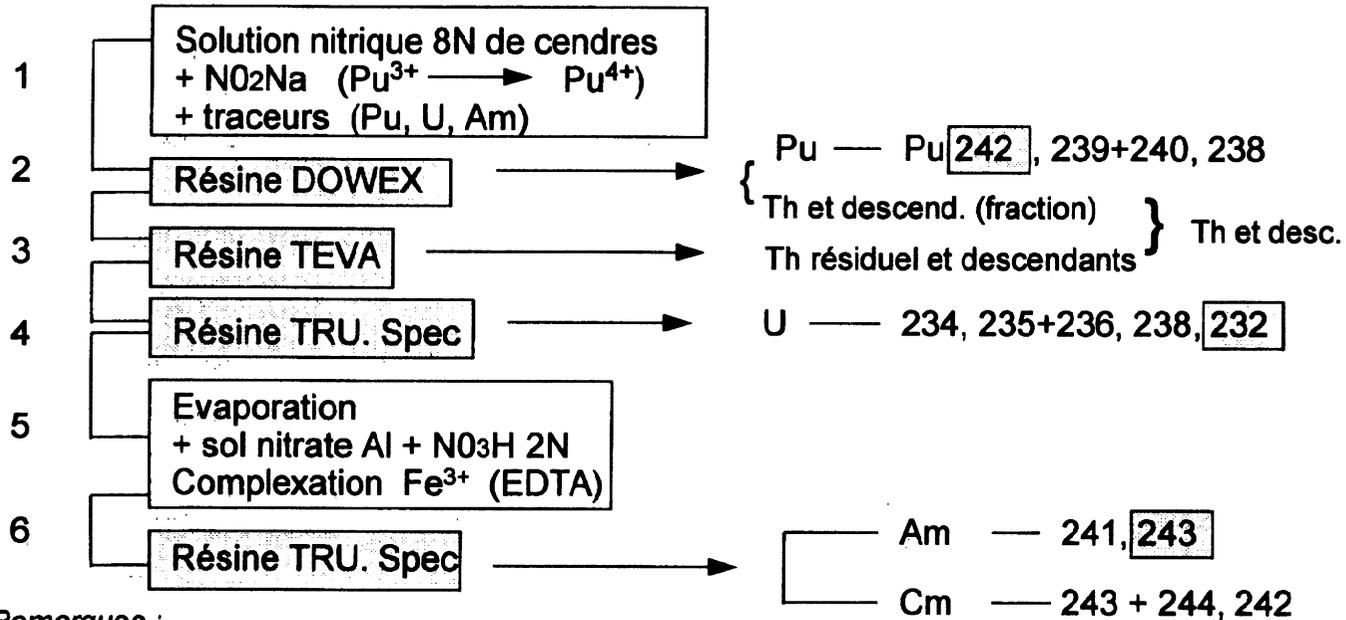
Remarque

Traceur Uranium : 232 U

Présence de Thorium et descendants

Elimination Th \longrightarrow 1 seul pic en spectro α E = 5, 324 Mev

ACTINIDES DANS LES SELLES



Annexe 3

Remarques :

* Am et Cm ne se fixent pas sur Tru Spec (phase 4) car présence d'ions Fe^{3+}

* Am et Cm se fixent sur Tru Spec (phase 5) car présence de nitrate d'aluminium

SPECTROMETRIE ALPHA
Uranium urinaire (E.d.B.)

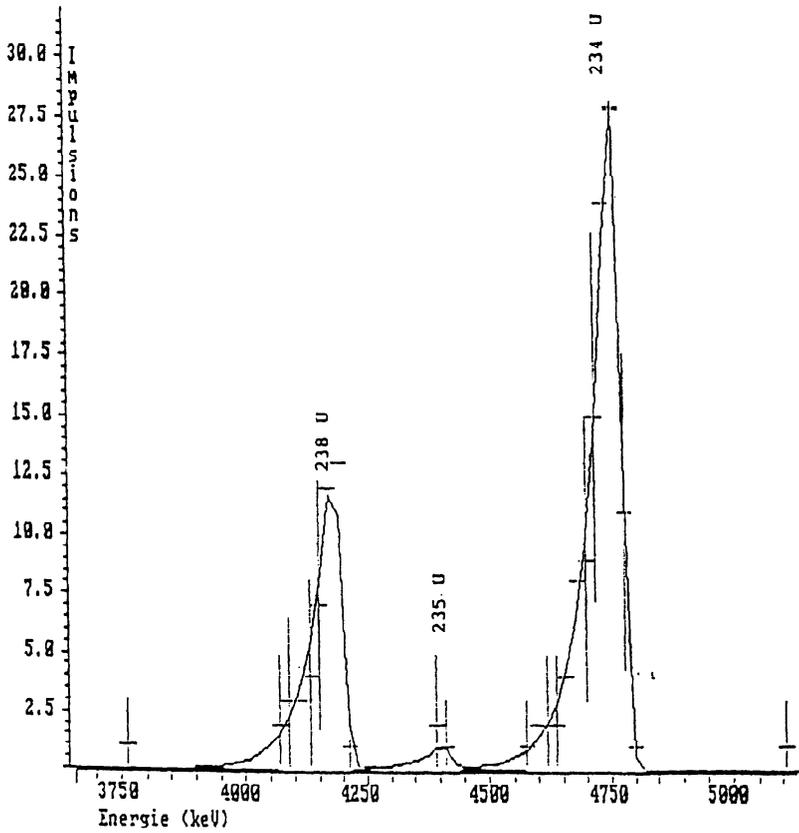


Figure 1

Spectrométrie alpha Eau minérale Uranifère

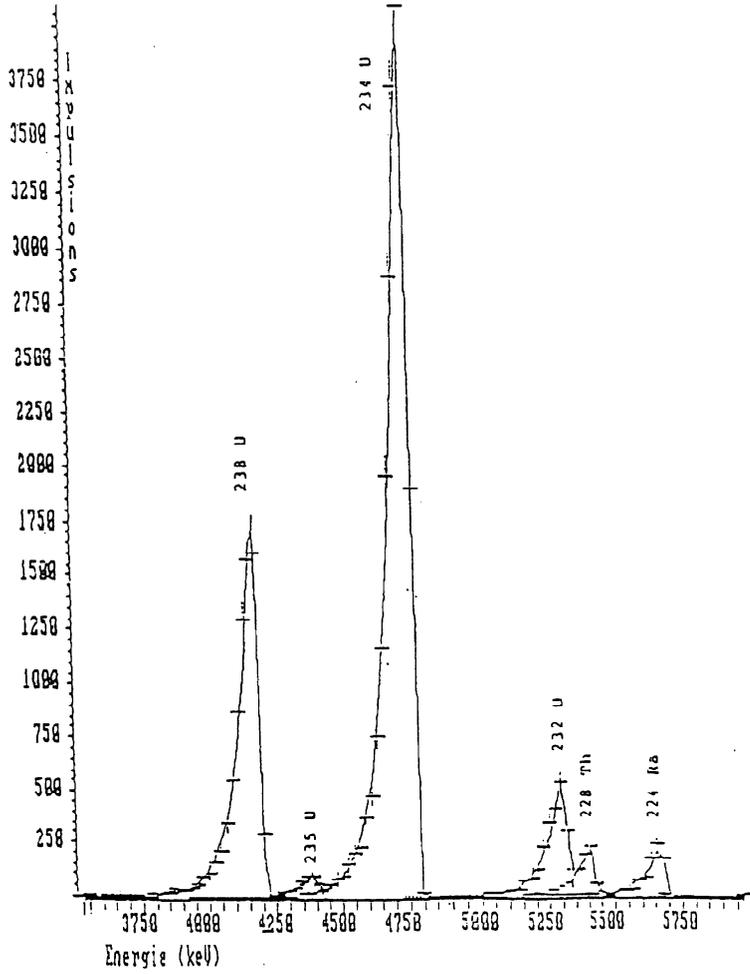


Figure 2

Figure 3

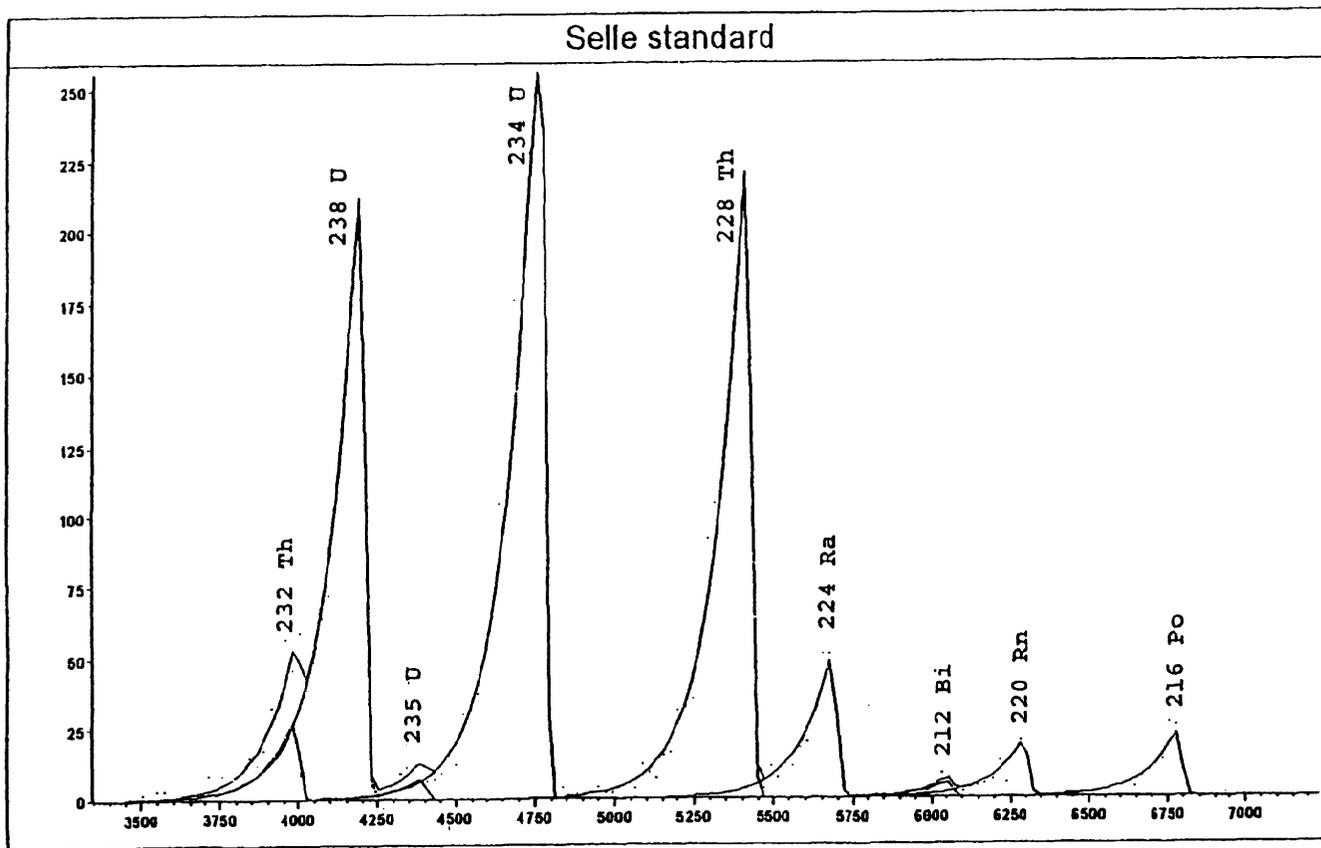


Figure 4

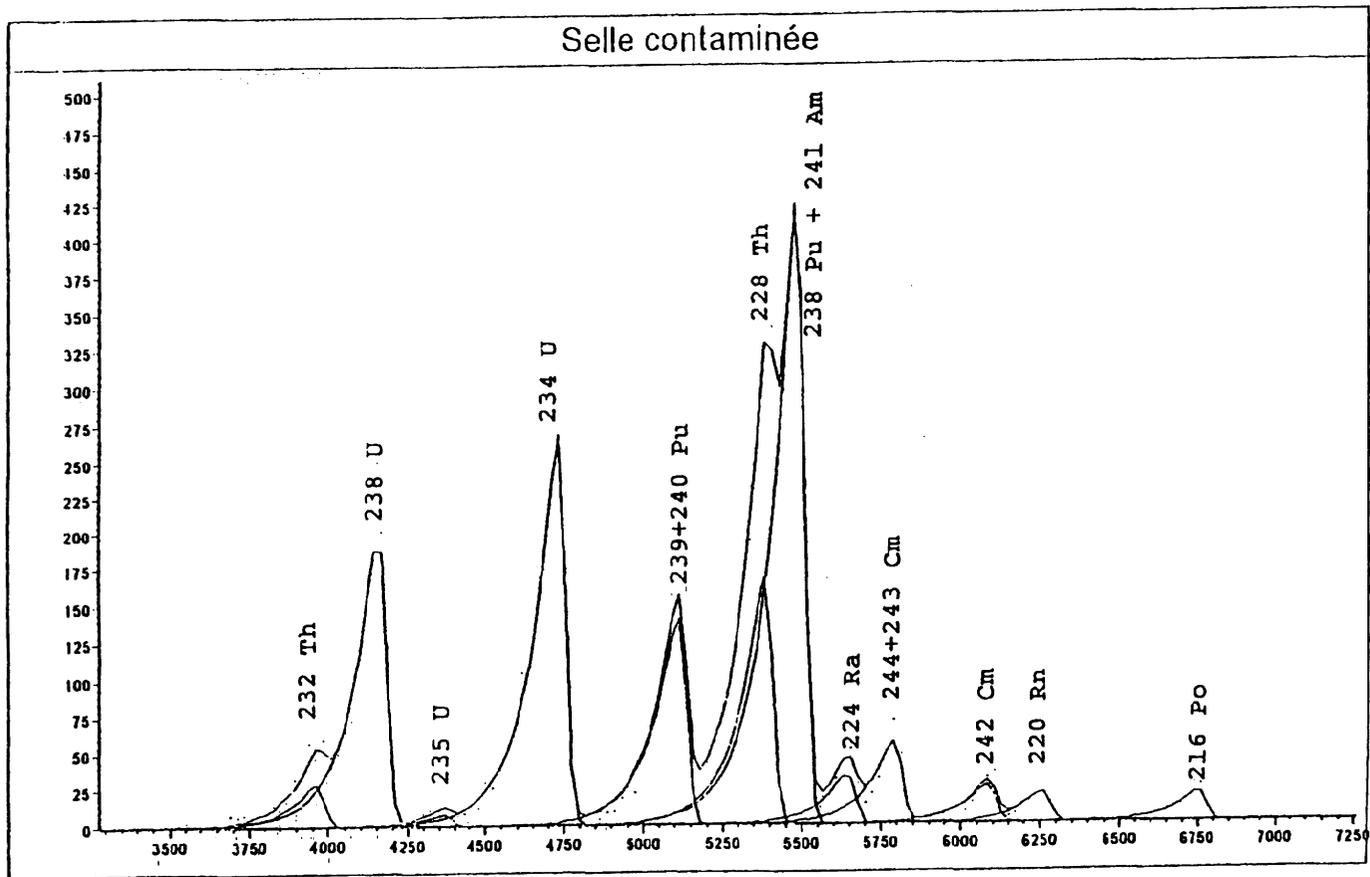
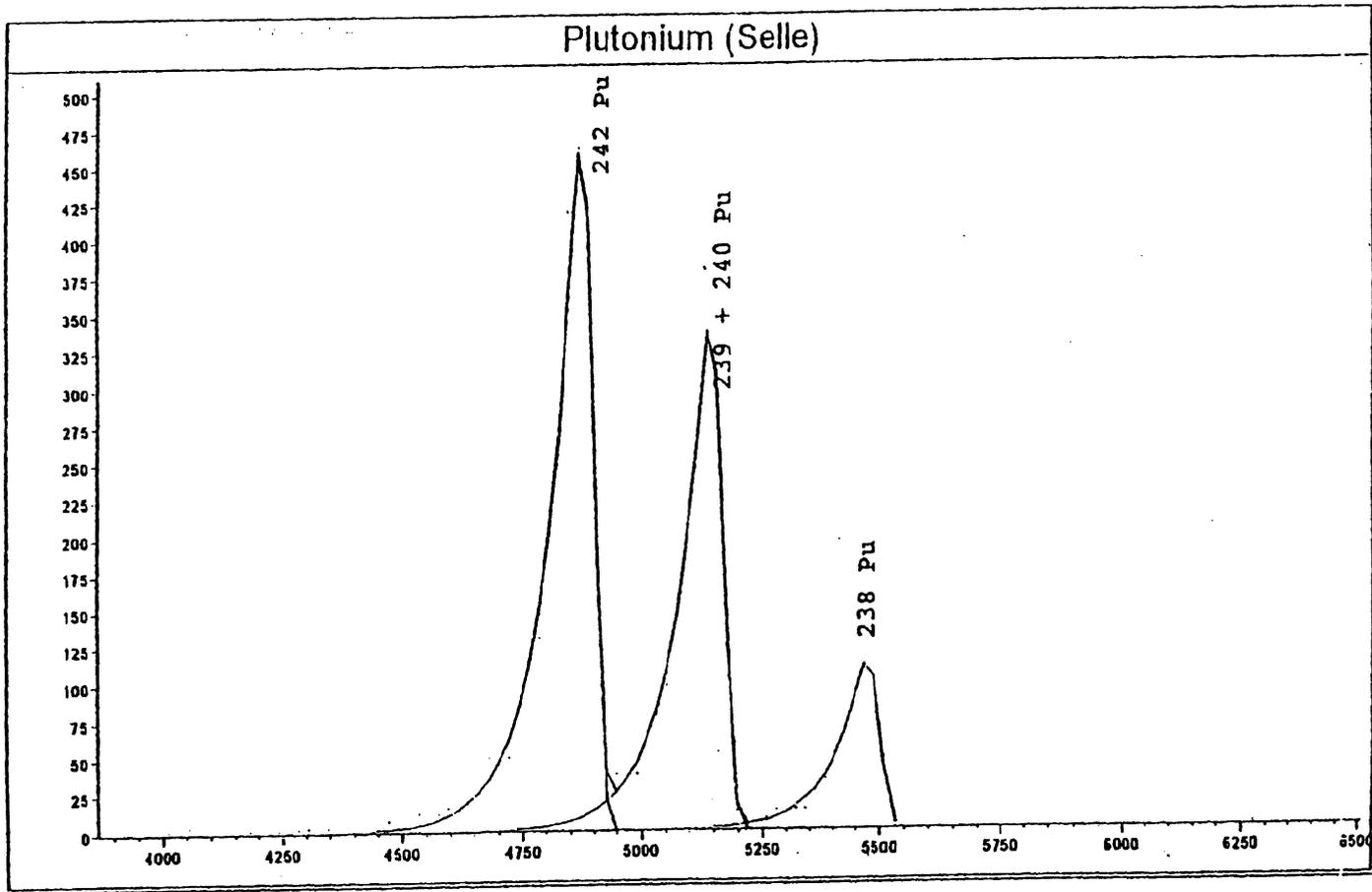


Figure 5



Uranium (Selle)

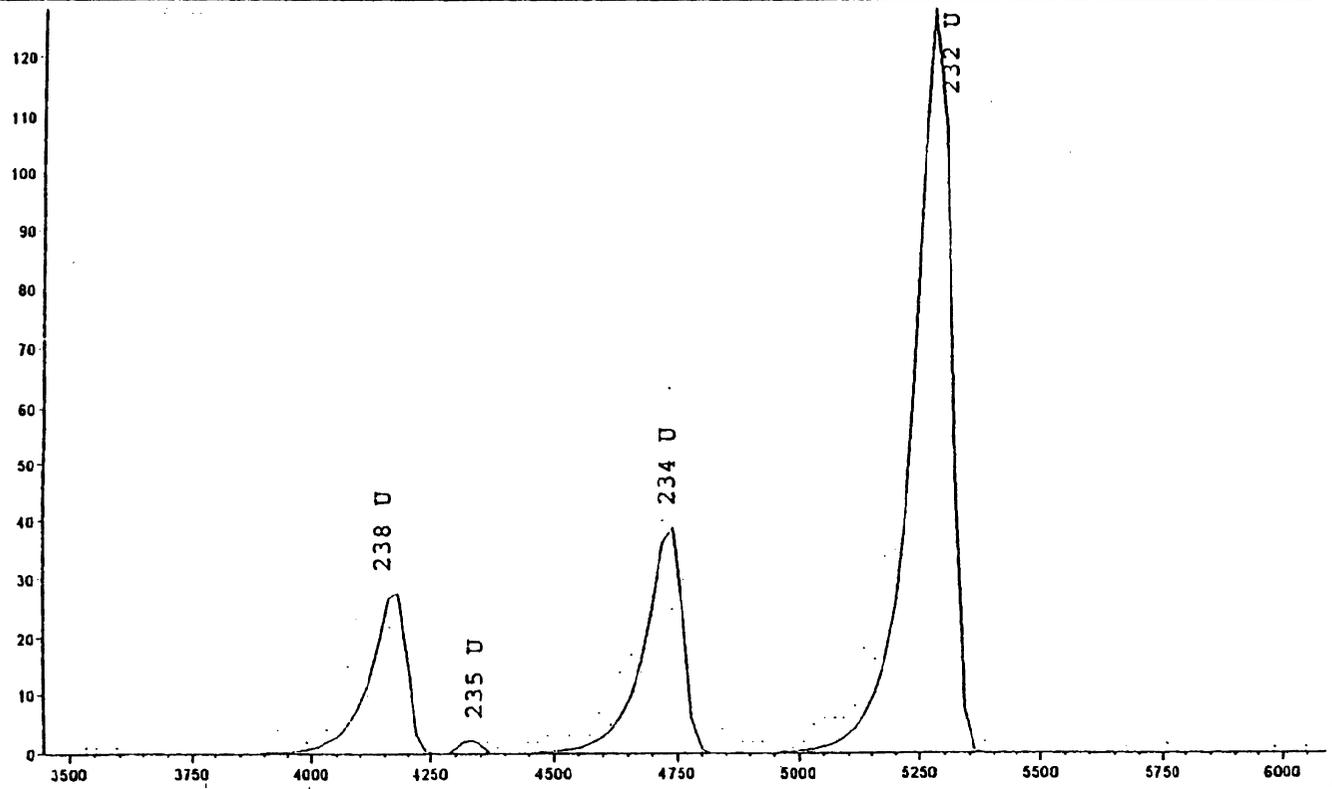


Figure 6

Américium (Selle)

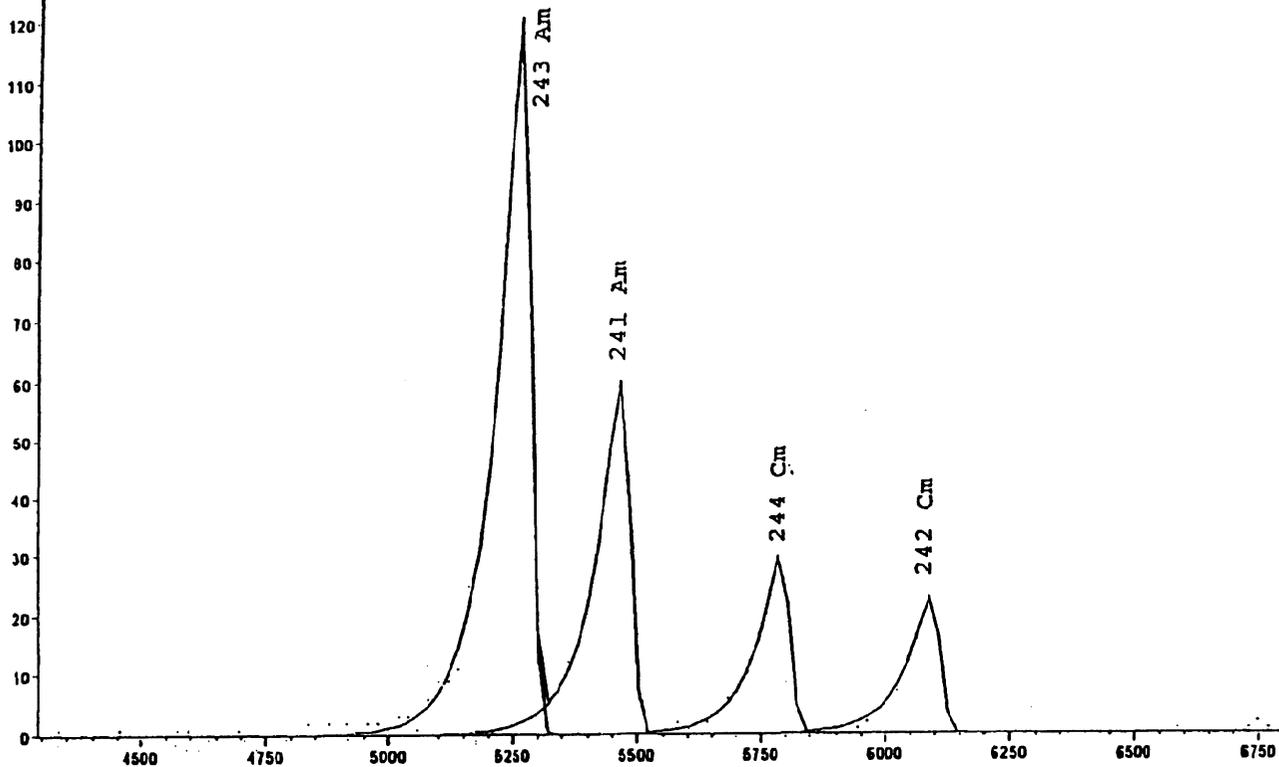


Figure 7

Samenvatting

Het toezicht op personeel blootgesteld aan actiniden kan gebeuren langs rechtstreekse, d.i. «in vivo» methoden of langs onrechtstreekse methoden afgeleid van biologische excreta. De rechtstreekse methoden maken gebruik van proportionele tellers van het Phoswich type of van Germanium detectoren. Deze methoden hebben het voordeel snel te zijn maar weinig gevoelig voor de detectie van Plutonium isotopen. De volgende uiteenzetting handelt enkel over het toezicht langs biologische staalnamen, nl. urine en faeces.

Summary

Control of personnel exposed to actinides can be made either by direct or “in vivo” methods or indirect methods from excreta. Direct methods make use of proportional counters of the Phoswich type or Germanium detectors. These methods are fast but show a low sensitivity for the detection of Plutonium isotopes. This article presents only the control exerted from biological samples: urine and faeces.