

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

FR 9003568

CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE SACLAY

CEA-CONF - -10075

Service de Documentation

F91191 GIF SUR YVETTE CEDEX

P4

EXPOSITION CHRONIQUE AUX COMPOSES URANIFERES: PROBLEMES MEDICAUX
DE SURVEILLANCE LIES A LEURS PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET A
LEUR SOLUBILITE: DONNEES ACTUELLES ET PERSPECTIVES

ANSOBORLO E.- CHALABREYSSE J.C.

CEA Centre de Pierrelatte, 26 (FR). Service d'Hygiene Industrielle

GIBERT B

Usine COMURHEX, 11 - Narbonne (FR)

Communication présentée à : Uranium Meeting

Montpellier (FR)

- t 1988

EXPOSITION CHRONIQUE AUX COMPOSES URANIFERES:PROBLEMES MEDICAUX
DE SURVEILLANCE LIES A LEURS PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET A
LEUR SOLUBILITE:DONNEES ACTUELLES ET PERSPECTIVES

* ** *
E. ANSOBORLO, B. GIBERT, J.C. CHALABREYSSE

* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE - SERVICE D'HYGIENE INDUSTRIELLE
BP 38 - 26701 PIERRELATTE CEDEX

** USINE COMURHEX NARBONNE MALVESI - BP 222 - 11100 NARBONNE

RESUME

L'expérience acquise à Comurhex Narbonne dans la surveillance de l'exposition des travailleurs à des composés industriels de l'uranium nous a permis de développer une méthode d'évaluation des risques au poste de travail. Cette méthode appliquée à l'UF₄ comporte 5 étapes :

- 1/ La connaissance des caractéristiques physico-chimiques du composé (densité, surface spécifique, spectrométrie X et enrichissement).
- 2/ La solubilité in vitro dans des solutions biologiques synthétiques de type Gamble avec l'étude des effets de certains éléments comme l'oxygène ou l'eau oxygénée. Ceci permettra de définir la classe de solubilité du composé suivant la CIPR (D, W, Y).
- 3/ L'évaluation des concentrations au poste de travail en Bq m⁻³ ainsi que la granulométrie.
- 4/ La surveillance radiotoxicologique à l'aide d'examens de routine dans les urines et de compléments de mesures par le dosage des selles et par des anthropogammamétries.
- 5/ L'utilisation de moyens de protection, c'est à dire le port du masque de protection individuelle et ses effets.

Les résultats et données actuelles sur UF₄ sont donc présentes et les perspectives sur l'étude de concentrés miniers sont abordées.

ABSTRACT

A method was developed to assess uranium exposure hazards at work stations based on industrial experience acquired in Comurhex Malvesi at Narbonne. Applied to uranium tetrafluoride (UF₄), the method involves five steps :

- 1/ Characterization of the industrial compound, including physico-chemical properties (density, surface area, X-ray spectrum and uranium enrichment).
- 2/ In vitro biological solubility with different synthetic fluids like Gamble solution added with different gases or compounds (Oxygen or hydrogen peroxide), in order to determine the solubility class D, W or Y.
- 3/ Assessment of work station concentrations in Bq m⁻³ and particle size distribution (AMAD).
- 4/ Monitoring workers by routine urinary excretion completed, if necessary, by fecal excretion and γ spectrometry.
- 5/ Use of individual protection filters or masks.

Results and actual data on UF₄ are presented and future prospects of studies on calcinated uranates are dealt with.

INTRODUCTION

Le but de cette étude est de développer une méthodologie permettant l'évaluation des risques au poste de travail en corrélant l'exposition avec la surveillance radiotoxicologique du personnel. Cette méthodologie appliquée au composé UF₄ dans un atelier de fluoration comporte principalement 5 étapes :

- 1) La connaissance du composé industriel, c'est-à-dire ses caractéristiques physico-chimiques.
- 2) L'étude de solubilité in vitro dans un liquide biologique synthétique afin de connaître la classification du composé conformément à la CIPR [4] (D, W, Y).
- 3) L'étude de chaque poste de travail sur une période de 5 à 8 jours avec des mesures journalières de plusieurs types :
 - . Prélèvements individuels pour estimer la fraction de poussières inhalables respirée.
 - . Prélèvements en ambiance sur filtre pour valider les résultats obtenus avec les mesures journalières d'activité.
 - . Mesures de granulométrie et détermination du diamètre aérodynamique médian en activité (AMAD).
- 4) La surveillance du personnel de cette usine repose essentiellement sur les dosages d'uranium urinaire ; en examen de routine ces dosages sont pratiqués tous les 2 postes, avant la reprise du travail. Ces examens sont complétés dans certains cas par le dosage d'uranium dans les selles et par des anthropogammamétries. L'interprétation des résultats plus ou moins délicate s'appuie sur l'établissement de courbes d'élimination d'uranium urinaire et sur les courbes de concentration d'uranium dans l'air des ateliers. Cette interprétation doit aussi tenir compte de 2 autres facteurs essentiels : la granulométrie des poussières uranifères et leur transférabilité.
- 5) Le nouveau décret 88.662 du 8/05/88 nous a fait reconsidérer le problème du port du masque anti-poussières et nous a conduit à abandonner les masques classiques à cartouche pour adopter un système de casque intégrant l'aspiration et la filtration de l'air ambiant.

METHODES ET MATERIEL

La méthodologie mise en oeuvre dans cette étude met en jeu plusieurs techniques qui sont décrites ci-joint :

- Caractéristiques physico-chimiques :

Les mesures de densité sont effectuées au picnomètre dans un solvant et la surface spécifique est déterminée par la méthode du BET. La mesure aux Rayons X est faite sur un appareil Phillips et la détermination des angles de diffraction permet d'obtenir une identification des composés. Enfin, la composition isotopique est obtenue par spectrométrie de masse sur l'échantillon même de poussière d'UF4.

- Etude de solubilité in vitro dans un liquide biologique synthétique:

Le modèle retenu est un modèle à flux parallèle tel qu'il a été décrit par Kanapilly [7],[8] et Ansoberlo [3]. Le principe de base est la circulation d'un liquide biologique synthétique ou solution de Gamble [5] avec un débit de 0.1 l mn⁻¹ à travers une cellule en lucite. La poussière est insérée entre 2 filtres millipore de porosité 0.22 µm constituant ainsi un "sandwich" et se trouve léchée par le liquide circulant. Les échantillons sont collectés en sortie et analysés par fluorimétrie.

Quelques tests en modèle statique décrit par Kalkwarf [6] ont été réalisés pour étudier l'influence d'apport gazeux type O2, de l'eau oxygénée H2O2, des carbonates.

- Prélèvements d'atmosphère :

Les prélèvements individuels sont effectués à l'aide de Pompe Dupont P4000 suivant la norme AFNOR NF X 43256 sur cassettes millipores de diamètre 25 mm et filtres millipore 0.8 µm. La fraction ainsi collectée correspond à la fraction inspirable. Le débit d'aspiration est de 1 l mn⁻¹. Les prélèvements en ambiance sont faits sur filtre millipore 0.8 µm avec un débit de 30 l mn⁻¹ assuré par des pompes millipore. Ces prélèvements sont ainsi comparés avec les mesures journalières effectuées pour le contrôle d'activité sur chaque poste.

Les analyses des filtres sont réalisées par comptage α et exprimées en Bq m⁻³.

- Granulométrie :

Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un Cascade Impacteur Andersen à 8 étages (Mark II) avec un débit de 28 l mn⁻¹ et les résultats sont exprimés sous forme de distribution massique avec détermination du diamètre aérodynamique moyen en activité (AMAD) ainsi que la déviation géométrique standard σg.

- Méthode d'évaluation de la contamination interne :

a) Excréta (urines, selles)

. Teneurs pondérales par fluorimétrie

- directement : limite de détection $4 \mu\text{g l}^{-1}$ ($3 \mu\text{g g}^{-1}$ de créatinine).
- après extraction chimique : limite de détection $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$
 - * urines ($0.07 \mu\text{g g}^{-1}$ de créatinine)
 - * selles $0.1 \mu\text{g}$

. Activité spécifique :

Une séparation chimique de l'uranium est opérée à l'aide d'une résine liquide AMBERLITE LA2 : sur l'éluat on procède à une mesure de l'activité .

Les sensibilités sont les suivantes :

- urines : 10 mBq l^{-1} soit 7 mBq g^{-1} créatinine
- Selles : 4 mBq/selles 24 heures.

b) Anthropogammamétrie

A Pierrelatte, nous disposons d'une cellule de plomb sélectionnée pour sa faible activité, d'un poids total de 40 tonnes. Cette cellule comporte un sas d'entrée sous forme de chicane, sans porte. La détection est assurée par deux détecteurs de type PHOSWICH de 200 mm de diamètre constitués par :

- un cristal frontal d'iodure de sodium 12.5 mm (épaisseur calculée pour correspondre à l'efficacité maximale pour la raie à 186 KeV de l'uranium 235). Ce cristal est protégé par une fenêtre de béryllium d'épaisseur 0,25 mm.
- un cristal distal en iodure de Cesium 51 mm.

Les mesures sont effectuées sous les aisselles.

Pour un examen d'une durée de 20 minutes, la limite de détection est de 150 Bq ou 4nCi.

Cette technique ne sera pas utilisée dans le cas de l'UF4 en raison de son caractère transférable mais par contre sera nécessaire en ce qui concerne l'étude de composés miniers peu solubles.

RESULTATS

Les résultats obtenus sont présentés dans l'ordre de la méthodologie décrite précédemment et comportent 4 principales observations sous forme de tableaux et figures.

Dans le tableau I, nous trouvons les concentrations d'uranium sous forme d'UF₄ mesurées aussi bien par prélèvements en ambiance et APA, que par prélèvements individuels du 6/06/88 au 10/06/88. Ces valeurs sont comprises entre 0.37 et 3.69 Bq m⁻³ en ambiance, de 0.15 à 0.52 Bq m⁻³ pour les APA et de 0.62 à 1.63 Bq m⁻³ en individuel.

Dans le tableau II, apparait un résultat important concernant la mesure du diamètre aérodynamique sur les 2 postes "prises d'essai" et "échantillonnage" ainsi qu'en prélèvement individuel. Dans ces 3 cas, le diamètre aérodynamique est compris en 6.4 µm et 9 µm avec des déviations standards géométriques (σ g) supérieures à 2 (distribution non homogène). Notons aussi qu'en moyenne 30 % des particules ont un diamètre aérodynamique inférieur à 5 µm.

Le tableau III et la figure 1 représentent les résultats obtenus lors des essais in vitro comportant 2 tests (statique et dynamique) et plusieurs solutions. Ces résultats sont exprimés sous la forme :

$$\% \text{ uranium cumulé non dissout} = \sum_{i=1}^{2 \text{ ou } 3} A_i \exp(-0.693 t/T_i)$$

avec

A_i = % initial du composé i et $\sum A_i = 1$
 T_i = temps de demi-vie du composé i .

Cette définition permet de rapporter chaque cinétique à la classification D, W, Y de la CIPR [4].

Nous constatons dans ce tableau III que la solution de Gamble [5] seule et additionnée d'H₂O₂ donne UF₄ comme un composé insoluble de classe Y, résultat déjà obtenu par Ansoborlo [2], alors qu'en présence de carbonates, de Gamble + O₂, UF₄ prend un comportement D-W à W (figure 1).

Le résultat se rapproche des essais in vitro réalisés par André et Métivier [1], s'appuyant sur une expérimentation animale (essais sur rats et singes par instillation et inhalation) ainsi que des essais in vitro sur cultures cellulaires dont la conclusion est l'appartenance d'UF₄ à la classe D.

Enfin les figures 2 et 3 représentent l'évolution des concentrations atmosphériques et urinaires de 1977 à 1988. Nous constatons la tendance très nette des 2 courbes à la diminution dans le temps (décroissance exponentielle), mais par contre pas de corrélation notoire entre ces 2 courbes, notamment au niveau des pics.

L'observation fréquente de 1977 à 1980 de pics urinaires importants suivis d'une décroissance rapide corrobore les résultats in vitro et in vivo classant l'UF₄ comme un élément transférable de classe D, W.

Les résultats obtenus avec le port du casque ont été satisfaisants : d'une moyenne de 7.8 µg d'uranium/g de créatinine nous sommes descendus à 0.81 µg d'uranium/g de créatinine (la méthode de dosage utilisée étant plus fine).

DISCUSSION

Cette méthodologie a été développée pour l'UF₄ qui avait déjà fait l'objet d'études précédentes.

Dans l'atelier où les prélèvements ont été faits pour l'étude présente, l'UF₄ se présentait à l'état presque pur. La concentration de poussières dans l'air de cet atelier était suffisamment basse pour ne pas rendre nécessaire le port de masques individuels.

Les concentrations mesurées aussi bien en ambiance qu'en individuel doivent être ramenées à la LDCA définie dans le décret du JO du 08/05/88. Si l'on considère que l'UF₄, suite aux essais in vitro obtenus par Ansoborlo, Chalabreysse et ceux de André, Métivier [1], est un composé à tendance D, W, la LDCA correspondante sera comprise entre 10 et 20 Bq m⁻³.

Les valeurs de concentrations obtenues dans l'atelier fluoration sont très inférieures à 10 Bq m⁻³ puisque la moyenne en ambiance sur 5 jours est de 1.2 Bq m⁻³ et de 0.7 Bq m⁻³ en individuel.

Notons que ces prélèvements individuels, qui sont les plus représentatifs de l'exposition réelle, donnent des valeurs de concentrations sensiblement plus élevées que l'APA.

D'autre part les résultats de granulométrie montrent que dans l'ensemble seulement 30 % des particules ont un diamètre aérodynamique inférieur à 5 µm et que le diamètre aérodynamique moyen est compris entre 6.4 µm et 9 µm. Une telle étude de postes menée sur 5 jours permet de caractériser de façon précise les propriétés physico-chimiques du composé manipulé et de bien connaître l'exposition du personnel.

Ainsi les mesures de concentrations, couplées aux mesures urinaires et aux caractéristiques physico-chimiques ont permis de bien cerner le problème et d'établir un mode de surveillance efficace qui s'est traduit par une très grande amélioration des conditions de travail au fil des années.

CONCLUSION

Les difficultés d'interprétation rencontrées lors d'exams de certains graphiques, l'absence de corrélation entre certaines courbes d'élimination urinaire et de concentration d'uranium dans l'air des ateliers nous ont amenés à nous poser de nouvelles questions sur les caractères physicochimiques des composés et surtout sur la période biologique effective des poussières inhalées, ce qui doit conditionner les normes de surveillance des ouvriers.

Cette méthodologie décrite précédemment dans le cas de l'UF₄ est maintenant appliquée à des concentrés miniers à propos desquels de nombreuses questions se posent.

Les concentrés miniers font l'objet de prélèvements à leur arrivée dans l'usine ; cette opération se fait dans un atelier spécialisé dans lequel le taux de concentration de poussières est assez élevé (de 0.5 à 8.6 Bq m⁻³) et nécessite le port de protection individuelle. Les produits sont des diuranates d'ammonium calcinés ou non calcinés. Selon la température de calcination, ces produits vont de l'UO₃ à l'U₃O₈.

Le problème qui se pose est la classification des composés présents sous forme de mélange (D, W, Y). Quel est leur comportement exact au niveau pulmonaire ?

Cette connaissance conditionne le type de surveillance et les normes à appliquer. Ces normes ont été modifiées récemment par le décret 88.662.

La LDCA concernant les composés Y a été considérablement abaissée, ce qui nous oblige à exercer une surveillance du personnel encore plus rigoureuse. Rappelons que la LDCA du décret de 1967 était de 5 Bq m⁻³ pour la classe Y, et qu'elle est aujourd'hui de 0,65 Bq m⁻³.

Cette 2ème étude est actuellement en cours et des tests in vivo doivent compléter les premiers résultats in vitro obtenus par Ansoborlo [3].

Cette nouvelle norme nous a fait considérer le problème du port des masques anti-poussières.

Le port d'une protection individuelle pose toujours des problèmes, son acceptabilité est plus ou moins bonne, la nécessité de ce port, même après de nombreuses explications est régulièrement remise en question. Ceci nous a conduit à abandonner les masques classiques à cartouche plus ou moins bien portés pour adopter un système de casque intégrant un système d'aspiration et de filtration de l'air ambiant (fig.4) . La mise en route de l'aspiration est automatique dès que le casque est mis, le poids de l'ensemble est léger (poids total = 750 g) et n'occasionne pas plus de gêne qu'un masque de protection classique (poids = 345 g). Ce système présente le gros avantage de ne pouvoir être mal utilisé, de plus le contrôle de son port est particulièrement aisé car visible de loin.

Les résultats obtenus avec le port de ce casque ont été très satisfaisants .

Cette nouvelle méthodologie par la connaissance précise du comportement biologique effectif des concentrés miniers à ce poste de travail devrait pouvoir nous amener à reconsidérer le problème des L.A.I quand il s'agit de mélanges de composés Y, W.

LISTE DES LEGENDES

- TABEAU I** : Mesure de concentration en uranium au poste de fluoration.
- TABEAU II** : Caractéristiques physico-chimiques de l'UF⁴ de l'usine Comurhex de Malvesi.
- TABEAU III** : Résultats des essais de solubilité in vitro suivant les classes D,W,Y de la CIPR.
- Fig. 1** : Résultats des essais de solubilité in vitro sur UF⁴.
- Fig. 2** : Evolution de la concentration atmosphérique en uranium de 1977 à 1988 dans l'atelier de fluoration.
- Fig. 3** : Evolution de la concentration urinaire en uranium de 1977 à 1988 dans l'atelier fluoration.
- Fig. 4** : Appareil de protection respiratoire à ventilation intégrée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANDRE S., METIVIER H. - Uranium tetrafluoride dissolution in rat and baboon lung. Comparison with alveolar macrophages and chemical dissolution tests - Workshop : Biological assesment of occupational exposure to actinides .Versailles .France. May 30-June 2 . 1988.
- [2] ANSOBORLO E. - Etude des caractéristiques physico-chimiques de composés uranifères sur des postes de travail - Thèse de Docteur Ingénieur, ECAM 1983.
- [3] ANSOBORLO E., CHALABREYSSE J. - Etude de l'influence de divers paramètres sur la solubilité in vitro de composés industriels ou diuranates d'ammonium calcinés. Radioprotection .1988 .23 (4).
- [4] CIPR - Commission Internationale de Protection Radiologique .Limits for intakes of radionuclides by workers publication 30. Oxford : Pergamon Press - 1979.
- [5] GAMBLE J.L. - Chemical anatomy physiology and pathology of extracellular fluid. 8th edition, Harvard university press., 1967, 4-11.
- [6] KALKWARF D.R. - Solubility classification of airborne uranium products from LWR. Fuel plants. NUREG/CR. 1428, PNL 3411, 1980.
- [7] KANAPILLY G.M., GOH C.H.T. - Some factors affecting the in vitro rates of dissolution of respirable particles of relatively low dissolution. Health physics. 1973, 25, 225-237.
- [8] KANAPILLY G.M., RAABE O.G. - Measurement of in vitro dissolution of aerosol particles for comparison to in vivo dissolution in the lower respiratory tract after inhalation. Health Physics. 1973, 24, 497-507.

DATE	PRISE D'ESSAI (Bq m ⁻³)	ECHANTILLONNAGE (Bq m ⁻³)	APA (Bq m ⁻³)	INDIVIDUEL (Bq m ⁻³)
06/06/88	0.93	0.37	0.52	1.63
07/06/88	0.84	0.85	0.20	0.1
08/06/88	3.69	1.08	0.19	0.77
09/06/88	0.68	1.13	0.15	0.62
10/06/88	0.1	2.86	0.25	0.5

COMPOSE	LIEU OU POSTE	GRANULOMETRIE ANDERSEN Diamètre aerodynamique(μm)	GRANULOMETRIE COMPTAGE MANUEL		DENSITE (g cm^{-3})	SURFACE SPECIFIQUE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	SPECTRE
			Diamètre géométrique (dg)	Diamètre aérodynamique (dae)			
UF4	Prise d'essai	dae = 6.8 μm $\sigma_g = 2.5$ 33% dae < 5 μm	dg = 2.8 μm $\sigma_g = 2.1$ 80% dg < 5 μm	dae = 6.9 μm $\sigma_g = 2.1$ 33% dae < 5 μm	d apparente = 2.8	1.6	UF4
	Echantillonnage	dae = 9 μm $\sigma_g = 2.4$ 24% dae < 5 μm	dg = 2.6 μm $\sigma_g = 2.3$ 78% dg < 5 μm	dae = 6.4 μm $\sigma_g = 2.3$ 30% dae < 5 μm	d réelle = 6		
	Individuel		dg = 3.3 μm $\sigma_g = 2.9 \mu\text{m}$ 64% dg < 5 μm	dae = 8.1 μm $\sigma_g = 2.9$			

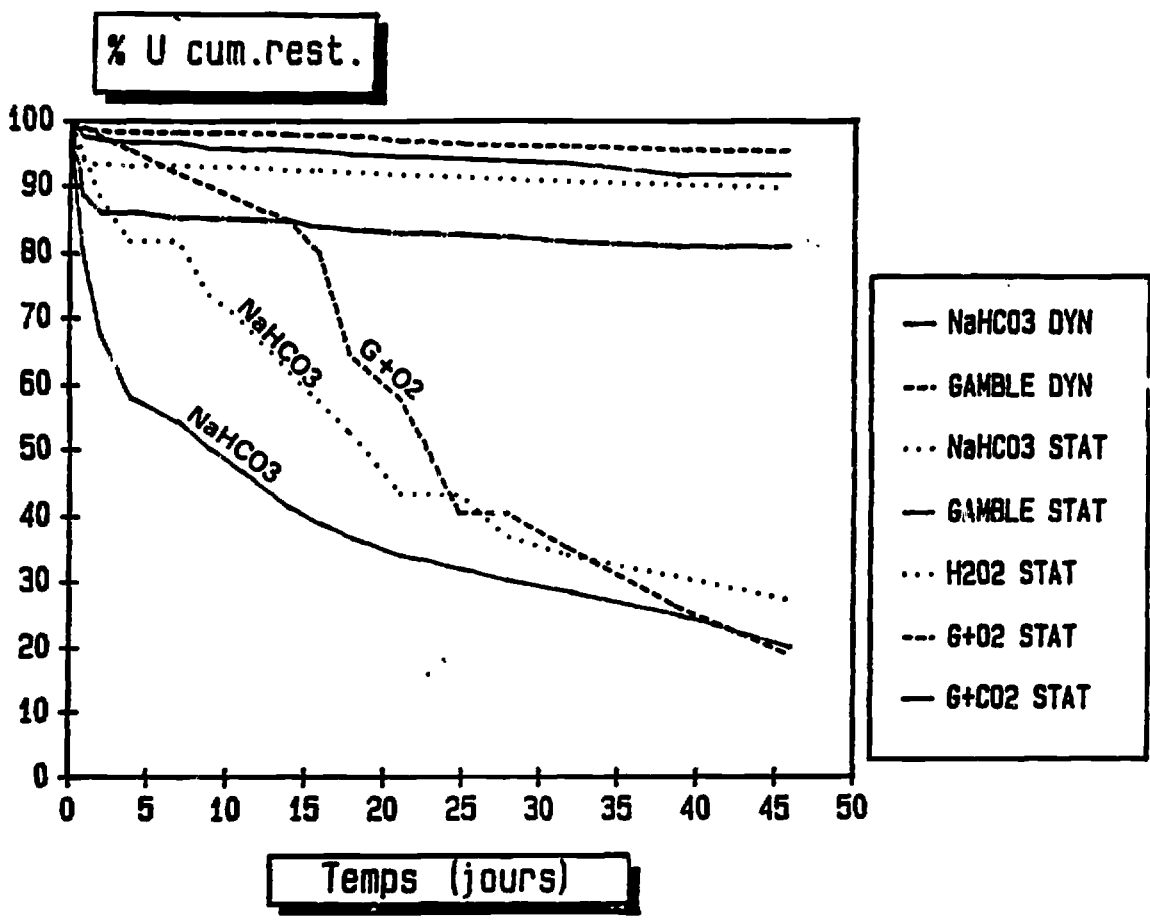
Y

CLASSES CIPR	DYNAMIQUE				STATIQUE							
	NaHCO3		Gamble		NaHCO3		Gamble		G + O2		G + H2O2	
	Ai (%)	Ti(jours)	Ai (%)	Ti(jours)	Ai (%)	Ti(jours)	Ai (%)	Ti(jours)	Ai (%)	Ti(jours)	Ai (%)	Ti(jours)
D	38.4	0.9										
W	61.6	27			100	20			100	26		
Y			100	538			100	285			100	400

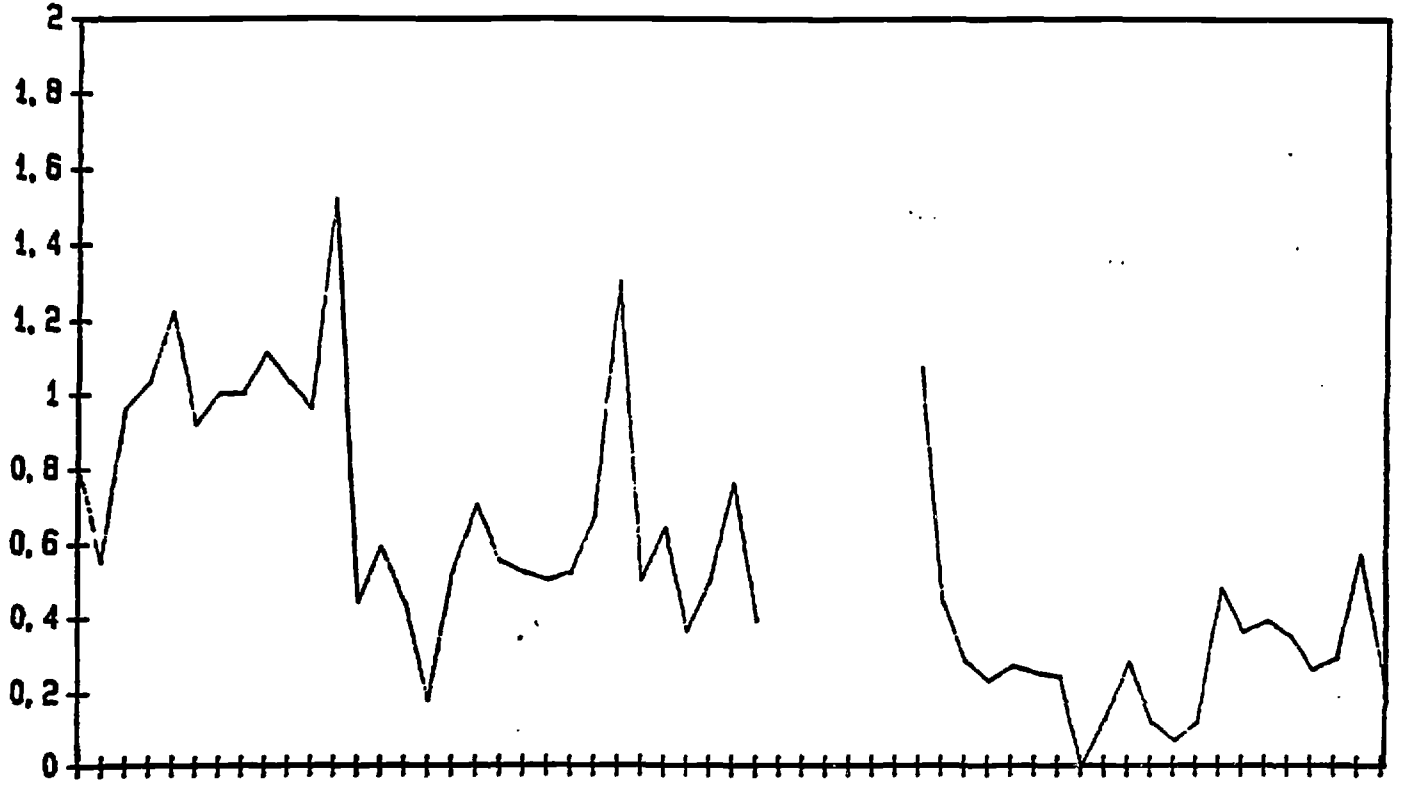
$$(*) \quad \% U \text{ cumulé non dissout} = \sum_{i=1}^n A_i \exp(-0.693 t/T_i)$$

A_i = % initial du composé i

T_i = temps de demi-dissolution du composé i



Bq/m3

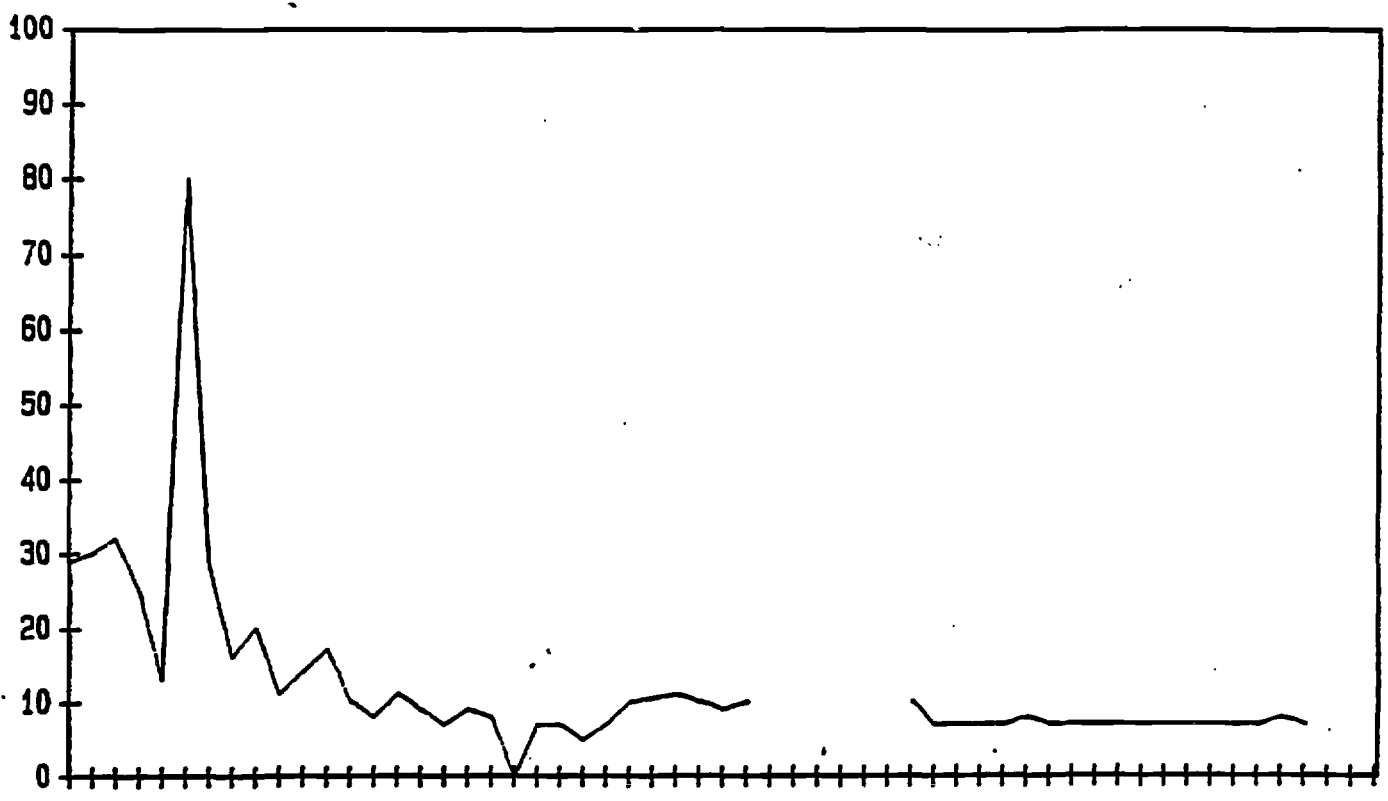


JFMAMJJASONDJFMAMJJASONDJFMAMJJASONDJFMAMJJAS

Date

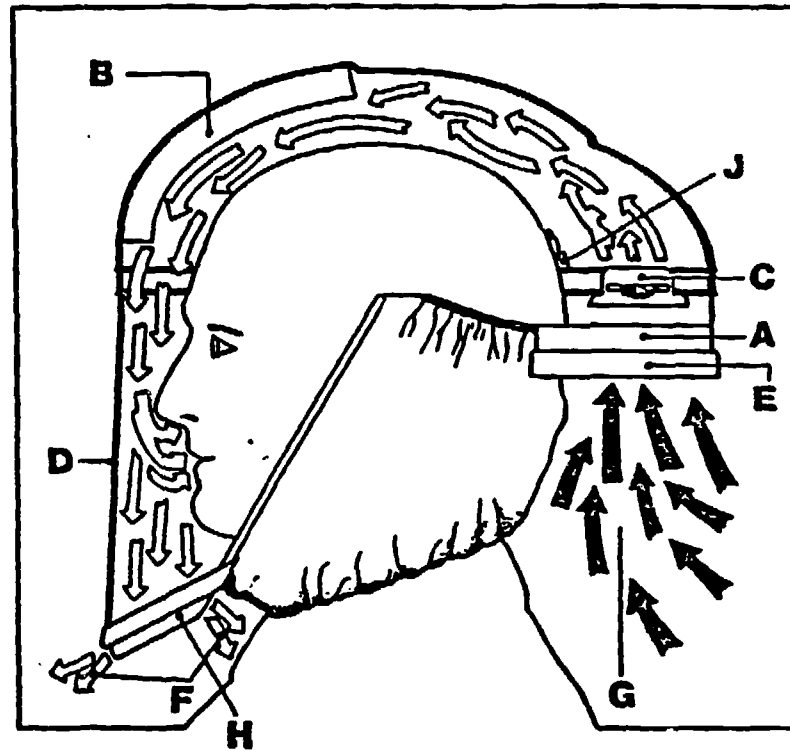
15

$\mu\text{g U/g créat.}$



JFMAMJJASONDJFMAMJJASONDJFMAMJJASONDJFMAMJJAS

Date



- A - Filtre principal
- B - Batterie
- C - Ensemble moteur et ventilateur
- D - Ensemble visière et col
- E - Préfiltre
- F - Sortie d'air
- G - Entrée d'air vicié
- H - Valve
- J - Interrupteur