Résonance paramagnétique électronique des fibres textiles (coton et polypropylène): application à la dosimétrie d'un accident d'irradiation gamma *

V. KAMENOPOULOU **, B. CATOIRE***, J. BARTHE**

RÉSUMÉ

Afin de développer une méthode d'évaluation de la dose reçue par un agent lors d'une irradiation accidentelle, nous avons étudié les propriétés dosimétriques des tissus de coton et de polypropylène. Le procédé de lecture utilisé est la *résonance paramagnétique électronique* (RPE). La relation entre l'intensité du signal RPE et la dose reçue est linéaire entre 1 et 10^5 Gy. Nous avons mis au point un procédé de préparation de l'échantillon afin de diminuer le bruit de fond inhérent à la matière, améliorer le seuil de détection, stabiliser le signal au cours du temps et éliminer l'effet de l'anisotropie spectrale due à l'inhomogénéité des fibres textiles. Le rôle de l'atmosphère régnante et de l'humidité a été étudié.

ABSTRACT

The dosimetric properties of cotton and polypropylene fabrics have been studied in order to develop a method for determining the dose received in the case of an accidental gamma irradiation. Electron paramagnetic resonance (EPR) read-out techniques were used. A linear relation was shown to exist between 1 and 10^5 Gy. A method has been developed for preparing samples so as to reduce background noise not due to irradiation, to lower the detection threshold, to obtain a time stability and to eliminate spectral anisotropy effects due to textile fibers inhomogeneities. The effects of the surrounding environment and humidity were studied.

* Contrat d'étude des Communautés européennes B 160020 F.

** Commissariat à l'énergie atomique, IPSN, Département de protection technique, Service d'instrumentation et de dosimétrie en radioprotection (SIDR), BP n° 6, 92265 Fontenay-aux-Roses Cedex.

*** Institut textile de France (ITF), avenue Guy-de-Collonque, BP n° 60, Eculy Cedex.

INTRODUCTION

L'examen des principaux cas d'irradiation gamma survenus dans le monde montre que les individus irradiés ne sont pas, pour une grande partie, des agents du secteur nucléaire mais des personnes du public ayant trouvé et emporté des sources perdues, ou des agents d'entreprises non affectés aux travaux sous rayonnement les utilisant comme moyen d'analyse (cristallographie, gammagraphie,...) [20]. La connaissance rapide de la dose reçue par l'accidenté et de sa distribution sur l'ensemble du corps est extrêmement précieuse pour les médecins qui auront à décider des traitements les mieux adaptés.

Jusqu'à présent, l'estimation de la dose a été faite au coup par coup, par analyse chromosomique, lors de la reconstitution de l'accident et, plus généralement, grâce à une dosimétrie faite à l'aide de matériaux ou d'objets se trouvant sur la personne irradiée. Citons comme exemples les rubis des montres [16], les ongles, les cheveux [17], les os [22] et surtout l'émail des dents [1, 11, 12]. Toutefois la plupart de ces matériaux possèdent un seuil de détection élevé, bien supérieur au gray et certains nécessitent, de plus, un recuit thermique avant irradiation, afin que la sensibilité soit suffisante et constante, en particulier lors des mesures effectuées par thermoluminescence (TL).

Afin de répondre à ce besoin de façon plus systématique et opérationnelle, le SIDR, en collaboration avec l'ITF, a choisi comme matériau dosimétrique le tissu textile qui est à la base des vêtements.

Toutefois, les travaux déjà entrepris montrent que le problème se complique grandement par le fait que chaque tissu textile évolue en permanence suivant la mode, c'est-à-dire en fonction de la composition textile, des azurants et des colorants, pour ne citer que les composantes les plus importantes. Parmi une vingtaine de fibres textiles étudiées, tant naturelles que synthétiques, seules deux, le coton et les fibres de polypropylène présentent des propriétés permettant leur emploi comme matériau dosimétrique [14, 15]. Il faut préciser que l'effet de la lumière ambiante, solaire ou artificielle, n'a pu être correctement étudié en particulier pour les tissus teints.

Après avoir eu quelques déboires lors de mesures dosimétriques effectuées par TL ou par émission exoélectronique [4, 5], notre choix s'est porté sur la résonance paramagnétique électronique (RPE).

MATÉRIAUX TEXTILES

Les deux matériaux textiles de base utilisés dans cette étude sont le coton azuré et blanchi (dont on fait les blouses de laboratoire) et le polypropylène (PP) produit par Imperial chemical industries (ICI). Le constituant principal de la fibre de coton est la cellulose [7], produit par la condensation de molécules de glucose β ; les fibres PP, utilisées ici, sont constituées en majorité de polypropylène isotactique cristallin.

MÉTHODE DE LECTURE (RPE)

L'effet prépondérant de l'action du rayonnement ionisant sur les polymères organiques est la création de radicaux libres dont la densité massique est, dans une certaine gamme, proportionnelle à la dose reçue. Un moyen de choix pour mesurer leur densité au sein de la matière est la résonance paramagnétique électronique.

La spectroscopie par RPE permet l'identification, la quantification et la localisation des corps paramagnétiques dans la matière. Ces derniers sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs électrons non appariés.

Le principe de la RPE est fondé, d'un point de vue quantique, sur l'existence de deux orientations opposées du spin électronique. En l'absence de champ magnétique, l'électron libre possède l'une ou l'autre des orientations; les deux états sont isoénergétiques ou dégénérés. En présence d'un champ magnétique externe la dégénérescence est levée; l'état correspondant à l'orientation parallèle du spin avec le champ magnétique est plus stable que celui correspondant à l'orientation antiparallèle. La transition entre ces deux états est créée par un champ électromagnétique hyperfréquence ν appliqué perpendiculairement au champ magnétique H . La condition de résonance est remplie lorsque l'énergie des microondes est égale à la différence énergétique entre les états électroniques c'est-à-dire $g_e M_e H$, où g_e est le facteur de LANDE et M_e le magnéton de Bohr. L'absorption ou l'émission énergétique traduit la différence de population entre les deux états, dont le rapport à l'équilibre thermique est déterminé par la distribution de Boltzman. La courbe d'absorption correspond à l'évolution dans un champ magnétique croissant, de l'intensité de l'énergie absorbée à une fréquence donnée. L'expression "spectre RPE" correspond à la dérivée en fonction du champ magnétique de cette courbe d'absorption.

Un tel spectre est caractérisé par divers paramètres tels que la forme, la largeur, l'intensité, la valeur du facteur de LANDE et la constante de structure hyperfine. Dans certaines conditions dépendant de la nature de l'échantillon, l'intensité du spectre, proportionnelle au nombre de radicaux résonnants, est également proportionnelle à l'énergie absorbée, donc à la dose. La proportionnalité entre l'amplitude de la raie spectrale et la dose absorbée n'est pas toujours conservée, en particulier lorsqu'il y a modification de la forme du spectre.

Supposons que plusieurs radicaux coexistent dans la structure du matériau utilisé et qu'un processus de conversion entre radicaux créés par le rayonnement ait lieu en particulier avec l'accroissement de la dose; dans une telle configuration qui apparaît avec le spectre du coton on constate:

- l'existence d'une composante intrinsèque du coton non-irradié,
- l'accroissement de la résonance lorsque la dose augmente,
- au-delà d'une certaine dose (≈ 25 Gy), deux raies latérales sont visibles (fig. 1).

Dans un tel cas on suppose que les radicaux créés voient, par suite de réajustements énergétiques, leur fréquence de résonance modifiée. Dans ces conditions, le paramètre proportionnel à la dose n'est plus lié à une

Fig. 1. — Spectres RPE du coton.

seule variété de radicaux mais à leur ensemble. Il faut donc corrélérer la dose, non plus à un paramètre fonction d'une seule population radicalaire, mais à un paramètre intégral tenant compte de l'ensemble des populations.

L'appareillage utilisé pour cette étude est un spectromètre Bruker (modèle ER 200), qui fonctionne sur la bande X(9-10 GHz). Afin d'éliminer le problème de l'anisotropie spectrale due à l'inhomogénéité des fibres textiles, nous avons associé au spectromètre un système permettant d'effectuer la rotation des échantillons dans la cavité pendant l'enregistrement des spectres. Ce dispositif, piloté par un ordinateur, permet simultanément l'acquisition et le stockage automatique des spectres.

BRUIT DE FOND

Les tissus non irradiés présentent une faible signal RPE appelé "bruit de fond", dont l'origine est due aux radicaux stables préexistants dans les fibres et/ou créés par les différents traitements chimiques qu'elles subissent tout au long de leur fabrication. Le spectre du bruit de fond se compose d'une ligne de base et d'un ou plusieurs pics de résonance. Sa forme et son amplitude dépendent du type de tissu, de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique, du taux d'humidité. La précision du calcul de la dose sera fonction de la précision obtenue sur le signal et sur le bruit de fond; elle sera d'autant moins bonne que le bruit de fond sera plus grand et entaché d'erreur. En conséquence, il faudra l'éliminer ou utiliser un procédé particulier de lecture qui permettra de le déterminer après l'irradiation.

L'utilisation d'un échantillon tournant et de pastilles comprimées résout partiellement le problème de l'anisotropie des fibres textiles. L'humidité est éliminée par déshydratation des échantillons sous vide.

La présence, dans le coton, d'impuretés telles que des substances minérales influence principalement l'allure de la ligne de base. Pour les éliminer et obtenir ainsi une ligne de base horizontale et régulière, nous utilisons un traitement préalable du textile par trempage dans une solution aqueuse d'EDTA. L'EDTA (acide éthylènediaminotétracétique) de formule condensée $C_6H_{16}N_2O_8$ est un complexe couramment utilisé pour éliminer les sels minéraux existant dans les tissus textiles [3]. La ligne de base d'un spectre RPE de coton traité avec l'EDTA est sensiblement horizontale par rapport à celle du coton non traité. La radiosensibilité de l'échantillon traité est augmentée. L'hypothèse couramment admise est que les impuretés provoquent un transfert partiel de l'énergie absorbée par les polymères vers les molécules d'additif non paramagnétique par interaction avec les radicaux: $R + A \rightarrow RA$ ou par transfert de l'atome d'hydrogène: $R + AH \rightarrow RH + A$.

Au cours de la fabrication industrielle du PP, différents stabilisants sont incorporés dans les fibres afin d'améliorer leur comportement au vieillissement. Certains d'entre eux fréquemment utilisés produisent, après oxydation, des radicaux nitroxydes, dont le spectre caractéristique se superpose à celui des radicaux peroxydes, masquant ainsi l'évolution de ce dernier avec l'irradiation. L'extraction des stabilisants et des encimages* est effectuée par un traitement au dichlorométhane. Le signal RPE propre à l'irradiation (après soustraction du bruit de fond) augmente d'environ 50 % après ce traitement; cela s'explique de la même façon que pour l'EDTA. Les fibres de PP contiennent également différents résidus catalytiques, identifiés par la présence, dans leur spectre RPE, de leur raie caractéristique.

DÉGRADATION DE LA CELLULOSE PAR LE RAYONNEMENT GAMMA

Le rayonnement ionisant, pénétrant dans la masse de la cellulose, provoque l'ionisation et la formation d'un nuage électronique autour de la molécule cellulosique. La production des électrons secondaires continue jusqu'à l'absorption totale de leur énergie; à ce stade, il y a transfert intramoléculaire et localisation de l'énergie absorbée. Chaque atome de carbone est ionisé soit directement soit par transfert d'énergie en provenance d'un groupe d'atomes de son entourage. Il s'ensuit une dépolymérisation partielle des chaînes moléculaires et une destruction de l'unité fondamentale de la cellulose [2].

* Substances chimiques utilisées dans l'industrie textile pour rendre les fibres lisses.

Cela se traduit par divers effets macroscopiques et en particulier :

- apparition de craquelures à la surface des fibres cellulosiques [8],
- diminution de la résistance à la traction [8, 21],
- diminution de la viscosité et du degré de polymérisation [8, 10],
- augmentation de la solubilité dans l'eau et les solutions alcalines [2],
- changement de la couleur par création de centres colorés [21],
- modification du taux d'humidité [6, 21],
- création de gaz (CO , CO_2 , H_2 , O_2) [2].

Le rendement radiochimique, la nature, la structure et les propriétés physiques et chimiques des radicaux libres dépendent d'un ensemble de paramètres d'influence dont les plus significatifs sont les suivants [18] :

- cristallinité et système de cristallisation,
- impuretés et additifs chimiques,
- structure des macromolécules de base,
- température,
- dose absorbée.

L'irradiation de la cellulose effectuée à la température ambiante entraîne la création du radical prépondérant correspondant à la formule suivante [18, 19] :

DÉGRADATION DU PP PAR LE RAYONNEMENT GAMMA

Les radicaux formés dans le PP par le rayonnement gamma ainsi que la forme des spectres RPE correspondants dépendent de la température pendant l'irradiation mais aussi pendant la lecture. Cette influence de la température pendant la lecture est attribuée à la réduction de l'oscillation des hydrogènes du groupe méthyl en position bêta [13, 18, 19].

La présence d'oxygène pendant l'irradiation entraîne la formation ainsi que la transformation de nombreux radicaux. Les radicaux dominants sont

de type peroxyde: leur spectre RPE se présente sous la forme d'un "singulet" asymétrique (fig. 2). Ces radicaux sont plus réactifs vis-à-vis de l'hydrogène que les radicaux carbonés [9, 18]. L'oxydation se traduit donc par une cinétique de réactions en chaîne telle que:

Fig. 2. — Spectres RPE du polypropylène ICI.

Les gaz détectés après irradiation sont essentiellement: H_2 , CH_4 , quelques traces d'hydrocarbures lourds et de petites quantités de CO , CO_2 [9]. Plusieurs mesures effectuées par diffraction X de la cristallinité du PP irradié entre 0 et 300 Gy n'ont montré aucune variation après l'irradiation.

RELATION DOSE-SIGNAL

La relation entre la dose et le signal évolue de façon linéaire entre quelques grays, valeur en-dessous de laquelle le bruit de fond est prépondérant, et la saturation qui apparaît vers 10^5 Gy.

Par suite de la présence du bruit de fond et du faible nombre de radicaux créés par l'irradiation aux faibles doses, l'évolution du signal n'est pas linéaire avec la dose. Toutefois, en retranchant le bruit de fond du signal de mesure, on obtient un écart maximal à la linéarité d'environ 10 % au-delà de 1 Gy. Cette limitation est due, pour une grande part, à l'incertitude sur la mesure du bruit de fond par suite de l'inhomogénéité et de l'anisotropie des fibres textiles.

Aux fortes doses, on observe une saturation suivie d'une diminution du signal de résonance; à ce stade, l'irradiation détruit autant de radicaux qu'elle en crée.

Entre 1 et 10^4 Gy, la relation entre le signal RPE et la dose est:

$$S = kD + S_0$$

où

S est le signal correspondant à la dose D

S_0 le bruit de fond correspondant à la prédose D_0 : $S_0 = kD_0$.

k caractérise la radiosensibilité du tissu. C'est un paramètre propre à la nature du textile utilisé; il est proportionnel à la masse de l'échantillon, compte tenu de l'inhomogénéité des lignes de champ à l'intérieur de la cavité.

Les figures 3 et 4 présentent la relation entre le signal et la dose pour le coton et le PP-ICI.

Fig. 3. — Relation entre l'intensité du signal RPE et la dose reçue avant (●) et après (○) soustraction du bruit de fond, pour le tissu de coton.

Fig. 4. — Relation entre l'intensité du signal RPE et la dose reçue, après soustraction du bruit de fond, pour les fibres de polypropylène ICI.

EFFACEMENT DU SIGNAL AVEC LE TEMPS (FADING)

Les textiles irradiés présentent toujours une décroissance lente et progressive du signal RPE au cours du temps ou "fading". Selon la cinétique de décroissance qu'il présente, lente, rapide, avec palier, le "fading" conduira à une erreur d'estimation négligeable ou rédhibitoire, en particulier lorsque le délai entre l'accident d'irradiation et la mesure est inconnu.

La figure 5 (coordonnées semi-logarithmiques) montre l'évolution de l'intensité des signaux RPE en fonction du temps pour quatre échantillons de coton, irradiés respectivement à 5, 10, 50 et 100 Gy. Ces résultats font apparaître, sur les échantillons les plus irradiés, des vitesses de recombinaison bien supérieures à celles des échantillons moins irradiés. Il existe deux composantes dans le "fading": un déclin rapide pour les 6 premières heures, suivi d'un déclin plus lent par la suite. Une analyse plus fine, supposant une vitesse de réaction constante pour chaque dose, montre que la cinétique du déclin croît avec la dose dans la première partie du "fading", et est sensiblement indépendante dans la deuxième partie. Ceci suggère l'existence de deux réactions radicalaires concurrentes simultanées.

Fig. 5. — Effacement du signal du coton (coordonnées semi-logarithmiques):
(a): 100 Gy; (b): 50 Gy; (c): 10 Gy; (d): 5 Gy.

Pour réduire l'influence du fading on peut soit conserver le tissu irradié à la température de l'azote liquide, soit le traiter préalablement à son emploi.

Les traitements chimiques consistent à fixer l'électron célibataire sur un carbone de structure, à l'aide de produits appelés "piège à spin". L'un des plus efficaces est le N-terbutyl- α -phenylnitrone (PBN), dont l'inclusion dans la structure du PP est effectuée au moyen d'une solution de CH_2Cl_2 . Le PP traité avec le PBN présente, immédiatement après l'irradiation, un signal plus faible que celui du PP non traité, mais un fading considérablement réduit et sensiblement inexistant 10 heures après l'irradiation.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE SIGNAL RPE DES TISSUS IRRADIÉS

En général, l'évolution du signal RPE décroît avec le temps de façon d'autant plus lente que la température est plus faible; à la température de l'azote liquide, le signal RPE n'évolue plus. Sa décroissance s'accélère avec l'élévation de la température par accroissement de la mobilité des macroradicaux qui favorise leur probabilité de recombinaison. Au-delà d'une certaine température, la chaleur produit de nouveaux radicaux entraînant ainsi une stabilisation poursuivie par un accroissement du signal RPE.

Les comportements du coton et du PP sont différents à cet égard. Dans le cas du coton, on observe une décroissance modérée du signal avec la température, suivie au-delà de 122° C d'une croissance continue jusqu'à sa consommation. A l'inverse, le PP accuse une forte décroissance du signal avec l'élévation de la température jusqu'à obtenir un signal quasiment nul à 90° C.

Cette propriété est très intéressante car, dans certaines conditions, on peut ainsi retrouver, et ceci a été confirmé, le bruit de fond initial du tissu avant irradiation. La connaissance précise du bruit de fond du tissu permet alors une estimation correcte de la dose déposée [14]. Au-delà de 90° C, on observe un accroissement de l'amplitude de la raie de résonance avec une diminution de sa largeur. Nous avons également vérifié que le cycle "irradiation-chauffage" donne des résultats identiques.

INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ ET DE LA NATURE DE L'ATMOSPHÈRE AMBIANTE

La présence d'eau joue un rôle multiple. En premier lieu, elle empêche les chaînes macromoléculaires de s'approcher suffisamment, diminuant ainsi la contribution intermoléculaire de l'interaction dipôle-dipôle. En deuxième lieu [19], elle diminue le nombre de radicaux libres créés pendant l'irradiation, soit en empêchant leur formation, soit en les détruisant. En dernier lieu, sa présence, dans la cavité de résonance du spectromètre RPE, crée une très forte absorption des microondes pouvant entraîner un déséquilibre du pont interdisant toute mesure. Il faut donc éliminer l'eau des fibres textiles.

Deux techniques sont utilisées: 1. élimination de l'eau par passage sous vide et passage sous gaz neutre (N₂, Ar) ou 2. en chauffant l'échantillon à 40° C pendant 2 h. L'emploi de cette deuxième technique nécessite une bonne connaissance de la cinétique thermique du matériau textile.

La nature de l'atmosphère (O₂, N₂, Ar, air) régnant lors de l'irradiation ou de la mesure ne joue pratiquement aucun rôle sur l'intensité et la forme du signal et ne modifie ni la radiosensibilité, ni la linéarité en fonction de la dose.

La méthode dosimétrique que l'on peut concevoir à partir des résultats obtenus [14] ne pourra être efficacement utilisée que si les exigences suivantes sont satisfaites, à savoir:

- nature du tissu (exclusivement coton ou polypropylène),
- connaissance du délai entre l'irradiation et la mesure ou conservation à l'azote liquide du tissu irradié.
- irradiation à température ambiante.

Dans le meilleur des cas, on peut estimer une erreur d'environ $\pm 10\%$.

CONCLUSION

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette recherche sont exclusivement des études et des mesures de laboratoire, réalisées dans des conditions de référence bien établies et reproductibles (temps, température, humidité...). En fait, dans le cas d'un accident réel, ces conditions sont généralement mal connues, parfois inconnues; on est donc amené à majorer les erreurs afférentes à chacune d'elles, accroissant ainsi l'incertitude sur la mesure finale.

Il est également à noter que certaines études ont porté sur le comportement de tissus textiles ayant subi des traitements appropriés antérieurs à l'irradiation: ce cas est à exclure en pratique car il ne peut être question, tout particulièrement en cas d'accident, de traiter l'ensemble des vêtements par l'EDTA pour améliorer la ligne de base ou par le PBN pour réduire l'effacement du signal au cours du temps. De plus, la tenue au lavage des tissus ainsi traité n'est pas certaine.

Toutefois, compte tenu du nombre très restreint de méthodes rapides d'évaluation de la dose et également de la distribution des doses à la surface du corps, la résonance paramagnétique électronique des tissus textiles constitue une méthode dosimétrique supplémentaire à ne pas négliger.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ALDRICH J.E., PASS B. Dental enamel as an *in vivo* radiation dosimeter: separation of the diagnostic X-ray dose from the dose due to natural sources. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1986, 17 (1/4) 175-180.
- [2] ARTHUR J.C., BLOUIN, FL. A. Radiation induced graft polymers of cellulose. In: *Proceedings of the international symposium on radiation induced polymerisation and graft copolymerization*, Columbus, Nov. 29-30, 1962. TID-7643, 319-334.
- [3] ATALLA R.H., NAGEL S.C. Laser induced fluorescence in cellulose. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1972, 19, 1049-1050.
- [4] BARTHE J., LACCONI P., LAPRAZ D., PETEL M., PORTAL G., KELLER P. Electron emission from cotton fibers, *Radiat. Prot. Dosim.*, 1983, 4 (3/4) 151-153.
- [5] BARTHE J., LACCONI P., LAPRAZ D., PETEL M., KELLER P., PORTAL G. Use of cotton in accident dosimetry. 7th International conference on solid state dosimetry, Ottawa, Canada, Sept. 27-30, 1983. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1984, 6 (1/4), 125-128.
- [6] BLOUIN F.A., ARTHUR J.C. Jr. The effects of γ -irradiation on cotton. Part I: Some of the properties of purified cotton irradiated in oxygen and nitrogen atmospheres. *Text. Res. J.*, 1958, 28, 198-206.
- [7] CHAMPETIER G. *Dérivés cellulosiques*. Paris: Dunod, 1954.
- [8] DELIDES D.G., PANAGIOTALIDES C.Z., LEGA-PANAGIOTALIDES O.C. The degradation of cotton by ionizing radiation. *Text. Res. J.*, 1981, 51, 311-317.
- [9] DOLE M. *The radiation chemistry of macromolecules*. Londres: Academic Press, vol. 2, 1973.

- [10] DZIEDZIELA W.M., ROSIAK J. Some aspects of radiation induced transformations of cellulose. *Cellulose Chem. Technol.*, 1977, 11, 261-268.
- [11] IKEYA M., MIYAJIMA J., OKAJIMA S. ESR dosimetry for atomic bomb survivors using shell buttons and tooth enamel. *Jpn J. Appl. Phys.*, 1984, 23 (9) L697-L699.
- [12] IKEYA M., MIKI T., KAI A., HOSHI M. ESR dosimetry of a bomb radiation using tooth enamel and granite rocks. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1986, 17 (1/4) 181-184.
- [13] IWASAKI M., ICHIKAWA T., TORIYAMA K. ESR of trapped free radicals and the photoinduced radical conversion in γ -irradiated isotactic polypropylene. *Polym. Letters*, 1967, 5, 423-428.
- [14] KAMENOPOULOU V. Propriétés dosimétriques des fibres textiles: application à la dosimétrie par résonance paramagnétique électronique d'un accident d'irradiation gamma. Thèse de l'Université Paul-Sabatier, n° 164, Toulouse (1987).
- [15] KAMENOPOULOU V., BARTHE J., HICKMAN C., PORTAL G. Accidental γ -irradiation dosimetry using clothing. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1986, 17 (1/4) 185-188.
- [16] MAJBORN B. Studies of the dosimetric properties of match jewels. *Radiat. Prot. Dosim.*, 1983, 16 (1-4) 129-132.
- [17] NAKAJIMA T. The use of organic substances as emergency doseimeters. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 1982, 33, 1077-1084.
- [18] PSHEZHETSKII S.V. EPR of free radicals in radiation chemistry. New York: J. Wiley, 1974.
- [19] RANBY B., RABEK J.F. ESR spectroscopy in polymer research. Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
- [20] DE OLIVEIRA A.R. Un répertoire des accidents radiologiques 1945-1985. *Radio-protection*, 1987, 22 (2) 89-135.
- [21] SANDILA D.M., SHAMIM M. Effect of γ -rays irradiation of cotton fiber and yarn. *Pakistan J. Sci. Ind. Res.*, 1972, 15 (1/2) 127-129.
- [22] STACHOWICZ W., MICHALIK J., DZIEDZIC-GOCLAWSKA A., OSTROWSKI R. Evaluation of absorbed dose of γ and X-ray radiation using bone tissue as a dose-meter. *Nukleonika*, 1974, 19, 845-850.